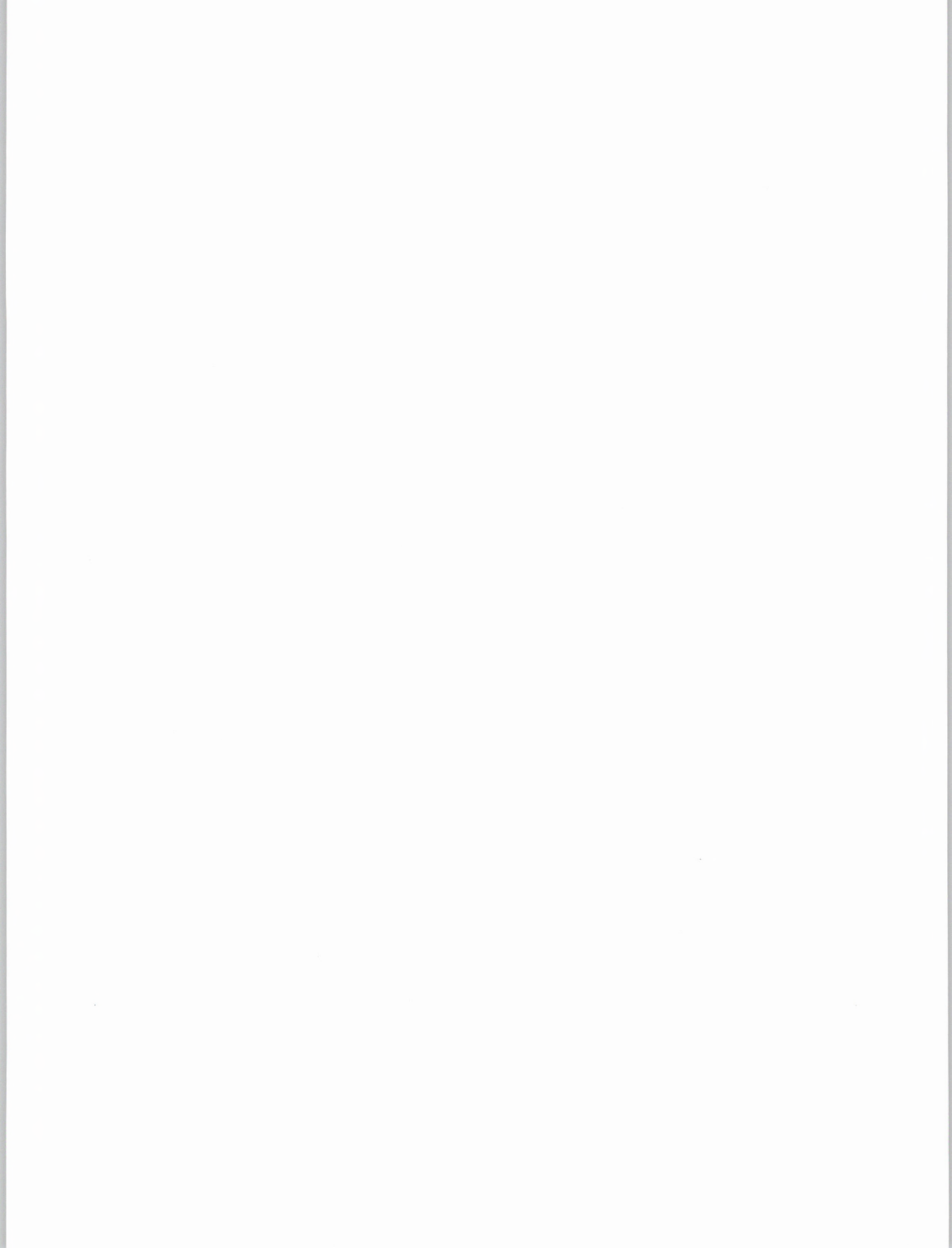


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 17(4) 229-320 (1975)
ISSN 0035-0419



REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva.
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
JORGE C. G. CALADO
RENATO DA SILVA LEAL
J. SIMÕES REDINHA
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
CÉSAR A. N. VIANA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração
Gravuras, composição e impressão
Capa

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 57 20 96)
Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00

REVISTA PORTUGUESA DE QUIMICA

Publicada em 1954
Volume 16, Número 1
Lisboa, Portugal

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

índice

J. C. CONTE	229 ORGANIC SYSTEMS WITH FLUORESCENCE QUANTUM YIELD DEPENDENT ON EXCITATION WAVELENGTH
HUGH D. BURROWS	242 DO REACTIONS OF HYDROXYL RADICALS WITH METAL ION GO VIA OUTER SPHERE ELECTRON-TRANSFER
J. LOPES DA SILVA	247 ESTUDO COMPARATIVO DE EFEITOS PRODUZIDOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E POR RADIAÇÃO IONIZANTE EM SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS AROMÁTICAS
S. J. FORMOSINHO	268 REACTIVIDADE QUÍMICA
MARCEL DE BOTTON	283 PRÉPARATION DU MÉTHYLAMINO-3 ISOCAMPHANE
M. T. RIBEIRO NARCISO	288 VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES IÓNICAS DE COMPLEXOS
TERENCE J. KEMP	293 ELECTRON SPIN RESONANCE STUDIES OF REACTIVE INTERMEDIATES IN THE REDUCTION OF ORGANIC MOLECULES BY METAL-AMMONIA SOLUTIONS
HELENA M. ANDRADE MARTINS M. REGINA SALES GRADE	304 ESTUDO CONDUTIMÉTRICO DE SOLUÇÕES DE TETRAFENILBORATO DE SÓDIO EM ACETATO DE ISOAMILO
M. LUSA BARREIRA	308 MEDIDAS DA RADIOACTIVIDADE ATMOSFÉRICA NATURAL

Faint, illegible text covering the majority of the page, likely bleed-through from the reverse side of the document.



ORGANIC SYSTEMS WITH FLUORESCENCE QUANTUM YIELD DEPENDENT ON EXCITATION WAVELENGTH

Reported results on organic systems whose fluorescence quantum yield depends on the wavelength used for excitation are compared and discussed. A model involving higher excited states of excimers is presented. It is shown that under some definite conditions the model predicts an independence of the shape of the emission spectrum of the excitation wavelength. A more general model, involving a «dissociative state» is also presented and its relation with the excimer model is discussed.

1 — INTRODUCTION

Since the ground state S_0 of aromatic molecules is a singlet state, excitation of an aromatic fluorescent molecule with ultraviolet radiation leads to a higher excited singlet state S_n . It has generally been assumed that with the exception of azulene and derivatives [1, 2] the molecules return to the first excited singlet state S_1 through a rapid, radiationless, internal conversion [3]. Although recent work has shown that in some cases a radiative emission from higher excited states can be detected [4, 5] the quantum yield of this emission is so low that radiationless deactivation must still be considered the main process through which the energy is dissipated. From the first excited singlet state the molecules return to the ground state either through a radiative $S_1 \rightarrow S_0$ emission (fluorescence) or through a radiationless deactivation process, namely a direct $S_1 \rightarrow S_0$ transition or intersystem crossing to the triplet manifold followed by $T_1 \rightarrow S_0$ radiationless transition (the radiative $T_1 \rightarrow S_0$ transition is not usually observed for organic molecules at room temperature).

If the efficiency of the internal conversion $S_n \rightarrow S_1$ is unity the fluorescence quantum yield should be independent of the wavelength of the radiation used for excitation (Vavilov's law [6]). This has been experimentally verified in most cases [7] although some early papers had reported on a few exceptions. Hochstrasser described some cases for which the fluorescence yield obtained upon excitation to the second excited state was lower than that observed where the molecules were excited to S_1 [8]. The effect was attributed either to photodecomposition or to the enhancement of intramolecular energy transfer process competing with internal conversion between singlet states. For the case of dibromo anthracene the conclusion was that the fall-off on fluorescence yield was not caused by significant changes in the rate of internal conversion [9]. FERGUSON [10] also reported on some deviations to Vavilov's law, invoking as possible explanations that some other processes (e. g. predissociation and intersystem crossing) could compete with the internal conversion, even when this process was very efficient. As a matter of fact, the occurrence of $S_n \rightarrow T_n$ intersystem crossing followed by $T_n \rightarrow T_1$ internal conversion should increase the

ratio of the phosphorescence to fluorescence quantum yields. Such a variation has been reported for eosin by PARKER and HATCHARD [11] and also for chrysene and hexahelicene [12].

BRAUN, KATO and LIPSKY presented a detailed study [13, 14] of the variation of the quantum yield with excitation wavelength for benzene, toluene, p-xylene and mesitylene. The quantum yield was found to be lower in the region of high molar extinction coefficient, the wavelength interval studied covering excitation into the first three excited singlet states. Dissociation, internal conversion to the ground state and intersystem crossing were considered as possible explanations, although measurements of the benzene sensitized phosphorescence seemed to indicate that if there was intersystem crossing from higher excited states the triplets so produced did not efficiently internally convert to the lowest triplet state. The findings of Lipsky and co-workers were later confirmed and extended to naphthalene and some of its derivatives [15-17].

In what follows, the « β -effect» will be defined as the relative loss in intensity when the excitation leads the molecules to higher excited singlet states, the value of β representing the quantum yield of fluorescence relative to the yield observed upon excitation into the first excited singlet state S_1 .

The results that were found for benzene and naphthalene derivatives either in pure liquid form or in solution can be summarized as follows:

- a) In all cases the shape of the excitation spectrum is related to the absorption spectrum, β increasing when the molar extinction coefficient decreases. However, for two different wavelengths corresponding to the same extinction coefficient (but in different excited states), the values of β are different.
- b) An interesting result, not observed with the other systems referred before for which variations of the quantum yield with excitation wavelength had been found, is that for high energies, corresponding to excitation into S_3 , the value of β increases, matching the decrease in the molar extinction coefficient.
- c) For pure liquids the magnitude of the β -effect seems to depend on molecular size. The effect

is greater in benzene than in naphthalene and decreases with methyl substitution.

- d) For the same wavelength of excitation and for outgassed solutions, β increases when the fluorescent material is diluted in a non-absorbing solvent such as cyclohexane. In the case of benzene, however, β decreases with dilution. For dilute solutions ($\sim 0.1 \text{ mole.l}^{-1}$) the limiting value is unity for naphthalene and derivatives but seems to be less than unity for the alkylbenzenes (for very dilute solutions the results are not very reliable due to geometrical effects).
- e) For the same wavelength of excitation and for a given fluorescent molecule β is generally greater when the solutions contain oxygen. The effect is more pronounced for the alkylbenzenes than for the naphthalene derivatives. Other quenching agents (e. g. carbon tetrachloride) produce the same effect as oxygen.
- f) In some cases (e. g. with p-xylene) solutions containing oxygen show a decrease in β with dilution. It is to be noted that these measurements were made with air-equilibrated solutions and so oxygen concentration is different from one solution to another.
- g) The presence of a heavy atom in the molecule seems to increase the value of β . Fluoronaphthalene has only a small β -effect. Fluorobenzene still shows a β -effect but less pronounced than benzene.
- h) The presence of impurities also tend to reduce the β -effect. Experiments made with 1.6 dimethylnaphthalene containing an unknown impurity gave excitation spectra with β higher than those obtained with the pure liquid.
- i) At least for 1.6 dimethylnaphthalene the shape of the emission spectrum was found to be independent of the excitation wavelength. In particular, the ratio of monomer to excimer intensities was found to be constant, within the experimental error.
- j) It was found that correction for reflectivity losses which are mainly important in the region of high extinction coefficient was not enough to explain the effect.

The aim of the present work is to present a critical comparison of the explanations that have been

offered for the β -effect as well as a general discussion of kinetic schemes which can be used to analyse the results.

2 — THE INTERPRETATION OF THE RESULTS

To explain the β -effect several mechanisms can in principle be invoked [14, 17].

2.1 — SURFACE EFFECTS

For anthracene, variations in quantum yield with excitation wavelength have been interpreted in terms of a surface quenching effect [18]. According to the theory of this effect [19, 20] if an excitation is produced near the surface it can escape, thus reducing the quantum yield. However, the theory predicts a maximum reduction in quantum yield of 50 % corresponding to absorption at the surface. Now, in the region of high extinction coefficient and at least for benzene and derivatives β reaches values lower than 0.5.

Although the effect of dilution for the alkylbenzenes and naphthalene or naphthalene derivatives is consistent with a surface effect, β increasing with the decrease in concentration, i. e., with the increase in the depth of penetration δ of the exciting radiation, this is not the case with benzene. Furthermore, at least for naphthalene derivatives it is possible to choose two different wavelengths in the second and third absorption bands, corresponding to the same molar extinction coefficient, and so the same δ . However, the values of β are different.

Also an increase in the magnitude of a surface effect should be expected for solutions containing oxygen, leading to a decrease in β , which does not conform with the experimental findings.

This shows that although some surface effects can be invoked [21, 17] this effect alone cannot explain all the results.

2.2 — SINGLET-TRIPLET TRANSITIONS

Upper state intersystem crossing has been predicted on theoretical grounds [22]. As a result, the phosphorescence quantum yield should increase at the expense of the fluorescence emission. However the

transition $S_1 \rightarrow T_1$ is enhanced by the presence of oxygen [23] and the same is to be expected for upper states. Also the presence of heavy atoms in the molecule should increase the triplet population [3].

As referred before the experimental results show that β -effect is less pronounced in fluoronaphthalene than in naphthalene, in fluorobenzene than in benzene and in solutions containing oxygen. Also the effect of dilution is difficult to be understood in terms of an enhancement of upper singlet-triplet transitions.

Finally there is indication that the excitation spectrum of phosphorescence emission is the same as the fluorescence emission spectrum [14, 24]. This shows that upper state intersystem crossing is unlikely to explain the β -effect.

2.3 — TEMPERATURE EFFECTS

If after excitation into higher excited states a molecule undergoes internal conversion to the first excited singlet state the excess energy which is dissipated could lead to an increase in local temperature with a subsequent decrease in quantum yield [25]. Now the β values were found to be independent of the time of irradiation. Also the shape of the emission, at least for 1,6 dimethylnaphthalene which is known to form excimers was observed to be independent of the excitation wavelength. Obviously variations in temperature should alter the relative intensities of monomer to excimer emission [26].

These facts indicate that a local increase in temperature cannot explain the β -effect.

2.4 — PHOTOCHEMICAL DECOMPOSITION

There is experimental evidence [27-29] that higher excited states may be involved in energy degradation processes other than internal conversion to the first excited singlet state and intersystem crossing. Work on the photochemistry of benzene vapour at 1849 Å suggests [30, 31] that photoproducts are formed via a state other than the lowest triplet or singlet excited states.

If upper electronic states undergo photochemical changes there will be variations in quantum yields with the wavelength of the radiation used for excitation. If this is the exclusive mechanism for the

decrease in quantum yield, the results indicate that it is a more efficient process for benzene, decreasing with methyl substitutions. Published data seems to contradict however this prediction, notwithstanding the fact that it is well known that aromatic hydrocarbons undergo decomposition upon irradiation with ionizing radiation or u.v. light. This decomposition is known to be different if the molecules are excited into the first excited singlet state or into higher excited states.

If the explanation of the β effect is to be found solely on a photochemical decomposition it is necessary to discuss the dependence on concentration (taking into account that for benzene the effect of dilution is different from that for the other molecules) and the broad correlation between absorption and excitation spectra, which would seem to point to some differences in the efficiencies of photochemical processes with the vibrational energies. Also it must be explained why for very high energy of excitation an overall increase in the internal conversion efficiency (implying, under the circumstances, a decrease in the yield of the photo-products) is observed.

2.5 — INTERNAL CONVERSION TO THE GROUND STATE

On theoretical grounds this process is considered unlikely [32]. It must be stressed that recent work on isolated molecules has shown the possibility of a large increase in the rate constants for the internal conversion to the ground state upon excitation into high vibrational levels of S_1 [53, 54]. Suggestion has even been made that the same effect could be observed in condensed phase. However, the dependence of the β -effect on concentration seems to suggest that the process is not monomolecular.

It may be argued that since, as referred before, fluorescence from higher excited states has been detected, successive emissions and absorptions, in spite of the low quantum yield of the emission could lead to a degradation of the energy to the ground state which being equivalent to the intramolecular internal conversion would introduce a dependence on concentration. Such a mechanism would correspond to BIRK'S photon cascade theory [33] which has not received much support.

However an internal conversion to the ground state remains a possible explanation for the β -effect [14, 30]. The problem is that the evidence for this radiationless process would come ultimately from the decrease observed in any of the other processes that can be detected.

2.6 — INTERMOLECULAR PROCESSES

As pointed out before, the dependence of β on concentration suggests that more than one molecule may be involved in the process of internal conversion. Since benzene and naphthalene derivatives are excimer forming molecules a possible model would be one involving higher excited states of the excimer. Such a model has indeed already been proposed [17] and it will be discussed more fully later in this paper.

It must be stressed here that the dependence of β on the concentration does not necessarily imply interactions between excited and unexcited molecules of the same kind. On dilution, the depth of penetration of the exciting radiation will be increased and some effects (e. g. the surface effects already discussed) which may contribute to β may vary. Also interactions with solvent molecules may be important.

3 — LATER WORK ON THE β -EFFECT

From the foregoing arguments it is apparent that the complexity of the effect suggest that several factors may be involved. This is indeed the position taken by LAWSON, HIRAYMA and LIPSKY [34, 35]. They assume that when the alkylbenzenes are excited into S_3 (the 1849 Å Hg line being used for excitation) a photochemically generated quencher (fulvene) is present at concentrations much higher than those corresponding to excitation into S_1 (for which excitation with the 2537 Å Hg line was used). Hence a quenching effect on the $S_1 \rightarrow S_0$ fluorescence emission which is wavelength dependent. To obtain the actual value of the internal conversion efficiency it is then in principle necessary to know both the concentration and the quenching constant. To avoid this correction the authors propose that the relative quantum yields must be measured in the presence of high concentrations of an external quencher or a solute to which the alkylbenzenes are

able to transfer its energy. In this way the relative quantum yield will just be the internal conversion efficiency.

The internal conversion efficiencies obtained using this method were found to depend on the solvent and it was observed that the internal conversion is large in solvents where an intense HAM band [6] is observed. According to KOYANAGI [37] the enhancement of the Ham band (the symmetry forbidden 0-0 absorptive transition) requires a solvent perturbation which is effective in mixing the dipole-allowed S_3 state of benzene with the dipole-forbidden S_1 state. On the basis of the observed correlation Lawson, Hirayama and Lipsky suggest that the extent of this mixing is also important to the $S_3 \rightarrow S_1$ internal conversion efficiency.

The effect of dilution is then explained assuming that since the concentration of the generated quencher is reduced β is increased. However, for benzene the solvent perturbation effect in changing from an aromatic to an aliphatic environment is so large that instead there is a reduction in β .

According to this view S_3 has two decay channels, internal conversion to S_1 and internal conversion to S_0 , the solvent playing an important role in modifying the efficiency of the $S_3 \rightarrow S_1$ process by providing the appropriate perturbation for mixing these states.

It is seen that with this method of analysis, to obtain the internal conversion efficiencies it is essential to use energy acceptors at high concentrations. It is then assumed that the energy is only transferred from the S_1 state which is at variance with what has been proposed by other authors either for quenching effects [28] or transfer to a solute [38-40].

FUCHS, VOLTZ and HEISEL presented a detailed study [41-43] of the β -effect in benzene and derivatives. The fluorescence yields were also measured in solutions containing fluorescent solutes but the authors assume that there is transfer from higher excited states and so the internal conversion efficiencies correspond to the relative yields in the absence of solute.

The analysis of the results leads the authors to the calculation of transfer efficiencies and internal conversion efficiencies. They state that the assumption of energy transfer from higher excited states is essential in order that the results can be fully analysed. Also at variance with the assumptions of

Lawson et al., $S_3 \rightarrow S_1$ and $S_3 \rightarrow S_0$ internal conversion transitions are considered negligible compared with $S_3 \rightarrow S_2$ and $S_2 \rightarrow S_1$ nonradiative transitions in accordance with the «energy gap law» [32, 22]. Even so, for molecules excited into S_3 or S_2 there is also the possibility of photodecomposition which represents an alternative route for the energy dissipation.

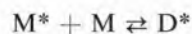
For high energies of excitation, greater than a characteristic critical value (equal to 7 eV for benzene) the authors conclude that the upper singlet levels decay essentially by autoionization, charge separation being followed by geminate recombination, without spin relaxation, from the lowest charge transfer state to the first excited singlet state. In this way they present an explanation of the increase in the relative quantum yield observed for high energies of excitation.

In the foregoing discussion the two alternative explanations that have been proposed so far for the β -effect since the first reports on the subject were described with some detail since, to the present author's knowledge a critical comparison between them has not yet been published. In both there are processes competing with the $S_n \rightarrow S_1$ internal conversion. However they differ in what regards the possibility of energy transfer from higher excited states, and hence different ways of evaluating the internal conversion efficiencies are proposed.

To explain the effect of dilution on β , Lawson et al. invoke the presence of a photochemically generated quencher, stating that the assumption of higher excited states of an excimer can not be considered since the shape of the emission spectrum is wavelength independent. It will be shown below that this is not necessarily true.

4 — MONOMER-EXCIMER KINETICS

Let us consider a molecule M which can form excimers D^* by interaction between an excited species M^* and a ground state molecule according to the reaction



Let us assume also that if the molecules M are excited into a higher excited singlet state M^{**} they

are able to produce a higher excited state D^{**} of the excimer according to the reaction



the higher excited state of the excimer being able to internally convert to D^* in the same way as M^{**} can internally convert to M^* . We will assume also that D^{**} , M^{**} , D^* and M^* are able to fluoresce and to undergo an internal conversion to the ground state. Since the excimer has not a stable ground state the net result of the «internal conversion to the ground state» for the excimer is the production of two ground state M molecules. The reactions that can take place under the circumstances are indicated in the Table.

For steady state conditions of excitation, the molecules M being excited into M^{**} with light of intensity I_0 (in Einstein sec^{-1}) the concentrations of the excited species obey the equations

$$I_0 + k_{MD}^{(2)}[D^{**}] = (\alpha_M + k_M^{(2)} + k_{DM}^{(2)}c)[M^{**}] \quad (1)$$

$$k_{DM}^{(2)}c[M^{**}] = (\alpha_D + k_D^{(2)} + k_{MD}^{(2)})[D^{**}] \quad (2)$$

$$\alpha_M[M^{**}] + k_{MD}^{(1)}[D^*] = (k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)}c)[M^*] \quad (3)$$

$$\alpha_D[D^{**}] + k_{DM}^{(1)}c[M^*] = (k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)})[D^*] \quad (4)$$

where c is the concentration of the fluorescent molecules and

$$k_M^{(2)} = k_{fM}^{(2)} + k_{iM}^{(2)} \quad (5)$$

$$k_D^{(2)} = k_{fD}^{(2)} + k_{iD}^{(2)} \quad (6)$$

$$k_M^{(1)} = k_{fM}^{(1)} + k_{iM}^{(1)} \quad (7)$$

$$k_D^{(1)} = k_{fD}^{(1)} + k_{iD}^{(1)} \quad (8)$$

From (2)

$$[D^{**}] = \frac{k_{DM}^{(2)}c}{\alpha_D + k_D^{(2)} + k_{MD}^{(2)}} [M^{**}] \quad (9)$$

Substituting into (1) it is easy to obtain

$$[M^{**}] = \frac{k_{DM}^{(2)}c}{(\alpha_D + k_D^{(2)} + k_{MD}^{(2)})(\alpha_M + k_M^{(2)} + k_{DM}^{(2)}c) - k_{MD}^{(2)}k_{DM}^{(2)}c} I_0 \quad (10)$$

and, from (9)

$$[D^{**}] = \frac{k_{DM}^{(2)}c}{(\alpha_D + k_D^{(2)} + k_{MD}^{(2)})(\alpha_M + k_M^{(2)} + k_{DM}^{(2)}c) - k_{MD}^{(2)}k_{DM}^{(2)}c} I_0 \quad (11)$$

Now from (4)

$$[D^*] = \frac{\alpha_D}{k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)}} [D^{**}] + \frac{k_{DM}^{(1)}c}{k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)}} [M^*] \quad (12)$$

By substitution into (3) one gets

$$[M^*] = \frac{\alpha_M(k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)})[M^{**}] + \alpha_D k_{MD}^{(1)}[D^{**}]}{(k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)})(k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)}c) - k_{MD}^{(1)}k_{DM}^{(1)}c} \quad (13)$$

and so from (12)

$$[D^*] = \frac{\alpha_M k_{DM}^{(1)} c [M^{**}] + \alpha_D (k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)} c) [D^{**}]}{(k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)}) (k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)} c) - k_{MD}^{(1)} k_{DM}^{(1)} c} \quad (14)$$

The intensity of the emission from the higher excited state of the monomer, $I_M^{(2)}$ is

$$I_M^{(2)} = k_{fM}^{(2)} [M^{**}] \quad (15)$$

From (10), after some rearrangements one gets

$$I_M^{(2)} = \frac{c_h^{(2)}}{c + c_h^{(2)}} q_M^{(2)} I_0 \quad (16)$$

where

$$q_M^{(2)} = \frac{k_{fM}^{(2)}}{k_M^{(2)} + \alpha_n} \quad (17)$$

represents the fluorescence quantum yield of the higher excited state of the monomer and

$$c_h^{(2)} = \frac{(\alpha_n + k_M^{(2)}) (\alpha_D + k_D^{(2)} + k_{MD}^{(2)})}{k_{DM}^{(2)} (\alpha_D + k_D^{(2)})} \quad (18)$$

corresponds to the half-value concentration usually defined for the monomer-excimer system (see below). On the other hand the intensity of the emission

$$I_M^{(1)} = \left\{ \alpha_M [M^{**}] + \alpha_D \frac{k_{MD}^{(1)}}{k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)}} [D^{**}] \right\} \times \frac{(k_{fM}^{(1)} (k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)}))}{(k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)}) (k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)} c) - k_{MD}^{(1)} k_{DM}^{(1)} c} \quad (23)$$

Similarly the intensity of the emission from the first excited state of the excimer, $I_D^{(1)}$ is

$$I_D^{(1)} = k_{fD}^{(1)} [D^*] \quad (24)$$

and, from (14)

$$I_D^{(1)} = \left\{ \alpha_M [M^{**}] + \alpha_D \frac{k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)} c}{k_{DM}^{(1)} c} [D^{**}] \right\} \times \frac{k_{fD}^{(1)} k_{DM}^{(1)} c}{(k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)}) (k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)} c) - k_{MD}^{(1)} k_{DM}^{(1)} c} \quad (25)$$

from the higher excited state of the excimer, $I_D^{(2)}$, is

$$I_D^{(2)} = k_{fD}^{(2)} [D^{**}] \quad (19)$$

Using (11) it is possible to obtain

$$I_D^{(2)} = \frac{c}{c + c_h^{(2)}} q_D^{(2)} I_0 \quad (20)$$

where

$$q_D^{(2)} = \frac{k_{fD}^{(2)}}{k_D^{(2)} + \alpha_D} \quad (21)$$

is the quantum efficiency for the emission from the higher excited state of the excimer.

On the other hand, since the intensity of the emission from the first excited state of the monomer, $I_M^{(1)}$, is

$$I_M^{(1)} = k_{fM}^{(1)} [M^*] \quad (22)$$

we obtain, from (13)

Now if the molecules are excited directly into the first excited singlet state S_1 by the use of light of wavelength λ_1 the intensities of excited monomer and emission are given, respectively, by

$$I_M^{(1)}(\lambda_1) = \frac{k_{fM}^{(1)}(k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)})}{(k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)})(k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)}c) - k_{MD}^{(1)}k_{DM}^{(1)}c} I_0 \quad (26)$$

$$I_D^{(1)}(\lambda_1) = \frac{k_{fD}^{(1)}k_{DM}^{(1)}c}{(k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)})(k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)}c) - k_{MD}^{(1)}k_{DM}^{(1)}c} I_0 \quad (27)$$

It is well known that these expressions can be written as [44]

$$I_M^{(1)}(\lambda_1) = \frac{c_h^{(1)}}{c + c_h^{(1)}} q_M^{(1)} I_0 \quad (28)$$

$$I_D^{(1)}(\lambda_1) = \frac{c}{c + c_h^{(1)}} q_D^{(1)} I_0 \quad (29)$$

where

$$q_M^{(1)} = \frac{k_{fM}^{(1)}}{k_M^{(1)}} \quad (30)$$

and

$$q_D^{(1)} = \frac{k_{fD}^{(1)}}{k_D^{(1)}} \quad (31)$$

are the quantum efficiencies of excited monomer and excimer emissions, respectively, and

$$c_h^{(1)} = \frac{k_M^{(1)}(k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)})}{k_D^{(1)}k_{DM}^{(1)}} \quad (32)$$

is the half-value concentration.

On the other hand, from (15)

$$I_M^{(2)} = \frac{k_{fM}^{(2)}}{\alpha_M + k_M^{(2)}} (\alpha_M + k_M^{(2)}) [M^{**}] \quad (33)$$

and so, taking (17) into account

$$[M^{**}] = \frac{1}{\alpha_M + k_M^{(2)}} \frac{I_M^{(2)}}{q_M^{(2)}} \quad (34)$$

Similarly, from (19) and (2)

$$[D^{**}] = \frac{1}{\alpha_D + k_D^{(2)}} \frac{I_D^{(2)}}{q_D^{(2)}} \quad (35)$$

Noting that the last factors in (23) and (25) are those appearing in (26) and (27) whose final expressions are (28) and (29) and using (16) and (20) into (34) and (35) before substitution into (23) and (25) it is easy to see that (23) and (25) can be written as

$$I_M^{(1)}(\lambda_n) = \left\{ \frac{\alpha_M}{\alpha_M + k_M^{(2)}} \frac{c_h^{(2)}}{c + c_h^{(2)}} + \frac{\alpha_D}{\alpha_D + k_D^{(2)}} \frac{c}{c + c_h^{(2)}} \frac{k_{MD}^{(1)}}{k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)}} \right\} \times \frac{c_h^{(1)}}{c + c_h^{(1)}} q_M^{(1)} I_0 \quad (36)$$

$$I_D^{(1)}(\lambda_n) = \left\{ \frac{\alpha_M}{\alpha_M + k_M^{(2)}} \frac{c_h^{(2)}}{c + c_h^{(2)}} + \frac{\alpha_D}{\alpha_D + k_D^{(2)}} \frac{c}{c + c_h^{(2)}} \frac{k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)}c}{k_{DM}^{(1)}c} \right\} \times \frac{c}{c + c_h^{(1)}} q_D^{(1)} I_0 \quad (37)$$

where $I_M^{(1)}(\lambda_n)$ and $I_D^{(1)}(\lambda_n)$ were written instead of $I_M^{(1)}$ and $I_D^{(1)}$ to mean that excitation has been achieved with ultraviolet light of wavelength λ_n leading to a higher excited singlet state S_n .

If we define the coefficients of internal conversion

$$\beta_M = \frac{\alpha_M}{\alpha_M + k_M^{(2)}} \quad (38)$$

$$\beta_D = \frac{\alpha_D}{\alpha_D + k_D^{(2)}} \quad (39)$$

we obtain

$$I_M^{(1)}(\lambda_n) = \left\{ \beta_M \frac{c_h^{(2)}}{c + c_h^{(2)}} + \beta_D \frac{c}{c + c_h^{(2)}} \frac{k_{MD}^{(1)}}{k_D^{(1)} + k_{MD}^{(1)}} \right\} \times \frac{c_h^{(2)}}{c + c_h^{(2)}} q_M^{(1)} I_0 \quad (40)$$

$$I_D^{(1)}(\lambda_n) = \left\{ \beta_M \frac{c_h^{(2)}}{c + c_h^{(2)}} + \beta_D \frac{c}{c + c_h^{(2)}} \frac{k_M^{(1)} + k_{DM}^{(1)}c}{k_{DM}^{(1)}c} \right\} \times \frac{c}{c + c_h^{(1)}} q_D^{(1)} I_0 \quad (41)$$

Now for benzene and derivatives and naphthalene and derivatives and at room temperature it is known that the monomer-excimer equilibrium is much faster than the monomer and excimer deactivation, i.e., that (45, 46)

$$k_M^{(1)}, k_D^{(1)} \ll k_{MD}^{(1)}, k_{DM}^{(1)}c \quad (42)$$

Under these conditions

$$I_M^{(1)}(\lambda_n) = \frac{\beta_M c_h^{(2)} + \beta_D c}{c + c_h^{(2)}} \frac{c_h^{(1)}}{c + c_h^{(1)}} q_M^{(1)} I_0 \quad (43)$$

$$I_D^{(1)}(\lambda_n) = \frac{\beta_M c_h^{(2)} + \beta_D c}{c + c_h^{(2)}} \frac{c}{c + c_h^{(1)}} q_D^{(1)} I_0 \quad (44)$$

with

$$c_h^{(1)} = \frac{k_M^{(1)} k_{MD}^{(1)}}{k_D^{(1)} k_{DM}^{(1)}} \quad (45)$$

This value of $c_h^{(1)}$ is also the one to be used in

(28) and (29) under conditions (42). Then, from (28), (29), (43) and (44) it is seen that

$$\frac{I_D^{(1)}(\lambda_n)}{I_M^{(1)}(\lambda_n)} = \frac{I_D^{(1)}(\lambda_1)}{I_M^{(1)}(\lambda_1)} = \frac{q_D^{(1)}}{q_M^{(1)}} \frac{c}{c_h^{(1)}} \quad (46)$$

which shows that if conditions (42) are valid the ratio of excimer to monomer intensities is independent of the excitation wavelength even if higher excited states of the excimer intervenes in the energy deactivation when the molecules are excited into higher excited singlet states.

Two further observations must be added here. On one hand, when the molecules are excited into different excited states the intensities of the light used for excitation is usually dependent on wavelength. This means that the values I_0 appearing in (43) and (44) are equal but different from those appearing in (28) and (29). Hence (46) can be written as it is. On the other hand it must be stressed that the relationships so far deduced are valid even if there is no emission from the higher excited states M^{**} or D^{**} . If this is the case $k_{fM}^{(2)}$ and $k_{fD}^{(2)}$ (and hence $q_M^{(2)}$ and $q_D^{(2)}$) are zero and the equations must be modified accordingly.

5 — THE EFFECT OF CONCENTRATION ON THE INTERNAL CONVERSION EFFICIENCY

When measuring excitation spectra, if neither a monochromator nor filters are used to isolate part of the emission, light of all wavelengths emitted by the sample is usually detected by means of a photomultiplier, the intensity of the emission being normalized to that observed when the molecules are excited into S_1 . This means that, for excimer forming molecules, when radiation of wavelength λ_1 is used the measured intensity will be given by

$$G(\lambda_1) = K[I_M^{(1)}(\lambda_1)m_M^{(1)} + I_D^{(1)}(\lambda_1)m_D^{(1)}] \quad (47)$$

where $m_M^{(1)}$ and $m_D^{(1)}$ are the matching factors [47] for monomer and excimer emissions, respectively.

When radiation of wavelength λ_n (leading to the excitation into S_n) is used the intensity will be

$$G(\lambda_n) = K[I_M^{(1)}(\lambda_n)m_M^{(1)} + I_D^{(1)}(\lambda_n)m_D^{(1)}] \quad (48)$$

assuming that any emission from higher excited states is negligible.

In what follows it will be assumed that the intensities are corrected for the different values for the intensities of the radiation used for excitation. Now $G(\lambda_1)$ and $G(\lambda_n)$ can be written as

$$G(\lambda_1) = KI_M^{(1)}(\lambda_1)m_M^{(1)} \left[1 + \frac{m_D^{(1)}}{m_M^{(1)}} \frac{I_D^{(1)}(\lambda_1)}{I_M^{(1)}(\lambda_1)} \right] \quad (49)$$

$$G(\lambda_n) = KI_M^{(1)}(\lambda_n)m_M^{(1)} \left[1 + \frac{m_D^{(1)}}{m_M^{(1)}} \frac{I_D^{(1)}(\lambda_n)}{I_M^{(1)}(\lambda_n)} \right] \quad (50)$$

The internal conversion efficiency is defined as

$$\beta = \frac{G(\lambda_n)}{G(\lambda_1)} \quad (51)$$

It is then seen that if conditions (42) are valid

$$\beta = \frac{I_M^{(1)}(\lambda_n)}{I_M^{(1)}(\lambda_1)} \quad (52)$$

which shows that in this case the experimentally measured internal conversion efficiency is just the ratio of excited monomer intensities.

This analysis is an alternative to that presented in a previous publication [17] where (52) was based on the experimental fact that the shape of the emission spectrum was independent of the excitation wavelength.

If now we use (28) and (43) we may write

$$\beta = \frac{\beta_M c_h^{(2)} + \beta_{DC}}{c + c_h^{(2)}} \quad (53)$$

It is then seen that $1/\beta$ can be written as [17]

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{A} \frac{1 + Bc}{1 + Cc} \quad (54)$$

where

$$A = \beta_M = \frac{\alpha_M}{\alpha_M + k_M^{(2)}} \quad (55)$$

$$B = \frac{1}{c_h^{(2)}} = \frac{(\alpha_D + k_D^{(2)})k_{DM}^{(2)}}{(\alpha_M + k_M^{(2)})(\alpha_D + k_D^{(2)} + k_{MD}^{(2)})} \quad (56)$$

$$C = \frac{\beta_D}{\beta_M c_h^{(2)}} = \frac{\alpha_D k_{DM}^{(2)}}{\alpha_M (\alpha_D + k_D^{(2)} + k_{MD}^{(2)})} \quad (57)$$

and

$$\frac{AC}{B} = \beta_D = \frac{\alpha_D}{\alpha_D + k_D^{(2)}} \quad (58)$$

Taking derivatives with respect to concentration

$$\frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{1}{\beta} \right) = \frac{1}{A} \frac{B - C}{(1 + Cc)^2} \quad (59)$$

which is positive (i.e., β decreases when c increases) when $B > C$ and negative (i.e., β increases when c increases) when $B < C$. From (56) and (57)

$$\frac{B}{C} = \frac{\beta_M}{\beta_D} \quad (60)$$

This shows that if $\beta_M > \beta_D$ the value of β is to be expected to increase if c decreases, whereas if $\beta_M < \beta_D$ the value of β is to be expected to decrease with increasing c . It will be recalled that the former situation seems to be the general rule and the latter the case of benzene.

6 — CONCLUSIONS

It must be pointed out that an analysis of the results obtained for the β -effect in terms of an equation of the form (54) has already been presented in a previous publication [17]. It will not be repeated here. The foregoing arguments, however, give a deeper insight into the meaning of the different coefficients (55), (56) and (57) if in fact higher excited states of the excimer are involved in the process.

As a matter of fact, what is important is the presence of two ways for reaching the first excited singlet state S_1 , one depending on concentration and another concentration independent, and also two processes for S_n deexcitation, not leading to S_1 , one concentration independent and another depending on concentration. The relative values of the ratio corresponding to these processes will lead to different variations of the overall efficiency for the internal conversion with the concentration of the fluorescent molecules.

On the other hand, the fact that β seems to be different within a given excited electronic state is an indication that some of the processes involved must accordingly depend on the excitation wavelength.

A rather more general model can be proposed, introducing an unspecified «dissociative state» which could be reached from S_n by two processes, one concentration dependent and another concentration independent. Such a model has indeed been proposed previously [15] and shown to be able to explain qualitatively the main features of the β -effect in what regards the concentration dependence.

This becomes evident from the previous arguments since not only the «dissociative state» could be obtained by the two processes referred above but also $S_n \rightarrow S_1$ transition could proceed directly or involving another molecule, which would amount to an extension of an early suggestion of FRANCK and SPONER [48] regarding energy transfer from higher excited states. It must be noted here that the existence of an excited state (or a set of states) in benzene which does not internally convert to the first excited singlet state has already been proposed [30, 49].

If from the «dissociative state» it is possible to obtain again the higher excited state of the monomer and, furthermore, it is possible to reach the ex-

cimer state directly, the model is equivalent to the model of higher excited states of the excimer discussed before. In this case it is only under conditions (42), which are known to be valid for benzene and naphthalene derivatives, that the experimentally found fact of the shape of the emission spectrum being independent of the wavelength of the excitation radiation can be understood. This is indeed to be expected since conditions (42) correspond to the situation where monomer and excimer deactivation processes are slow compared with the processes of excimer formation and dissociation into an excited monomer and a ground state molecule. Now if higher excited states of the excimer are used to explain the β -effect equations (59) and (60) show that it is the relative values of the internal conversion efficiencies «via the monomer» or «via the excimer» that justifies the different dependence of β on the concentration.

Whatever is the model which is used, it is important to know how to extract the actual values of the internal conversion efficiencies from the experimental results. As discussed before different views have been presented on the subject. In this connection it will be necessary to know what are the photodecomposition processes involved, how they affect the fluorescence quantum yield, and also to what extent they depend on concentration.

Recent work has shown that a β -effect can be detected in other molecules, namely phenol [50] and amino acids [51] for concentrations much lower than those needed to observe the effect in benzene and naphthalene derivatives and this may be relevant for the discussion.

It is also important to understand the effect of solvent not only for benzene but for all the other compounds where a β -effect is detected.

Work is in progress at this Laboratory on these lines [52] and it will be reported soon.

ACKNOWLEDGEMENTS

A critical reading of the manuscript by Mrs. M. R. Vieira Ferreira is gratefully acknowledged.

Received, 17. Fev. 1976.

Table

Reaction	Rate (sec ⁻¹)	Process
$M \rightarrow M^{**}$	1	excitation of higher excited state of the monomer
$M^{**} \rightarrow M^*$	α_n	internal conversion from the higher excited state of the monomer to its first excited state
$M^{**} + M \rightarrow D^{**}$	$k_{DM}^{(2)c}$	formation of the higher excited state of the excimer from the higher excited state of the monomer
$M^{**} \rightarrow M + h\nu_M^{(2)}$	$k_{fM}^{(2)}$	fluorescence from the higher excited state of the monomer
$M^{**} \rightarrow M$	$k_{iM}^{(2)}$	internal conversion from the higher excited state of the monomer to the ground state
$D^{**} \rightarrow M^{**} + M$	$k_{MD}^{(2)}$	dissociation of the higher excited state of the excimer
$D^{**} \rightarrow M + M + h\nu_D^{(2)}$	$k_{fD}^{(2)}$	fluorescence from the higher excited state of the excimer
$D^{**} \rightarrow M + M$	$k_{iD}^{(2)}$	«internal conversion» from the higher excited state of the excimer to the ground state
$D^{**} \rightarrow D^*$	α_D	internal conversion from the higher excited state of the excimer to its first excited state
$M^* + M \rightarrow D^*$	$k_{DM}^{(1)c}$	formation of the first excited state of the excimer from the first excited state of the monomer
$M^* \rightarrow M + h\nu_M^{(1)}$	$k_{fM}^{(1)}$	fluorescence from the first excited state of the monomer
$M^* \rightarrow M$	$k_{iM}^{(1)}$	internal conversion from the first excited state of the monomer to the ground state
$D^{**} \rightarrow M^* + M$	$k_{MD}^{(1)}$	dissociation of the first excited state of the excimer
$D^* \rightarrow M + M + h\nu_D^{(1)}$	$k_{fD}^{(1)}$	fluorescence from the first excited state of the excimer
$D^* \rightarrow M + M$	$k_{iD}^{(1)}$	«internal conversion» from the first excited state of the excimer to the ground state

REFERENCES

- [1] BEER M., LONGUET-HIGGINS, H. C., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1390 (1955).
- [2] VISWANATH G., KASHA, M. *J. Chem. Phys.*, **24**, 574 (1956).
- [3] KASHA M., *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, 14 (1950).
- [4] HIRAYAMA F., GREGORY T. A., LIPSKY S., *J. Chem. Phys.*, **58**, 4696 (1973).
- [5] EASTERLY, C. E., CHRISTOPHOROU, L. G., *J. C. S. Faraday II*, **70**, 267 (1974).
- [6] VAVILOV, S. J. — «Die mikrostruktur des Lichtes», Academie Verlag, Berlin, 1954.
- [7] WEBER, G., TEALE, F. W. J., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 640 (1958).
- [8] HOCHSTRASSER, R. M., *Can. J. Chem.*, **38**, 233 (1960).
- [9] HOCHSTRASSER, R. M., *Spectrochim. Acta*, **16**, 497 (1960).
- [10] FERGUSON, J., *J. Mol. Spectroscop.*, **3**, 177 (1959).
- [11] PARKER, C. A., HATCHARD, C. G., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1894 (1961).
- [12] O'DWYER, M. F., BAYOUMI, M. A., STRICKLER, S. J., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1395 (1962).
- [13] KATO, S., LIPSKY, S., BRAUN, C. L., *J. Chem. Phys.*, **37**, 190 (1962).
- [14] BRAUN, C. L., KATO, S., LIPSKY, S., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1645 (1963).
- [15] CONTE, J. C., «Ph. D. Thesis», Manchester, 1966.
- [16] WALKER, G., «M. Sc. Thesis», Manchester, 1966.
- [17] BIRKS, J. B., CONTE, J. C., WALKER, G., *J. Phys. (B)*, **1**, 934 (1968).
- [18] WRIGHT, W. H., *J. Chem. Phys.*, **45**, 874 (1966).
- [19] BIRKS, J. B., *Phys. Rev.*, **86**, 569 (1952).
- [20] BIRKS, J. B., *Phys. Rev.*, **90**, 1131 (1952).
- [21] REYNOLDS, G. T., *Nucleonics*, **10**, 46 (1952).
- [22] ROBINSON, G. W., FROSCHE, R. P., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1187 (1963).
- [23] TSUBOMURA, M., MULIKEN, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 994 (1945).
- [24] LUMB, M. D., LLOYD BRAGA, C., PEREIRA, L. C., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1992 (1969).
- [25] WRIGHT, G. T., *Proc. Phys. Soc.*, **68B**, 929 (1955).

- [26] BIRKS, J. B., LUMB, M. D., MUNRO, I. H., *Proc. R. Soc.*, **280A**, 289 (1964).
- [27] OSTER, G. K., KALLMANN, H., *J. Chim. Phys.*, **64**, 28 (1967).
- [28] OSTER, G. K., *Acta Phys. Pol.*, **26**, 435 (1964).
- [29] ROJO, E. A., HENTZ, R. R., *J. Phys. Chem.*, **69**, 3024 (1965).
- [30] SHINDO, K., LIPSKY, S., *J. Chem. Phys.*, **45**, 2292 (1966).
- [31] FOOTE, J. K., MALLON, M. H., PITTS jr, J. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3698 (1966).
- [32] ROBINSON, G. W., FROSCHE, R. P., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1962 (1962).
- [33] BIRKS, J. B., *Phys. Rev.*, **94**, 1567 (1954).
- [34] LAWSON, C., HIRAYAMA, F., LIPSKY, S., «Molecular Luminescence», ed. E. C. LIM, Benjamin, London, p. 837, 1969.
- [35] LAWSON, C., HIRAYAMA, F., LIPSKY, S., *J. Chem. Phys.*, **51**, 1590 (1969).
- [36] HAM, J. S., *J. Chem. Phys.*, **21**, 756 (1953).
- [37] KOYANAGI, M., *J. Mol. Spectrosc.*, **25**, 273 (1968).
- [38] LAOR, V., WEINREB, A., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1565 (1969).
- [39] LAOR, V., WEINREB, A., *J. Chem. Phys.*, **50**, 94 (1969).
- [40] HORROCKS, D. L., *J. Chem. Phys.*, **52**, 1566 (1970).
- [41] FUCHS, C., «Thèse», Strasbourg, 1972.
- [42] FUCHS, C., HEISEL, F., VOLTZ, R., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3867 (1972).
- [43] FUCHS, C., VOLTZ, R., *Chem., Phys. Lett.*, **18**, 394 (1973).
- [44] BIRKS, J. B., DYSON, D. J., MUNRO, I. H., *Proc. R. Soc.*, **275A**, 575 (1963).
- [45] BIRKS, J. B., BRAGA, C. L., LUMB, M. D., *Proc. R. Soc.*, **283A**, 83 (1965).
- [46] ALADEKOMO, J. B., BIRKS, J. B., *Proc. R. Soc.*, **277A**, 270 (1964).
- [47] SWANK, R. K., BUCK, W. L., HAYES, F. N., OTT, D. G., *Rev. Sci. Instrum.*, **29**, 279 (1958).
- [48] FRANCK, J., SPONER, H., *J. Chem. Phys.*, **25**, 172 (1956).
- [49] PETERSON, D. B., ARAKAWA, T., WALMSLEY, D. A. G., BURTON, M., *J. Phys. Chem.*, **69**, 2880 (1965).
- [50] KÖHLER, G., GETOFF, N., *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 525 (1974).
- [51] TATISCHOFF, I., KLEIN, R., paper presented to the Conference on Excited states of biological molecules (Lisbon, April 1974).
- [52] CONTE, J. C., VIEIRA FERREIRA, L. F., VIEIRA FERREIRA, M. R., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 175 (1972).
- [53] BEDDARD, G. S., FLEMING, G. R., GIJZEMAN, O. J., PORTER, G., *Chem. Phys. Lett.*, **18**, 481 (1973).
- [54] FORMOSINHO, S. J., DIAS da SILVA, J., *Mol. Photochem.*, **6**, 409 (1974).

RESUMO

Comparam-se e discutem-se resultados publicados para sistemas orgânicos fluorescentes em que a eficiência quântica de fluorescência depende do comprimento de onda da radiação usada para excitação. Apresenta-se um modelo que envolve estados excitados elevados de excímeros. Mostra-se que em determinadas condições esse modelo prevê que a forma de emissão não depende do comprimento de onda da radiação de excitação. Apresenta-se ainda um modelo mais geral envolvendo um «estado dissociativo» e discute-se a sua relação com o modelo que envolve a presença de excímeros.

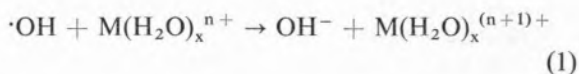


DO REACTIONS OF HYDROXYL RADICALS WITH METAL ION GO VIA OUTER SPHERE ELECTRON-TRANSFER (1)

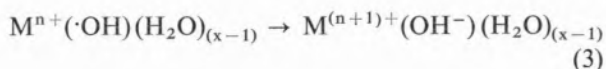
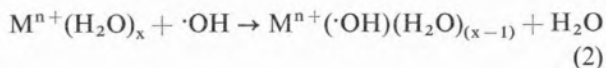
The logarithms of rate constants of reactions of hydroxyl radicals with metal ions in aqueous solution are plotted against experimental or theoretical one-electron oxidation potentials of the metal ions. Three types of behaviour become apparent. Certain ions show no relationship between $\log k$ and the E° value, which is interpreted in terms of rate determining $\cdot\text{OH}$ radical addition or exchange. Rare earth and many transition metal ions show linear relationships between $\log k$ and E° . However, the line for the rare earths is not the same as that for the transition metals. Theoretical rates for electron-transfer reactions are calculated using Marcus theory, and it is suggested that the reaction of hydroxyl radicals with transition metal ions which cannot undergo rapid exchange of their water molecules probably proceeds via an outer sphere electron-transfer mechanism. With the rare earth ions the reaction may proceed via an inner sphere mechanism.

1 — INTRODUCTION

The reaction of the hydroxyl radical with metal ions in aqueous solution is probably the simplest example of oxidation of a charged species by a neutral molecule in the liquid phase, and a study of its mechanism may be expected to provide valuable information on the way oxidation occurs in more complex systems. Unfortunately, the mechanism of this reaction has not been unambiguously settled. The simplest possible mechanism involves direct electron-transfer [1], presumably *via* an outer sphere process [2] as in equation (1)



For electron-transfer reactions, correlations are frequently observed between the logarithm of the rate constant and the overall free energy change [3]. Such correlations have been treated theoretically by a number of workers [4]. Attempts to apply such a correlation to $\cdot\text{OH}$ radical oxidation have so far had little success. Thus, while FARRAGGI and TENDLER [5] were able to demonstrate that the order of reactivity of $\cdot\text{OH}$ with Sm (II), Yb (II) and Eu (II) follows the order of oxidation potentials of the divalent ions, BERDNIKOV [6] was unable to find any evidence for a correlation between the rate and overall free energy change for a rather wider range of hydroxyl radical oxidations of metal ions. This author, following an earlier suggestion by DAINTON *et al.* [7], has presented theoretical data to suggest that the reaction proceeds *via* a rate-limiting hydrogen abstraction by $\cdot\text{OH}$ from a coordinated water molecule, followed by a rapid intramolecular electron transfer.



Abstraction of hydroxylic hydrogen atoms by alkoxy radicals has recently been observed by e. s. r. [8, 9]. The rate constant for this reaction,

(1) Presented in part at Meeting on Excited States, Instituto Superior Técnico, Lisboa-1, May 1975.

which may be expected to be of a similar order of magnitude to reaction (2), is $3 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8]. Whilst the coordination of water molecules to a positively charged metal ion may allow reaction (2) to be somewhat faster than this, hydrogen bonding in aqueous solutions will undoubtedly decrease the rate of hydrogen abstraction from the hydroxyl group [8], and it seems unlikely that reactions of hydroxyl radicals with metal ions which have rates of the order $10^9\text{-}10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ proceed by this route.

Table 1

Oxidation potentials and rate constants for reactions of hydroxyl radicals with metal ions

Ion	Number of ions in fig. 1	k_{obs} ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ^{a)}	E° for $\text{M}^{n+} \text{M}^{(n+1)+}$ couple ^{a)} (V)
Ag(I)	1	6.3×10^9 [13]	-1.93 [29]
Au(I)	2	4.7×10^9 [1]	-0.9 ^{b)}
Ce(III)	3	7.2×10^7 [1]	-1.44 [29]
Cr(II)	4	1.2×10^{10} [26]	+0.41 [29]
Cr(III)	5	3.2×10^8 [1]	-1.5 [14]
Cu(II)	6	3.5×10^8 [1]	-4.6 [31]
Eu(II)	7	9×10^8 [5]	+0.43 [5]
Fe(II)	8	2.3×10^8 [27]	-0.771 [29]
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	9	1.1×10^{10} [1]	-0.356 [29]
Mn(II)	10	1.4×10^8 [1]	-1.60 [29]
Mo(CN) ₈ ⁴⁻	11	5.8×10^9 [28]	-0.73 [28]
Pr(III)	12	$1.4 \times 10^{6c)}$	-2.86 [32]
Ru(CN) ₆ ⁴⁻	13	5.7×10^9 [28]	-0.86 [28]
Sm(II)	14	6×10^9 [5]	+1.55 [5]
Sn(II)	15	2.5×10^9 [1]	-0.1 ^{b)}
Ti(III)	16	3.0×10^9 [26]	-0.20 [29]
Tl(I)	17	7.6×10^9 [1]	-2.22 [12]
VO ²⁺	18	6.4×10^8 [26]	-0.9994 [29]
Yb(II)	19	3×10^9 [5]	+1.15 [5]

a) Numbers in brackets refer to references.

b) Estimated from the plot of E° against ionization potential for ions of the same charge [30]

c) Weighted mean of the values in Ref. [32]

Other important mechanisms which must be considered involve hydrogen abstraction followed by a rate determining electron-transfer, and an inner sphere mechanism involving substitution of one of the water molecules by the hydroxyl radical followed by electron-transfer.

Earlier attempts at identifying the mechanism of the reaction of hydroxyl radicals with metal ions have been hampered by the lack of both reliable kinetic data, and standard electrode potentials for one-electron oxidations. Matters have been considerably improved recently by the publication of an important review of the kinetics of $\cdot\text{OH}$ radical reactions [1], and in the present study possible correlations between kinetic data and metal ion oxidation potentials have been examined, with the objective of understanding the mechanism of oxidation of metal ions by hydroxyl radicals.

2 — RESULTS AND DISCUSSION

Rate constants for hydroxyl radical reactions with metal ions, and either experimental or theoretical oxidation (E° values) of the metal ion $\text{M}^{n+} | \text{M}^{(n+1)}$ couples are presented in Table 1. Using this data, values of the logarithm of the observed rate constant

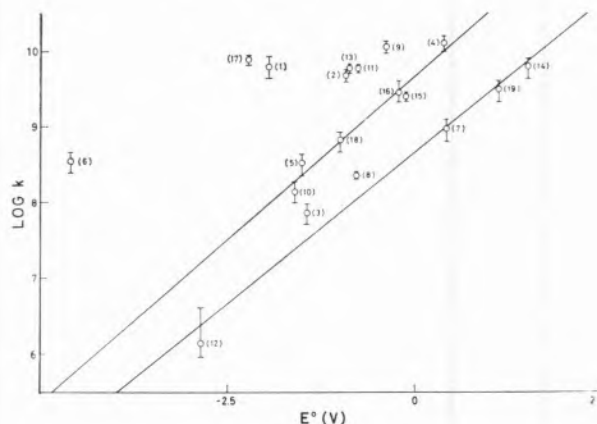


Fig. 1

Plot of $\log k_{\text{obs}}$ against standard oxidation potential for reaction of hydroxyl radical with metal ions. Numbers refer to number of ion in Table 1.

are plotted against the appropriate metal ion E° value (fig. 1). One potential problem in attempting a correlation such as this is that, because ligand rearrangement around the oxidized metal ion may follow electron-transfer, the equilibrium E° values measured by electrochemical techniques do not necessarily correspond to the same reaction which is studied kinetically. However, correcting the equilibrium E° values for ligand rearrangement is

only expected to alter them by at the most 0.2-0.3v, so that whilst this factor may alter the relative positions of some of the ions in the correlation plot, it is not expected to seriously affect its shape. From fig. 1 three clearly different types of behaviour are observed. For Cr (II), Ti (III), Sn (II), VO^{2+} , Cr (III) and Mn (II), a reasonable straight line is observed (least squares slope 0.85 ± 0.07). For the rare earth ions, a second, almost parallel line is observed (least squares slope 0.78 ± 0.07). With the other metal ions there is no correlation between the logarithm of the rate constant and the E° value. Strictly, we should correct the observed rate constants in the above plot for the diffusion of the reacting species [10]. However, this correction was found to make little difference to the general form of the graph, and as diffusion coefficients and sizes of the reacting species in solution are not known accurately, this correction was ignored for the correlation plot.

Possible explanations for the behaviour displayed on the graph can be given from a consideration of theoretical and literature data. Considering first the ions which show no correlation between $\log k$ and E° , Ag (I), Tl (I) and Au (I) (having a completed d shell) and Cu^{2+} undergo very rapid exchange of the coordinated water molecules [11], and it appears likely that the $\cdot\text{OH}$ radical will replace water at a similar rate (*ca* 10^9 - $10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), so that the reaction with these ions probably occurs *via* substitution of water by the hydroxyl radical, followed by intramolecular electron-transfer. Experimental support for this comes from pulse radiolysis studies of aqueous solutions of thallium (I) [12], silver (I) and copper (II) [13]. BERDNIKOV [6] has suggested on kinetic grounds that in the reaction of hydroxyl radical with Cu (II) a complex is formed between these two species with no overall electron-transfer. This certainly seems likely on thermodynamic grounds if the theoretical potential (-4.6 V , 30) of the $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{3+}$ couple is correct. However, ROSSEINSKY [14] has suggested that the E° value for this couple should be considerably lower than this, so that copper (III) formation cannot be ruled out. With the three cyano complexes substitution is not possible, and it is possible that the reaction goes *via* outer sphere electron-transfer. On the other hand many other inorganic anions, including cyanide [15] and thiocyanate [16] react with

hydroxyl radical by addition, followed in the latter case by electron-transfer, and it is quite possible that such a mechanism is operative here too.

With both the rare earth and transition metal ions reasonable correlations are observed, suggesting the possibility of simple outer sphere electron-transfer. However, the ions fall on two different lines, implying different mechanisms for the two groups of metal ions. To obtain further information on the mechanism, theoretical estimates of the rate of outer sphere electron-transfer have been made using the theory of MARCUS [4, 10]. According to this theory the free energy of activation (ΔG^*) of an electron-transfer reaction can be related to the overall free energy change of the reaction (ΔG°) by the equation.

$$\Delta G^* = W + \lambda/4 + \Delta G^\circ/2 + (\Delta G^\circ)^2/4\lambda$$

where W is the difference between the work of bringing together reactants and separating products. This is small compared with the other terms, and is ignored in the present treatment. λ is a solvent rearrangement parameter, given by

$$\lambda = (1/2a_1 + 1/2a_2 - 1/a_{12})(D_{\text{op}}^{-1} - D_s^{-1})(\Delta Z)^2 e^2$$

where a_1 , a_2 and a_{12} are the effective radii of reactants and transition state, D_{op} and D_s are optical and static dielectric constants of the medium, ΔZ is the number of electrons transferred, and e is the electronic charge. From these, the activation-energy controlled rate constant (k_{act}) can be determined

$$k_{\text{act}} = Z \exp(-\Delta G^*/RT)$$

where Z is the collision number in solution, taken as $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In the present calculations radii of the metal ions in solution were taken [14] as the crystal ionic radius plus 1.38 \AA (the contribution of the hydration sphere to the radius [17]. With VO^{2+} , the radius is assumed to be that of the VO^{2+} ion (1.93 \AA , [18]). The hydrated radius of the hydroxyl radical was assumed to be the gas phase $\cdot\text{OH}$ radical radius (from Ref. [19]) plus 1.38 \AA . The effective radius of the transition state (a_{12}) was considered to be the sum of a_1 and a_2 . An E° value of -1.9V was taken for the $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ couple [6, 20].

Values of the theoretical activation-energy-controlled rate constants for transition metal and rare earth ions are compared with experimental values in Table 2. The agreement between theoretical and experimental values is disappointing. This must be due in part to the large number of assumptions which have to be made for both reaction radii and E^0 values. However, the theoretical rates for the transition metal ions are of a similar order of magnitude to the experimental values, whilst those for the rare earth ions Sm^{2+} and Yb^{2+} are clearly not. These results support the idea that reaction between hydroxyl radicals and transition metal ions which do not have labile water ligands probably proceeds *via* outer sphere electron-transfer.

Table 2

Experimental and theoretical rate constants for reaction of hydroxyl radicals with metal ions

Ion	Ionic radius ^{a)} (Å)	Rate constants (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	
		Calculated	Observed
Cr(II)	0.89 [33]	1.10×10^{10}	1.2×10^{10}
Ti(III)	0.76 [18]	9.88×10^{10}	3.0×10^9
Sn(II)	0.93 [18]	9.13×10^{10}	2.5×10^9
VO ²⁺	1.93 [18]	8.10×10^8	6.4×10^8
Cr(III)	0.63 [18]	2.21×10^6	3.2×10^8
Mn(II)	0.80 [18]	1.02×10^6	1.4×10^8
Sm(II)	1.30 [33]	$< 10^4$	6×10^9
Yb(II)	1.22 [33]	1.87×10^5	3×10^9
Eu(II)	1.29 [33]	2.70×10^9	9×10^8
Fe(II)	0.74 [18]	1.13×10^{10}	2.3×10^8
Ce(III)	1.07 [18]	2.86×10^7	7.2×10^7

a) Numbers in brackets refer to references.

Further Marcus theory calculations were carried out on the reaction between hydroxyl radicals and rare earth ions. Rough agreement between theoretical and experimental rates was obtained if rare earth ion radii were assumed to be just the crystal ionic radii. Theoretical values obtained using this assumption were: Sm^{2+} , $k = 3.7 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Yb^{2+} , $k = 6.0 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Eu^{2+} , $k = 8.4 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. These calculations predict that the reaction of $\cdot\text{OH}$ radicals with Yb^{2+}

and Eu^{2+} should be controlled by diffusion ($k_{\text{diff}} = 1.1 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ calculated from the Debye equation [21] assuming diffusion coefficients of $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for the hydroxyl radical [1], and $0.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for the metal ions [22]), whereas in fact the rates are somewhat slower than that of the reaction of $\cdot\text{OH}$ and Sm^{2+} . It is not unreasonable that in these cases rough agreement between theory and experiment is observed by using the unhydrated crystal radius, as although rare earth ions are coordinated to a large number of water molecules in aqueous solution ($N = 12$ or 13 [23]), these are not bound very tightly and ligand exchange is rapid. Trivalent rare earth ions have rates 10^7 - $10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for exchange of their water molecules [24], and the rates for the divalent ions would be expected to be even faster, so that the mechanism could possibly involve ligand exchange followed by rate limiting electron-transfer in a water-bridged complex between the metal ion and the hydroxyl radical. The mechanism in this case is probably best considered as inner sphere electron-transfer, and theoretical rates should be modified to allow for both diffusion and exchange processes. Inner sphere mechanisms have previously been reported for certain oxidations of Eu (II) [25].

3 — CONCLUSIONS

Both empirical correlation plots, and theoretical calculations suggest that a variety of mechanisms are responsible for the oxidation of metal ions by hydroxyl radicals. With transition metal ions which can undergo rapid exchange of coordinated water molecules reaction probably occurs by substitution followed by intramolecular electron-transfer. With rare earth ions, substitution to give a water-bridged metal ion-hydroxyl radical species, followed by rate limiting electron-transfer is suggested as a possibility. The reaction between hydroxyl radicals and transition metal ions which cannot undergo rapid exchange of their water molecules probably occurs *via* an outer sphere electron-transfer mechanism.

Received. 18. Fev. 1976.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful to the Instituto Nacional de Investigação Científica (Projecto CQ-2) for financial support.

REFERENCES

- [1] DORFMAN L. M. and ADAMS G. E., *Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions*, National Bureau of Standards, Washington, D. C., NSRDS-NBS 46, pp 32-37 (1973).
- [2] HALPERN, J., *Quart. Rev.* **15**, 207 (1961).
- [3] See, for example, IRVINE, D. H., *J. Chem. Soc.*, 2977 (1959).
- [4] MARCUS, R. A., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964).
- [5] FARAGGI, M. and TENDLER, Y., *J. Chem. Phys.*, **56**, 3287 (1972).
- [6] BERDNIKOV, V. M., *Russian J. Phys. Chem.*, **47**, 1547 (1973).
- [7] COLLINSON, E., DANTON, F. S., MILE, B., TAZUKE, S. and SMITH, D. R., *Nature*, **198**, 26 (1963).
- [8] GRILLER, D. and INGOLD, K. U., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 630 (1974).
- [9] ELSON, I. H. and KOCHI, J. K., *J. Org. Chem.*, **39**, 2091 (1974).
- [10] MARCUS, R. A., *J. Chem. Phys.*, **43**, 3477 (1965).
- [11] SUTIN, N., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **17**, 119 (1966).
- [12] SCHWARZ, H. A., COMSTOCK, D., YANDELL, J. K., and DODSON, R. W., *J. Phys. Chem.*, **78**, 488 (1974).
- [13] BARKER, G. C. and FOWLES, P., *Trans Faraday Soc.* **66**, 1661 (1970).
- [14] ROSSEINSKY, D. R., *Chem. Rev.*, **65**, 467 (1965).
- [15] BEHAR, D., *J. Phys. Chem.*, **78**, 2660 (1974).
- [16] BEHAR, D., BEVAN, P. L. T. and SCHOLES, G., *J. Phys. Chem.* **76**, 1537 (1972).
- [17] HALLIWELL, H. F. and NYBURG, S. C., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1126 (1963).
- [18] AHRENS, L. H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155 (1952).
- [19] *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*. Chemical Society Special Publication, London (1958).
- [20] HENGLEIN, A., *Ber Bunsenges. physik. Chem.*, **78**, 1078 (1974).
- [21] DEBYE, P., *Trans. Electrochem. Soc.*, **82**, 265 (1942).
- [22] STERN, K. H. and AMIS, E. S., *Chem. Rev.*, **59**, 1 (1959).
- [23] HINTON, J. F. and AMIS, E. S., *Chem. Rev.*, **71**, 627 (1971).
- [24] GEIR, G., *Chimia*, **23**, 148 (1969).
- [25] CANDLIN, J. P., HALPERN, J. and TRIMM, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1019 (1964).
- [26] SAMUNI, A., MEISEL, D. and GZAPSKI, G., *J. C. S. Dalton*, 1273 (1972).
- [27] JAYSON, G. G., PARSONS, B. J. and SWALLOW, A. J., *J. C. S. Faraday I*, **68**, 2053 (1972).
- [28] WALTZ, W. C., AKHTAR, S. S. and EAGER, R. L. *Can. J. Chem.* **51**, 2525 (1973).
- [29] CHARLOT, G., BÉZIER, D. and COURTOT, J., «Tables of Constants and Numerical Data. 8. Selected Constants Oxydo-reduction Potentials», Pergamon, London (1958).
- [30] BURROWS, H. D., *J. Chem. Ed.*, in press.
- [31] JOHNSON, D. A., «Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry», Cambridge University Press, p. 129 (1968).
- [32] FARAGGI, M. and FEDER, A., *J. Chem. Phys.*, **56**, 3294 (1972).
- [33] STOCKAR, K., *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1409 (1950).

RESUMO

O estudo da variação das constantes cinéticas das reacções entre iões metálicos e o radical hidróxilo em soluções aquosas com o potencial de oxidação dos mesmos iões para a transferência de um electrão revela três comportamentos distintos. Com alguns iões não se verifica qualquer correlação entre $\log k$ e E° o que parece ser devido ao facto de a velocidade das reacções estar controlada pelo passo cinético da adição ou da troca do radical $\cdot\text{OH}$. Com os iões das terras raras e com muitos iões dos metais de transição há uma correlação linear entre $\log k$ e E° , sendo todavia a recta de correlação para as terras raras distinta da dos metais de transição. Cálculos das constantes cinéticas pela teoria de Marcus sugerem que a reacção entre os iões dos metais de transição e $\cdot\text{OH}$ seguem um mecanismo de transferência de electrão via a esfera externa de hidratação enquanto com os iões das terras raras a reacção parece ter lugar através da esfera interna de hidratação.



ESTUDO COMPARATIVO DE EFEITOS PRODUZIDOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E POR RADIAÇÃO IONIZANTE EM SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS AROMÁTICAS (1)

1 — INTRODUÇÃO

Nesta lição procuraremos sintetizar alguns efeitos produzidos por radiação ultravioleta e por radiação ionizante, em substâncias orgânicas aromáticas. Na sua estruturação partiu-se da hipótese de que ela se destinava a alunos que tivessem frequentado uma disciplina versando os aspectos químicos e físicos do radiamento [1].

Antes de iniciarmos a exposição convém recordar que em qualquer tipo de interacção radiação-matéria se podem distinguir as seguintes três frases consecutivas:

- formação de activações primárias como consequência da transferência de energia das radiações ao meio irradiado;
- evolução dessas activações;
- efeitos últimos das radiações susceptíveis de observação directa e de assim fornecerem indicações úteis sobre as duas primeiras fases.

De entre estes efeitos últimos destacamos a emissão luminosa (fluorescência e fosforescência), a formação de novas espécies químicas e os efeitos de natureza biológica. No que se segue limitar-nos-emos a lançar mão de conclusões de trabalhos sobre fluorescência de substâncias orgânicas aromáticas. Mais concretamente, analisaremos, na óptica da emissão de fluorescência, a natureza e evolução das excitações primárias e o rendimento, curva de declínio e espectro da emissão luminosa.

Começaremos precisamente por este último ponto fazendo a comparação dos espectros de fluorescência induzidos por radiação ultravioleta e por radiação ionizante.

2 — ESPECTRO DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

Independentemente do tipo de irradiação primária, a emissão de fluorescência por substâncias aromá-

(1) Texto da lição de síntese apresentada pelo autor em provas públicas para a obtenção do título de Agregado do grupo de disciplinas de Química-Física do I. S. T. (Março de 1975).

ticas resulta, em geral, da deexcitação radiactiva de uma molécula que sofre uma transição do primeiro estado singuleto, S_1 , para o estado fundamental, S_0 [2].

É pois de prever que, para um dado meio, os espectros dessa emissão sejam análogos quer ela seja consequente a uma excitação com radiação ultravioleta quer tenha sido provocada por interacção de partículas ionizantes.

É o que efectivamente se observa na fig. 1 na qual se comparam os espectros de fluorescência do

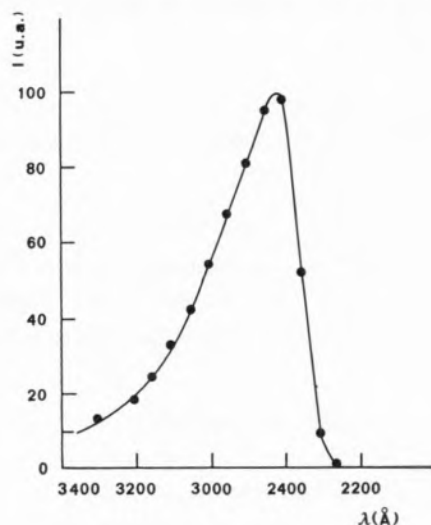


Fig. 1

Espectro de emissão de fluorescência do benzeno excitado por partículas β (pontos) e por radiação ultravioleta (curva a cheio) [3]

benzeno irradiado por partículas β e por radiação ultravioleta [3]. O mesmo se constata na fig. 2 entre os espectros obtidos com uma solução de antraceno em tolueno excitada por estas radiações e por partículas α [4].

A analogia que podemos encontrar entre os espectros de emissão de fluorescência não subsiste em relação a outros dos pontos que nos propusemos analisar e que trataremos a seguir começando pelo problema da natureza das excitações primárias.

3 — NATUREZA DAS EXCITAÇÕES PRIMÁRIAS

A recolha de informações sobre a natureza das excitações primárias pode ser realizada através da análise de espectros de absorção de radiação

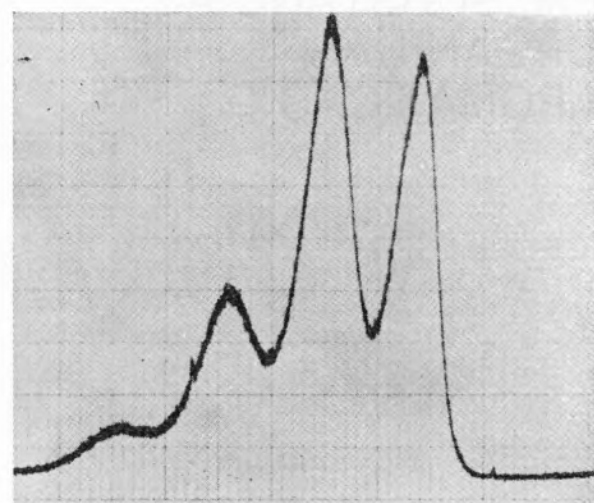
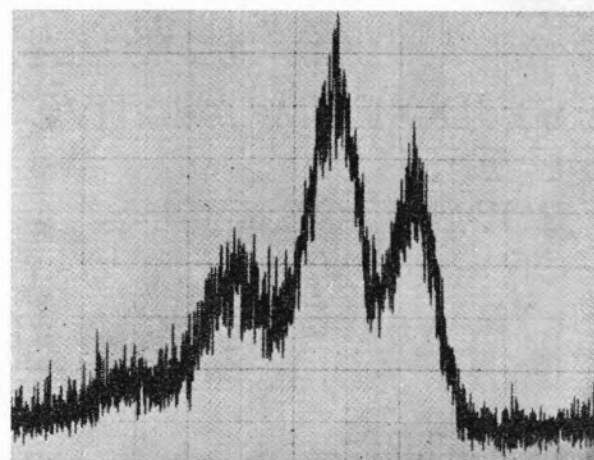
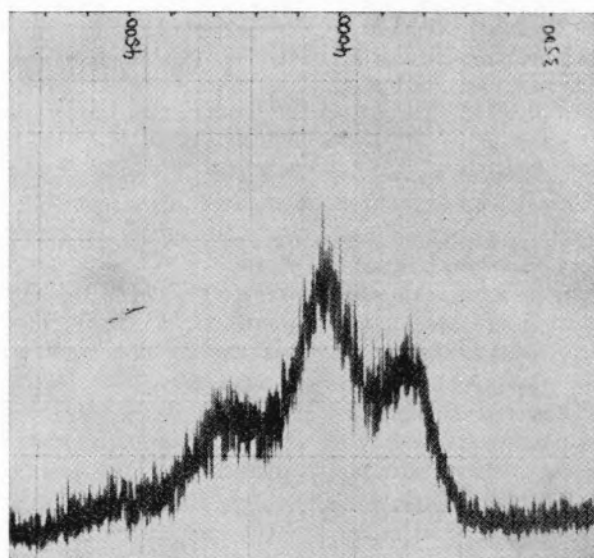


Fig. 2

Espectros de emissão de fluorescência de uma solução de antraceno em tolueno (0,33 mg/l) excitada por (a) radiação β , (b) partículas α e (c) radiação ultravioleta [4]

ultravioleta ou de espectros de perda de energia de electrões difundidos inelasticamente pelas moléculas do alvo irradiado. Esses espectros indicam na verdade o tipo de transições electrónicas que se verificam em cada caso.

Para facilitar a exposição analisaremos separadamente o que se passa com a radiação ultravioleta e com as partículas ionizantes.

3.1 — IRRADIAÇÃO COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A previsão da natureza das excitações primárias decorre do conhecimento da probabilidade de transição radiactiva entre dois estados moleculares, a qual é proporcional ao quadrado do momento dipolar de transição, μ_{12} , entre os estados vibrónicos inicial e final. De uma maneira geral se uma tal passagem resulta de uma absorção de energia, ela é caracterizada pela força de oscilador-grandeza física sem dimensões definida pela expressão [5]:

$$f_{12} = \frac{1}{3} \frac{E}{R} \frac{|\mu_{12}|^2}{(ea_0)^2} \quad (1)$$

em que R é a energia de Rydberg, e a carga do electrão, a_0 o raio de Bohr e E a energia absorvida pela molécula.

Uma transição é dita fortemente permitida quando acompanhada por um momento μ_{12} elevado e proibida se $\mu_{12} = 0$ [2, 5]. São assim teoricamente proibidas as transições entre estados de multiplicidade diferente. Por outro lado, o momento dipolar de transição deve ser invariante em todas as operações de simetria pelo que, se assim for, a transição será igualmente proibida [2, 5].

Certas transições, não obstante serem teoricamente interditas, verificam-se na prática. Isto pode ser determinado por perturbações de origem intra ou intermolecular que modificam o sistema de electrões moleculares. Um exemplo de uma tal perturbação é o acoplamento spin-orbita que torna viáveis transições entre estados de multiplicidade diferente [2, 5, 6]. A acção de certos modos de vibração pode, por sua vez, modificar as propriedades de simetria das moléculas e possibilitar dessa maneira

que se realizem transições proibidas por simetria. Este efeito é tanto mais importante quanto a excitação se fizer para um estado próximo de outro para o qual a transição é permitida [5, 6].

É interessante verificar como se aplicam as considerações anteriores a um caso concreto. Escolhemos para o efeito o benzeno cujos níveis de energia, singletos e tripletos, estão indicados na fig. 3 [7]. Em conformidade com as regras de transição indicadas, são proibidas, devido à variação de multiplicidade, as excitações levando uma molécula do estado fundamental singuleto, S_0 , para os

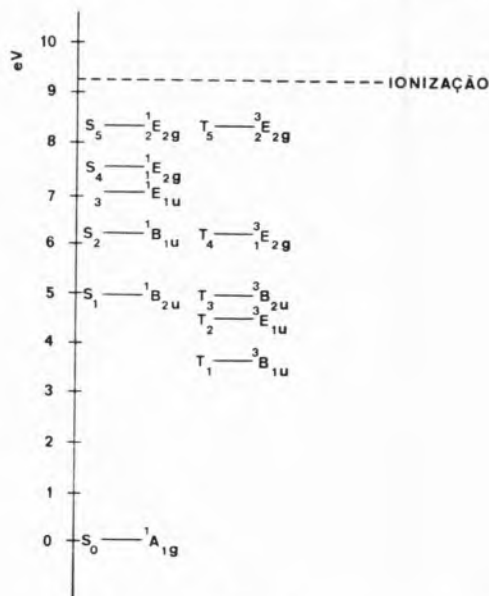


Fig. 3
Energia dos estados excitados singletos e tripletos [7]

estados tripletos $T_1, T_2 \dots$. Por razões de simetria são igualmente proibidos os processos $S_1 \leftarrow S_0$ e $S_2 \leftarrow S_0$. A estas duas últimas transições correspondem, no entanto, forças de oscilador não nulas (respectivamente iguais a 0,0016 e 0,094) embora muito inferiores à obtida para a transição $S_2 \leftarrow S_0$ ($f \approx 0,88$) [7, 8] (1). A probabilidade de excitação dos estados tripletos é praticamente nula ($f \approx 7,10^{-9}$ para $T_2 \leftarrow S_0$ e $\approx 10^{-10}$ para $T_1 \leftarrow S_0$) [7].

O espectro de absorção de ultravioleta do benzeno reflecte bem estes valores relativos da força de oscilador. Assim, como se pode observar na fig. 4 o pico mais intenso corresponde à excitação ao

(1) Estes valores referem-se ao benzeno no estado vapor.

estado S_3 , seguindo-se por ordem decrescente de intensidade os picos referentes aos processos $S_2 \leftarrow S_0$ (uma ordem de grandeza inferior), $S_1 \leftarrow S_0$ (três ordens de grandeza mais baixo).

As excitações primárias no caso da irradiação do benzeno por ultravioleta correspondem essencialmente aos estados para os quais as transições são opticamente permitidas. Estas excitações são pro-

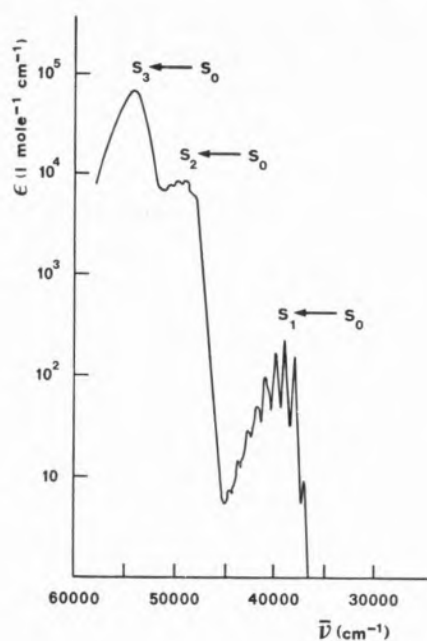


Fig. 4

Espectro de absorção do benzeno em *n*-hexano [7, 9]

duzidas em moléculas que sofrem o impacto dos fótons incidentes e têm por isso um carácter localizado e pontual. Tais conclusões não se observam com a generalidade das partículas ionizantes como veremos a seguir.

3.2 — IRRADIAÇÃO COM PARTÍCULAS IONIZANTES

Por uma questão de simplificação vamos limitar ao problema da natureza das excitações primárias produzidas por electrões. As conclusões que indicaremos são, aliás, extrapoláveis aos outros tipos de partículas ionizantes. Por outro lado, é conveniente considerar a acção dos electrões classificando-os em três grupos de acordo com a sua energia. Assim, sem preocupação de rigor na fixação dos limites energéticos, vamos tratar separadamente: um grupo

englobando corpúsculos de fraca energia (algumas centenas de eV) mas animados de velocidades nitidamente superiores à dos electrões moleculares; num segundo grupo incluiremos os que têm energias próximas dos níveis moleculares; o terceiro refere-se a partículas rápidas (energia da ordem ou superior ao KeV) e que se distinguem do primeiro pelo número mais elevado de electrões secundários que originam.

Começamos por abordar as excitações produzidas por difusão inelástica dos electrões do primeiro grupo para os quais é válida a desigualdade

$$v \gg \frac{Ze^2}{h} \quad (2)$$

em que v é a velocidade desses electrões e o segundo membro representa a velocidade dos electrões K dos átomos do meio irradiado. Pode demonstrar-se que a secção eficaz de excitação das moléculas do alvo, a um nível E_n , é dada pela expressão

$$\sigma_n = \frac{2\pi e^4}{mv^2} \frac{f_{on}}{E_n} \text{Log} \frac{2mV^2}{E_n} \quad (3)$$

sendo m e e respectivamente a massa e a carga eléctrica do electrão e f_{on} a força do oscilador referente à transição para o nível energético E_n [10, 11]. No caso presente o valor de f_{on} identifica-se com o da força do oscilador óptico equivalente [12, 13]. Admitindo que o termo em logaritmo influi pouco no valor de σ_n podemos concluir, a partir da relação 3, que o número de estados excitados de energia E_n produzidos por difusão inelástica de electrões de velocidade v é proporcional à razão f_{on}/E_n . Conhecida esta razão podemos pois prever o tipo de excitações primárias mais prováveis.

No caso particular do benzeno sabe-se que os valores de f_{on}/E_n referentes às transições $S_3 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ e $S_1 \leftarrow S_0$ são respectivamente da ordem de 10^{-1} , $1,5 \cdot 10^{-2}$ e $3 \cdot 10^{-4}$ [14] (1). Como na irradiação por ultravioleta, a transição mais provável é portanto a $S_3 \leftarrow S_0$. O espectro de perda de energia de electrões por difusão inelástica deve pois ser idêntico ao espectro óptico de absorção. É o que

(1) Valores referentes ao benzeno no estado vapor.

efectivamente podemos observar na fig. 5 em que se representa a repartição dos electrões difundidos em função da perda de energia sofrida numa difusão inelástica [15]. Na verdade o pico referente à transição $S_3 \leftarrow S_0$ é de longe o mais intenso. Esta analogia não se verifica se a energia dos electrões incidentes for da ordem de grandeza da dos electrões moleculares. A aproximação de Born [10, 13] em que se baseia a dedução da expressão 3 já não é aplicável, pelo que não podemos utilizá-la para prevermos a natureza das excitações primárias.

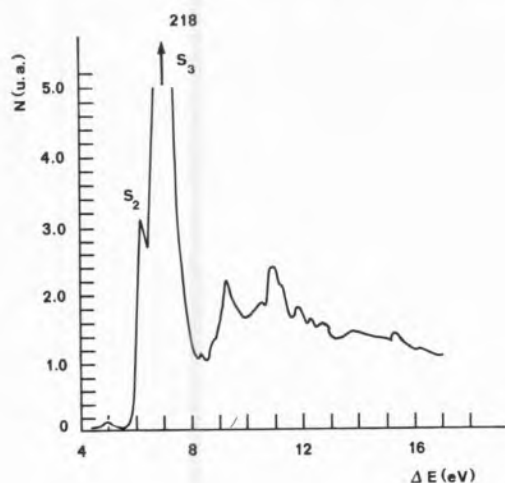


Fig. 5

Espectro de perda de energia por difusão inelástica de electrões de 300 eV em benzeno [15] traduzindo a distribuição do número N de electrões difundidos em função da perda de energia ΔE

Vamo-nos socorrer, para o efeito, de trabalhos recentes de MERKEL et al. [16] sobre difusão de electrões lentos em benzeno. Alguns dos resultados obtidos por estes autores estão indicados na fig. 6. Nela se representa a variação das secções eficazes de excitação do benzeno por difusão inelástica de electrões lentos em função da sua energia e referentes às transições $S_3 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ e $T_1 \leftarrow S_0$. Isto permite-nos verificar que as excitações a «níveis opticamente proibidos» são francamente prováveis se a energia dos electrões incidentes for inferior ao potencial de ionização do benzeno (≈ 9 eV [(2)]). No entanto a probabilidade desses processos diminui bruscamente quando a energia do corpúsculo se aproxima da de ionização do meio. No que respeita à transição $S_3 \leftarrow S_0$ passa-se exactamente o contrário: a secção eficaz só é

importante para energias próximas da ionização diminuindo a seguir, mas de uma maneira lenta, à medida que aumenta a energia da partícula incidente.

O aparecimento das excitações opticamente proibidas explica-se, por um lado, através de um processo de troca de electrões só viável se as energias dos electrões incidentes e moleculares forem muito próximas. Há, por outro lado, que considerar mecanismos envolvendo momentos multipolares de transição não nulos [13, 17]. A secção eficaz destes processos diminui segundo um factor $1/E$ enquanto que a da excitação $S_3 \leftarrow S_0$ varia segundo um factor $1/E$ ($\log E$). Isto justificaria as diferenças observadas no andamento das curvas da fig. 6 [13, 17].

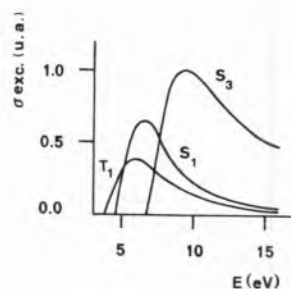


Fig. 6

Secção eficaz relativa de excitação das transições $S_3 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ e $T_1 \leftarrow S_0$ do benzeno por difusão inelástica de electrões de energia E [16]

Na fig. 7 estão representados espectros de perda de energia por difusão inelástica, em benzeno, de electrões de energia compreendida entre 6 e 14 eV [16]. No espectro indicado em (a) que foi obtido com corpúsculos de 6 eV, além da excitação de níveis vibracionais de S_0 , só se observam picos referentes a transições opticamente interditas ($T_1 \leftarrow S_0$, $T_2 \leftarrow S_0$ e $S_1^* \leftarrow S_0$). Como se verifica em 7b o andamento da energia do electrão incidente para 8 eV faz aparecer uma lombia correspondente à excitação do nível S_2 , bem como um pico traduzindo a formação de estados excitados S_3 . A importância deste pico é no entanto mais relevante no espectro indicado em 7c pois a energia de 11 eV supera o valor do potencial de ionização do benzeno. Pela mesma razão observa-se ainda uma contribuição importante dos fenómenos iónicos a qual se acentua com o aumento da energia dos electrões

como aliás se observa em 7d. Note-se, porém, que uma fracção não desprezável dos processos moleculares, consequentes a transferências de energia superiores à de ionização, conduz à formação de estados superexcitados, isto é, a estados ligados de energia superior ao limiar de ionização [18].

dente que é cedida ao meio irradiado é transferida em colisões deste tipo [19].

Contrariamente ao que se verifica na irradiação com ultravioleta e com electrões lentos, em que as activações primárias ficam praticamente localizadas na região de «encontro» do corpúsculo incidente

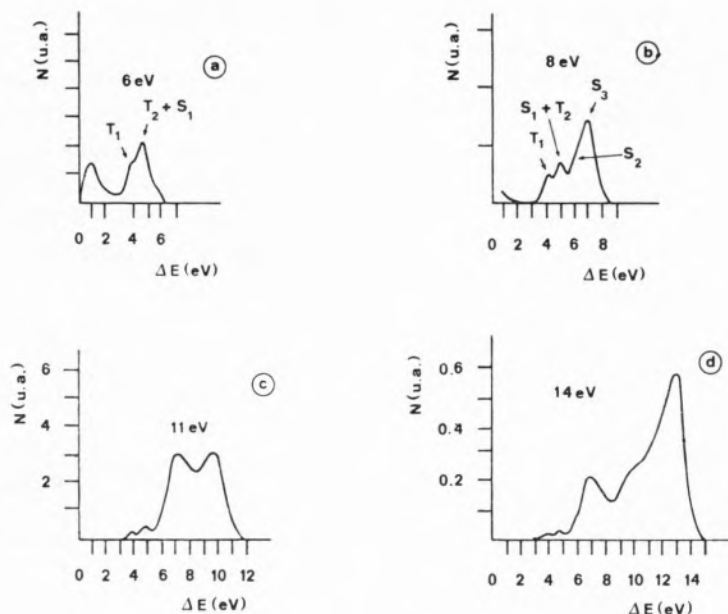


Fig. 7

Espectros de perda de energia por difusão inelástica de electrões em benzene [16]. Energia dos electrões: (a) 6 eV, (b) 8 eV, (c) 11 eV e (d) 14 eV

Os espectros da fig. 7 põem, pois, em evidência que a probabilidade relativa de excitação de níveis opticamente proibidos, por difusão de electrões lentos (de velocidades idênticas às dos electrões moleculares), pode ser elevada. Procuremos agora ver o que se passa com corpúsculos de energias mais elevadas e que constituem o terceiro grupo atrás referenciado.

Uma consequência importante da irradiação de um dado meio material com electrões rápidos (energias da ordem ou superiores ao KeV), que convém desde já assinalar, é que as moléculas do alvo ficam sujeitas a um fluxo elevado de partículas. Este é constituído, além do corpúsculo primário, por electrões secundários, terciários, etc., que resultam de colisões centrais das partículas primária e secundárias com os electrões moleculares. Pode, aliás, demonstrar-se que metade da energia inci-

com uma molécula, a passagem de um electrão rápido é deste modo acompanhada de uma «explosão» de electrões secundários que podem induzir activações bem longe do percurso da partícula incidente.

O conjunto de corpúsculos primários, secundários, terciários, etc., a que fica submetido o meio, constitui o espectro de degradação da partícula primária. Este é definido por uma grandeza $Y(T)$ que representa o número de electrões de energia T que atravessam, por unidade de tempo e de energia, um volume esférico de secção unitária [20, 21]. Na fig. 8 apresentamos, como exemplo, a forma do espectro de degradação de um electrão de 100 KeV em água [22].

Os corpúsculos lentos do espectro de degradação, que constituem uma fracção importante do mesmo, produzem, no meio irradiado, o tipo de excitações

a que nos referimos a propósito dos dois primeiros grupos de electrões. Ocupemo-nos agora da natureza das excitações induzidas pelos corpúsculos rápidos do espectro de degradação. É, porém, útil ter uma ideia prévia sobre a distribuição estatística das transferências individuais de energia. Com essa

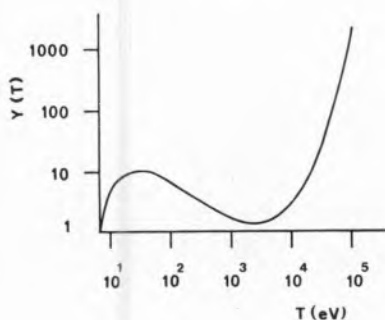


Fig. 8

Espectro de degradação de um electrão de energia igual a 10^5 eV na água [22]

finalidade apresentamos na fig. 9 uma tal distribuição. Nela se representa, com efeito, a fracção de electrões difundidos inelasticamente, em função da perda de energia sofrida em cada colisão, por electrões de 20 KeV incidindo num filme de «formward» [23]. A análise da curva da fig. 9 permite verificar que a transferência de energia mais provável se situa à volta dos 20 eV enquanto que a perda de energia média é aproximadamente igual a 60 eV [23].

Voltando ao problema da natureza das activações primárias vamos-nos referir ao caso mais complexo dos meios condensados. Neles, a probabilidade de excitação produzida por um electrão rápido é, em geral, expressa em termos da constante dielétrica do meio a qual é função da frequência de excitação [13, 24-26]. Assim na expressão

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{2\pi e^4}{mv^2} \frac{1}{E} \frac{df}{dE} \text{Log} \frac{2mv^2}{E} \quad (4)$$

que dá a secção eficaz diferencial de excitação referente a uma transferência de energia $E = h\omega$ [11, 13]. O produto $(1/E) (df/dE)$ escreve-se na forma

$$\frac{1}{h\omega} \frac{df}{d(h\epsilon)} = \frac{m}{2\pi^2 e^2 h^2 N} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (5)$$

em que N é o número de moléculas do meio irradiado por unidade de volume e $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$

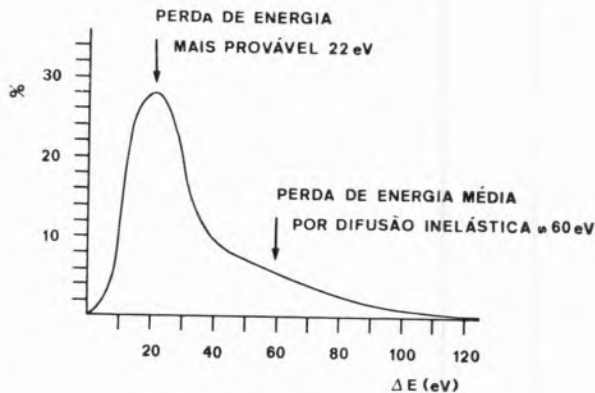


Fig. 9

Variação da fracção de electrões difundidos inelasticamente em função da perda de energia ΔE no caso de irradiação de um filme de Formward por electrões de 20 KeV [23]

representam, respectivamente, a parte real e imaginária da constante dielétrica [13, 24].

A abundância relativa de um estado dotado de uma energia de excitação igual a $h\omega$ é portanto definida pela fracção $\epsilon_2(\omega)/[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]$ pelo que, uma vez conhecidos os valores de ϵ_1 e de ϵ_2 , podemos ter informações sobre a natureza das excitações primárias.

A determinação experimental de ϵ_1 e de ϵ_2 pode ser feita a partir de medidas de reflectância de fôtons [27]. Os resultados obtidos, por esse método, com filmes de poliestireno [27], estão indicados na fig. 10a. Os valores do factor $\epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ calculados a partir destes resultados estão, por sua vez, representados na fig. 10b, podendo-se observar na curva vários máximos a baixas energias, bem como uma banda larga centrada à volta dos 20 eV.

Uma vez que $\epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ determina a probabilidade de excitação, a curva da fig. 10b deve ser comparada com espectros de perda de energia por difusão inelástica de electrões. Com esta finalidade apresentamos um tal espectro na fig. 10c que foi obtido por difusão de electrões de 20 KeV em filmes de poliestireno [28]. Nele é possível identificar um máximo na zona dos 7 eV e uma banda larga à volta dos 20 eV.

O máximo de menor energia do espectro corresponde ao pico observado na curva da fig. 10b aproximadamente a 7 eV. Ele tem sido interpretado como traduzindo a excitação individual de elec-

de 20 KeV é aproximadamente igual a 20 eV (ver fig. 9), podemos concluir que a maior parte das excitações produzidas por estas partículas deve corresponder à formação de plasmões. A con-

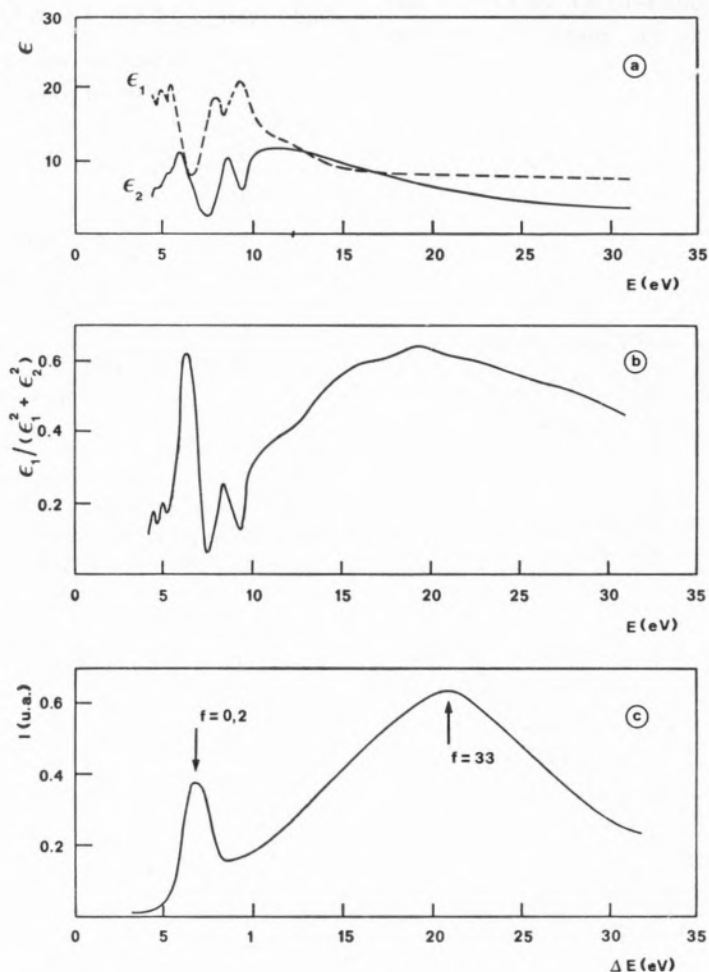


Fig. 10

(a) Valores experimentais das componentes real ϵ_1 , e imaginária, ϵ_2 , da constante dieléctrica, ϵ , do poliestireno, obtidos por CARTER et al. [27] a partir de medidas de reflectância de fótons em função da energia destes [24]; (b) valores da grandeza $\epsilon_1/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ calculados a partir dos valores dados em (a) [24]; (c) espectro de perda de energia por difusão inelástica de electrões de 20 KeV em poliestireno [24, 28]

trões π [29] embora, mais recentemente, alguns autores suponham tratar-se em parte de excitação de electrões σ [30].

No que respeita à banda larga do espectro nota-se igualmente uma analogia razoável com a curva de 10b, o que fortalece o significado atribuído ao factor $\epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$. A origem desta banda é atribuída à formação de estados de oscilação colectiva dos electrões de valência designados por plasmões [24-26, 31]. Se nos lembrarmos de que a perda de energia mais provável de um electrão

firmá-lo estão cálculos de força do oscilador que atribuem um valor $f = 33$ a esses processos contra $f = 0,2$ para a transição a 7 eV [29]. De acordo com diversos autores [24, 32, 33] os plasmões decaem rapidamente, num tempo de 10^{-15} s e a sua energia é transferida para um electrão molecular dando origem a um estado superexcitado.

Os processos primários decorrentes da interacção de um electrão rápido levam portanto a uma gama heterogénea de estados activados: estados excitados opticamente permitidos ou não, essencial-

mente devido à acção dos corpúsculos lentos do espectro de degradação da partícula primária, estados superexcitados, na grande maioria produzidos pelos corpúsculos rápidos do espectro de degradação, e iões positivos resultantes de colisões centrais. Dado que o número de electrões secundários, terciários, etc., pode ser muito elevado, estas activações espalham-se no meio à volta da trajectória da partícula incidente.

4 — EVOLUÇÃO DAS EXCITAÇÕES PRIMÁRIAS

Sintetizados os principais tipos de excitações primárias vamos agora referenciar, muito sucintamente, os mecanismos de evolução dessas excitações. Focaremos em primeiro lugar as que se situam energeticamente abaixo do potencial de ionização e que são as mais importantes numa irradiação com radiação ultravioleta. Deixaremos para depois o problema dos estados superexcitados que é específico da irradiação com partículas ionizantes.

4.1 — ESTADOS EXCITADOS ABAIXO DO POTENCIAL DE IONIZAÇÃO

Os processos moleculares envolvidos na deexcitação destes estados podem classificar-se em radioactivos ou não radioactivos conforme sejam ou não acompanhados da emissão de radiação. Começaremos pelos do segundo tipo limitando-nos, porém, aos que mais directamente são susceptíveis de originarem excitações S_1 e T_1 (moléculas excitadas nos níveis singuleto S_1 e tripleto T_1).

Uma transição não radiactiva tem, em geral, lugar entre estados vibrónicos de igual energia total como se esquematiza na fig. 11. É designada por conversão interna se se realizar entre níveis electrónicos da mesma multiplicidade e por intercombinação não radiactiva se envolver estados de multiplicidade diferente. A probabilidade $W_{1n, 2m}$ de uma transição não radiactiva entre um estado inicial (1n) e um estado final (2m) é definida, por unidade de tempo, pela relação 6 em que $\rho(E)$ é a densidade de estados finais e os parâmetros $V_{1,2}$ e $S_{1n,2m}$

$$W_{1n, 2m} = \frac{2\pi}{h} V_{1,2}^2 \rho(E) S_{1n,2m}^2 \quad (6)$$

são dados pelos integrais das expressões 7 e 8 [2, 5, 6]:

$$V_{1,2} = \int \psi_2^* V \psi_1 d\tau \quad (7)$$

$$S_{1n,2m} = \int \chi_{1n} \chi_{2m} d\tau \quad (8)$$

A grandeza $V_{1,2}$ só depende praticamente das configurações electrónicas dos estados inicial e final caracterizados respectivamente pelas funções de onda ψ_1 e ψ_2 . São-lhe aplicáveis as considerações



Fig. 11

Representação esquemática das transições não radiativas entre um estado inicial e um estado final definidos respectivamente pelas funções de onda $\psi_{1,n}$ e $\psi_{2,m}$.

feitas a propósito do momento dipolar de transição pelo que os processos de deexcitação entre níveis de igual multiplicidade são favorecidos. Por sua vez o integral de acoplamento, $S_{1n,2m}$, das funções de onda de vibração χ_{1n} e χ_{2m} , é tanto maior quanto menor for a diferença entre os estados vibrónicos inicial e final.

A conversão interna dos estados elevados deve portanto realizar-se em cascata, entre níveis moleculares vizinhos, para o estado excitado mais baixo, singuleto ou tripleto consoante a multiplicidade do estado inicial. Dado que o intervalo de energia entre os estados S_1 e S_0 é relativamente

elevado (comparado com o verificado entre estados mais energéticos), o valor do integral de acoplamento é neste caso pequeno pelo que a conversão para S_0 é pouco provável. No caso do benzeno a constante cinética desta transição seria da ordem de 10^4 s^{-1} a qual é bem inferior aos valores estimados para a conversão entre níveis elevados: 10^{11} a 10^{13} s^{-1} [2, 34].

Uma vez que na intercombinação não radiactiva se verifica variação de multiplicidade o valor de $V_{1,2}$ é pequeno e a sua probabilidade é inferior à da conversão interna. A constante cinética respectiva pode ser da ordem de 10^7 s^{-1} pelo que a intercombinação só é competitiva com processos lentos como, em certos casos, a fluorescência [2].

A transição radiactiva mais comum é a fluorescência que corresponde à deexcitação de excitações S_1 para o estado fundamental S_0 . A fosforescência envolve níveis de multiplicidade diferente pois tem lugar entre estados T_1 e S_0 . Ambos os processos são caracterizados pela chamada constante radiactiva τ_{21} que se define como sendo a constante de tempo de deexcitação do estado excitado se a emissão espontânea de fótons fosse o único mecanismo de deexcitação. O seu valor é dado pela relação 9 [2] em que n é o índice de refração do meio e $\bar{\nu}$ o número de ondas correspondente à

$$\tau_{21} = \frac{3h}{64\pi^4 n \bar{\nu}^3 \left| \vec{\mu}_{12} \right|^2} \quad (9)$$

energia de excitação molecular. A constante radiactiva é pois tanto menor quanto maior for o valor do momento de transição $\vec{\mu}_{12}$. Explica-se deste modo que a fluorescência seja um processo muito mais rápido do que a fosforescência na medida em que esta envolve a variação de multiplicidade e portanto é caracterizada por um momento $\vec{\mu}_{12}$ muito inferior ao da fluorescência.

4.2 — ESTADOS SUPEREXCITADOS

Os principais mecanismos de declínio dos estados superexcitados que podem conduzir à emissão

de fluorescência são a auto-ionização, a conversão interna e a dissociação em dois estados excitados [24, 35]. Em meios gasosos a conversão interna e a auto-ionização têm constantes cinéticas idênticas [36]. De acordo com trabalhos recentes a auto-ionização é o principal processo de deexcitação em meios condensados e o seu rendimento é praticamente unitário [35, 37-39].

Quer a conversão interna para um nível excitado elevado quer a dissociação da excitação são normalmente seguidas de processos idênticos aos considerados em 4.1.

Na auto-ionização a energia do estado superexcitado é repartida pelo ião positivo e pelo electrão podendo este último ficar com energia suficiente para produzir novas excitações. Na verdade, quer em consequência de colisões inelásticas ou de fenómenos de troca electrónica, quer após a sua

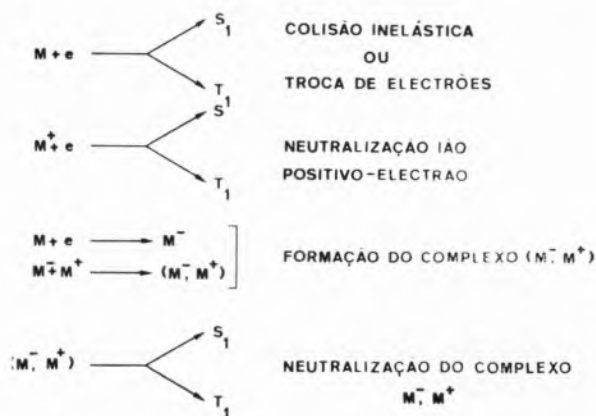


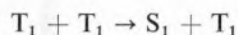
Fig. 12

Processos de excitação molecular que podem ser atribuídos aos electrões libertados na auto-ionização de estados superexcitados

neutralização com um ião positivo, estes electrões dão origem a excitações singuletos S_1 ou tripletos T_1 . Por outro lado há ainda que considerar a hipótese de o electrão ser captado por uma molécula neutra. O ião negativo resultante pode formar com um ião positivo um complexo cuja neutralização é susceptível de conduzir ao aparecimento de novos excitações S_1 e T_1 . É de notar que alguns destes mecanismos, que estão esquematizados na fig. 12, podem ser consecutivos se a energia inicial do electrão for suficiente para o efeito. A principal consequência desse facto é que a deexcitação de um

estado superexcitado pode, deste modo, originar mais do que um estado excitado.

Tal como no caso em que a excitação primária se situa abaixo do potencial de ionização, o declínio dos estados superexcitados leva rapidamente, num tempo da ordem dos 10^{-11} s [24, 35], à formação de excitações S_1 e T_1 . Na evolução destes últimos há porém, que considerar um novo processo de que não falámos em 4.1. e que é sobretudo importante na irradiação com partículas de elevado poder ionizante. Neste caso, além dos excitações S_1 e T_1 provenientes dos estados superexcitados, há que ter em conta os que resultam da acção dos corpúsculos lentos do espectro de degradação da partícula primária. Isto justifica o aparecimento, no meio irradiado, de regiões dotadas de densidades de excitação elevadas. Nelas a produção de estados tripletos é favorecida podendo existir regiões em que a razão T/S entre o número de excitações tripletos e o de singuletos seja superior a 3 [40]. O aumento da densidade de excitações T_1 provoca mecanismos de interacção tripleto-tripletos dos quais destacamos a reacção



por poder ser seguida de emissão de fluorescência. Diz-se que neste caso, a excitação foi diferida do canal dos tripletos para o dos singuletos. A fluorescência partindo de excitações S_1 obtidos na reacção anterior é por isso denominada por «fluorescência diferida», reservando-se o nome de «fluorescência pronta» para a emissão luminosa proveniente da deexcitação dos estados S_1 formados directamente. A interacção tripleto-tripletos referida é a responsável pelas diferenças existentes entre as curvas de declínio da fluorescência obtidas sob irradiação ultravioleta e sob interacção de partículas ionizantes. No parágrafo 6 voltaremos a este assunto convindo abordar agora o problema do rendimento da emissão luminosa.

5 — RENDIMENTO DA EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

Uma outra consequência da existência de regiões com densidades de excitação elevadas é a possibilidade de se verificarem fenómenos muito rápidos

de degradação de energia. São os chamados efeitos de traço característicos da acção das partículas ionizantes, não observados com radiação ultravioleta, e que têm enorme importância na comparação dos rendimentos luminosos obtidos com os dois tipos de irradiação em estudo. Como anteriormente começaremos por nos referir à radiação ultravioleta.

5.1 — IRRADIAÇÃO POR ULTRAVIOLETA

Neste caso convém separar o que se passa quando se excita só o nível singuleto S_1 do que se observa se a excitação se situar a níveis mais elevados.

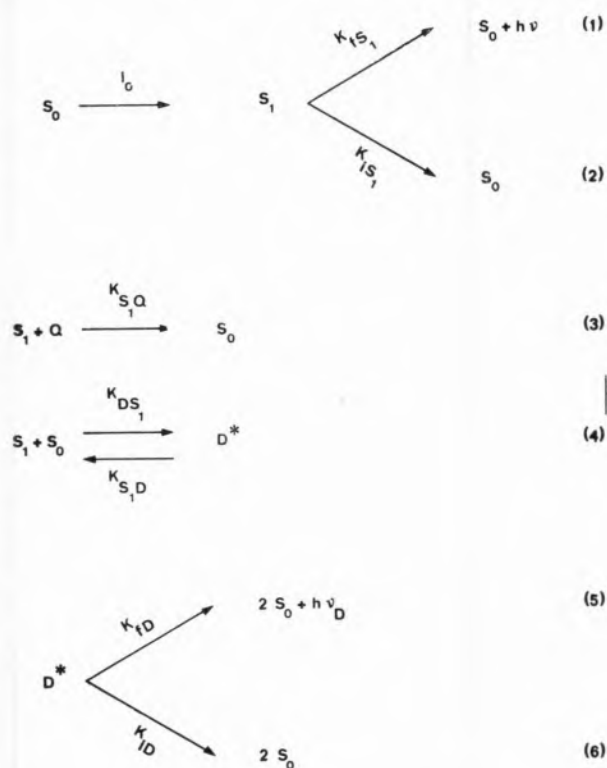


Fig. 13

Mecanismos de deexcitação de estados singuletos S_1 presentes em alguns sistemas orgânicos unitários sob irradiação ultravioleta

5.1.1 — EXCITAÇÃO DO NÍVEL S_1 . RENDIMENTO QUÂNTICO DE FLUORESCÊNCIA

Para definirmos o rendimento quântico de fluorescência vamos-nos socorrer de três exemplos de

sistemas orgânicos unitários que suporemos irradiados em regime estacionário e de forma a produzir só excitações a níveis S_1 . Começaremos pelo mais simples, isto é, por um sistema unitário diluído sem impurezas. Neste caso a deexcitação dos estados S_1 pode fazer-se pelos processos 1 e 2 da fig. 13, isto é, quer por emissão de fluorescência (constante cinética K_{fS_1}), quer por extinção interna (constante cinética K_{iS_1}) [2]. A variação ao longo do tempo da concentração (S_1) de excitações S_1 é dada pela equação

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_0 - (K_{fS_1} + K_{iS_1})[S_1] \quad (10)$$

em que I_0 é a intensidade da radiação incidente. Imposta a condição de estacionariedade, $d[S_1]/dt = 0$, obtém-se

$$[S_1] = \frac{1}{K_{fS_1} + K_{iS_1}} I_0 \quad (11)$$

Dado que a intensidade de emissão de fluorescência é dada por $I_{S_1} = K_{fS_1}[S_1]$, podemos relacioná-la com o valor da intensidade I_0 , através da expressão

$$I_{S_1} = \frac{K_{fS_1}}{K_{fS_1} + K_{iS_1}} I_0 \quad (12)$$

que por sua vez permite concluir que o rendimento quântico de fluorescência, η , para o sistema considerado, é dado por

$$\eta = \frac{K_{fS_1}}{K_{fS_1} + K_{iS_1}} \quad (13)$$

Neste caso o rendimento η é igual à eficiência quântica de fluorescência q_{S_1} que é, como se sabe, a razão entre o número de fotões emitidos por um sistema de moléculas diluídas e o número de moléculas excitadas no estado S_1 considerado igual ao número de fotões absorvidos.

Um sistema unitário diluído um pouco mais complexo pode ser o que se obtém adicionando ao anterior uma impureza Q. Vamos admitir que esta

tem a particularidade de exercer uma acção de extinção da fluorescência através de colisões, controladas pela difusão, $S_1 - Q$, entre uma molécula de Q e um excitação S_1 . Nestas condições, além das reacções 1 e 2 da fig. 13, há que considerar a reacção 3 da mesma figura. Por outro lado temos que introduzir na equação 11 um termo $K_{S_1}[Q][S_1]$ em que K_{S_1} é a constante cinética referente ao processo de extinção e $[Q]$ a concentração da impureza. O rendimento quântico de fluorescência passa a ser [2]

$$\eta = \frac{S_1}{1 + X_Q[Q]} \quad (14)$$

sendo

$$X_Q = \frac{K_{S_1}[Q]}{K_{fS_1} + K_{iS_1}} \quad (15)$$

A expressão do rendimento η devem ainda mais complexa se considerarmos um sistema unitário concentrado sem impurezas. Na verdade o aumento da concentração molar da substância fluorescente pode ser acompanhada de uma diminuição do rendimento da emissão. Esta extinção de fluorescência, dita «por concentração», é devida à formação de excímeros. Nestes sistemas observam-se dois tipos de fluorescência: uma proveniente dos excitações S_1 (emissão do monómero) e outra devida à emissão do excímero. Os processos moleculares envolvidos estão também indicados na fig. 13. Além das reacções 1 e 2 interessam os mecanismos 4, 5 e 6 traduzem respectivamente a formação do excímero (constantes cinéticas K_{DS_1} e K_{S_1D}), a emissão do excímero (constante cinética K_{fD}) e a extinção interna do excímero (constante cinética K_{iD}) [2]. A dedução teórica da expressão do rendimento quântico de fluorescência é, neste caso, mais complexa. Ela deverá partir das duas equações cinéticas seguintes

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_0 + K_{S_1D}[D^*] - (K_{S_1} + K_{DS_1}[S_0])[S_1] \quad (16)$$

e

$$\frac{d[D^*]}{dt} = K_{DS_1}[S_0][S_1] - (K_D + K_{S_1D})[D^*] \quad (17)$$

referentes, respectivamente, ao monómero e ao excímero e em que $[S_0]$ é a concentração da substância fluorescente e

$$K_{S_1} = K_{rS_1} + K_{iS_1}$$

$$K_D = K_{rD} + K_{iD}$$

Para cada tipo de emissão deduz-se um rendimento quântico sendo o rendimento global dado pela soma de dois termos, η_{S_1} e η_D que correspondem respectivamente ao rendimento do monómero e do excímero. As expressões obtidas para estes últimos são as seguintes [41]:

$$\eta_{S_1} = \frac{q_{S_1}}{1 + \frac{[S_0]}{C_h}} \quad (18)$$

$$\eta_D = \frac{q_D}{1 + \frac{C'_h}{[S_0]}} \quad (19)$$

Na equação 18 a grandeza C_h representa o valor da concentração $[S_0]$ para a qual a intensidade do monómero é metade do valor correspondente ao sistema diluído; por sua vez a grandeza C'_h que aparece em 19 é o valor de $[S_0]$ para o qual a intensidade da emissão do excímero é metade do valor que se obteria para o caso de $[S_0] = \infty$.

Poderíamos considerar aqui muitos outros tipos de sistemas com interesse no estudo da fluorescência. Como, por exemplo, o caso dos sistemas binários que contêm duas substâncias fluorescentes. Não o faremos por isso alargar muito este parágrafo sem grande vantagem para a síntese comparativa que se pretende fazer.

5.1.2 — CASO DA EXCITAÇÃO A NÍVEIS ELEVADOS. EFEITO β

Nos três exemplos que observámos admitimos que a excitação da substância fluorescente era feita ao nível do primeiro estado excitado singuleto. Interessa por isso abordar agora o problema da excitação a níveis mais elevados, isto é, da influência da natureza do estado excitado primário no rendimento de fluorescência.

Começaremos por fazer referência à regra de VAVILON enunciada por este cientista a partir da análise de vários resultados experimentais [42]. Essa regra diz-nos que o rendimento quântico de fluorescência é independente do comprimento de onda de excitação, o que corresponde a admitir um rendimento unitário para a conversão interna dos níveis excitados elevados para o nível S_1 . Conhecem-se, porém, vários desvios a esta regra nomeadamente através dos resultados de LIPSKY [43] e de CONTE [44] referentes, respectivamente, a derivados benzénicos e naftalénicos. O aparecimento de rendimentos de conversão interna para S_1 inferiores à unidade é genericamente denominado por efeito β . Na fig. 14 estão indicados alguns resultados experimentais que põem em evidência este efeito [39, 44, 45]. Nela se representa a variação em função do comprimento de onda de excitação, da razão $\beta = \eta_\lambda/\eta_{\lambda_1}$ entre os rendimentos quânticos de fluorescência obtidos para um dado comprimento de onda λ e no caso de a excitação se fazer ao nível S_1 . A análise das diversas curvas permite concluir que, de uma maneira geral, a intensidade de fluorescência diminui para valores decrescentes de λ , apresenta um patamar quando se excita o nível S_2 e um mínimo quando se excita a S_3 . Nos casos das curvas da fig. 14b e 14c, nota-se um aumento apreciável do valor de β após os mínimos observados.

A explicação teórica do andamento das curvas que traduzem o efeito β não é ainda bem conhecida. São vários, e por vezes contraditórios, os mecanismos que têm sido apresentados como responsáveis pela diminuição do rendimento de conversão interna. Entre eles citaremos: efeitos de diluição [44], intercombinação não radiactiva [43], fenómenos de extinção de superfície [41], reacções bimoleculares [44], conversão interna directa dos

níveis elevados para o estado fundamental [43], formação de estados superexcitados [39], processos fotoquímicos [39, 46-50], formação de um «isómero físico» instável [41, 50]. Na realidade nenhum

substâncias mas, quando aplicado a outras, acaba por prever resultados em contradição com os observados.

5.2 — IRRADIAÇÃO COM PARTÍCULAS IONIZANTES

No caso de uma irradiação por partículas ionizantes é usual utilizar como medida do rendimento luminoso uma das duas grandezas seguintes: o rendimento de radioluminescência, dS/dE , definido como o número de fótons emitidos por unidade de energia perdida pela partícula primária e a luminescência específica, dS/dx , definida como o número de fótons emitidos por unidade de percurso da partícula primária. Nas expressões desses rendimentos devem intervir o rendimento quântico de fluorescência, com um significado idêntico ao considerado em 5.1, e os efeitos de traço característicos das radiações com alto poder ionizante e resultantes de densidades de excitações elevadas de que nos vamos agora ocupar.

Podemos pôr em evidência os efeitos de traço através, por exemplo, do estudo da variação da intensidade de radioluminescência, S , de substâncias orgânicas aromáticas, em função da energia E das partículas incidentes [51]. Na verdade os desvios à linearidade que a função $S(E)$ apresenta por valores baixos da energia podem ser relacionados com esses efeitos. Isto explica-se se nos lembrarmos que a perda de energia específica dE/dx de um corpúsculo ionizante aumenta para valores decrescentes de E [11]. Com efeito, as partículas menos energéticas transferindo, para o meio irradiado, maiores quantidades de energia por unidade de percurso dão origem a regiões onde a densidade de activação é elevada e em que são altamente prováveis certos mecanismos de degradação da energia de excitação dos excitões S_1 e T_1 . São precisamente estes processos de deexcitação não radiactiva que provocam a diminuição de intensidade de fluorescência responsável pelo desvio à linearidade da função $S(E)$ e que estão na base dos efeitos de traço.

A degradação dos excitões S_1 está razoavelmente conhecida sendo atribuída a interacções bimoleculares singuleto-singuleto ou singuleto-triplete [52] da forma

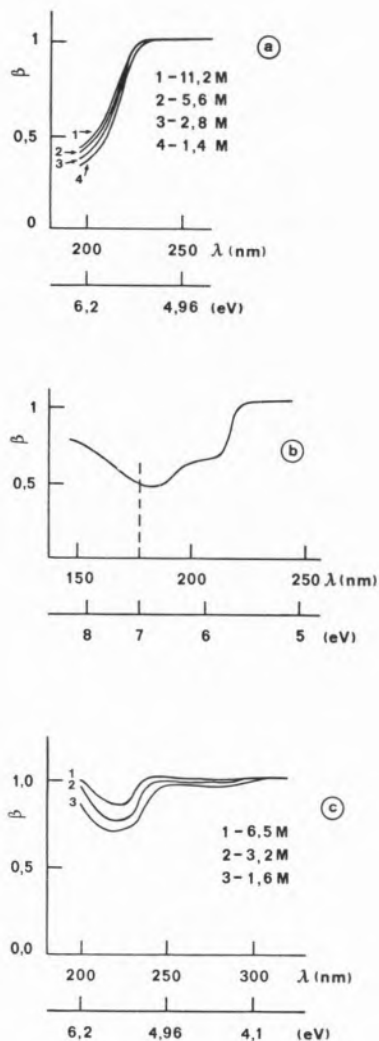
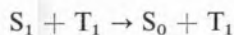
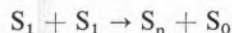
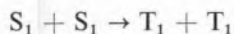


Fig. 14

Varição em função do comprimento de onda de excitação da razão $\beta = \eta_\lambda/\eta_1$ entre os rendimentos quânticos de fluorescência que se obtêm excitando com o comprimento de onda λ e com o correspondente à excitação do nível singuleto S_1 . Curvas obtidas com: (a) soluções desoxigenadas de benzeno em ciclo-hexano com várias concentrações [44]; (b) solução desoxigenada $1,8 \cdot 10^{-2} M$ de NPO em benzeno [39]; (c) soluções desoxigenadas de etilnaftaleno em ciclo-hexano com várias concentrações [45]

destes mecanismos consegue fornecer uma explicação geral do efeito β . Cada um deles pode conseguir justificar o que se passa com certas



Uma vez que a constante de tempo de emissão da fluorescência pronta é independente da natureza e da energia da partícula primária [53], estas reacções têm que decorrer num tempo muito mais curto que a emissão luminosa e não estar em competição com ela. Isto só é possível em regiões exibindo densidades em excitações S_1 muito elevadas (da ordem dos 10^{16} cm^{-3} para o antraceno [54]).

A degradação dos estados tripletos não está ainda esclarecida admitindo-se, por analogia com a dos singletos, que ela seja devida a interacções bimoleculares só igualmente prováveis em regiões com grande densidade de activações [54, 55].

O estudo dos efeitos dos mecanismos de degradação deve pois exigir o conhecimento da distribuição espacial das diversas excitações produzidas no meio irradiado. A esquematização dessa distribuição é normalmente traduzida nos chamados modelos de traço das partículas ionizantes [19, 54, 56]. Na fig. 15 está representado um destes modelos para electrões e para partículas pesadas que foi proposto precisamente com o objectivo de deduzir uma expressão teórica do rendimento da radio-luminescência [54]. No caso dos electrões foram considerados separadamente:

— As moléculas excitadas pelos corpúsculos secundários de energia $\leq 50 \text{ eV}$ ou pela desactivação de plasmões produzidos por electrões de energia superior a 300 eV . Estas moléculas consideram-se isoladas em regiões designadas por «spurs».

— As moléculas activadas por electrões de energia compreendida entre 50 e 300 eV . Os «spurs» neste caso interpenetram-se aumentando a densidade de activação. Formam-se deste modo os «blobs» onde são possíveis os processos de degradação dos excitações S_1 e T_1 .

Na irradiação com partículas pesadas, além dos «spurs» e dos «blobs» produzidos pelos electrões secundários de energia $\geq 300 \text{ eV}$, importa ainda assinalar, junto à trajectória da partícula primária, a formação de um traço com simetria cilíndrica. Este é o resultado da interpenetração dos diversos

«blobs» e «spurs» criados pelos electrões secundários de energia inferior a 300 eV .

Partindo deste modelo e tendo em conta os processos de degradação mencionados foi deduzida uma expressão teórica para a luminescência específica, dS/dx , de cintiladores orgânicos aromáti-

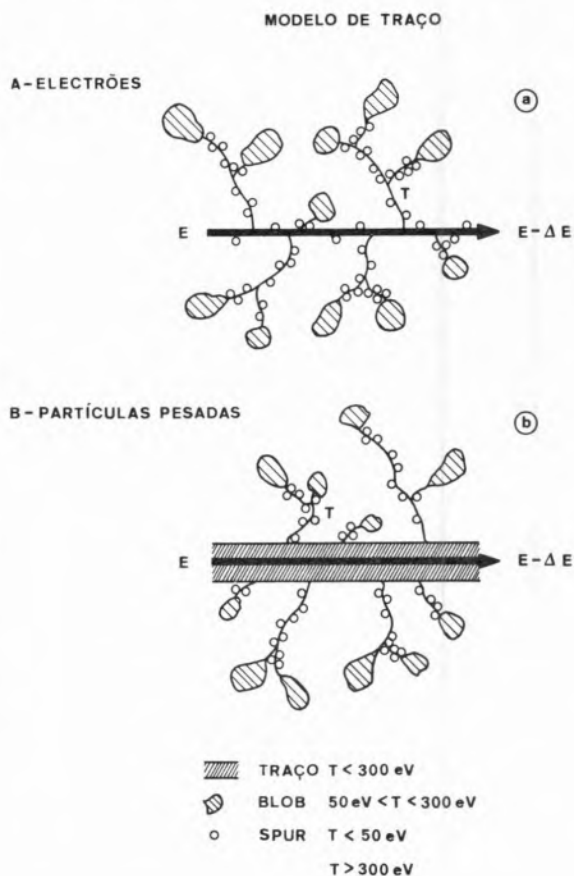


Fig. 15

Modelo de traço das partículas ionizantes representando a distribuição espacial das actividades produzidas por electrões (a) e partículas pesadas (b) [54]

cos [57, 58]. Esta expressão é a soma de dois termos dL/dx referentes respectivamente à emissão pronta e diferida e que são dados por

$$\frac{dL}{dx} = \frac{\eta}{W_s} \left\{ (1 - \Phi_1) \frac{dE}{dx} \text{Exp} \left[- (1 - \Phi_1) \frac{dE}{dx} B_s \right] + \Phi_2 \frac{dE}{dx} \exp \left(- \Phi_2 B_s \frac{dE}{dx} \right) + (\Phi_1 - \Phi_2) \frac{dE}{dx} \right\} \quad (20)$$

e

$$\frac{dL'}{dx} = \frac{\eta\alpha}{W_T} \left\{ (1 - \Phi_1) \frac{dE}{dx} \text{Exp} \left[- (1 - \Phi_1) \frac{dE}{dx} B_T \right] + \Phi_2 \frac{dE}{dx} \exp \left(- \Phi_2 B_T \frac{dE}{dx} \right) + (\Phi_1 - \Phi_2) \frac{dE}{dx} \right\} \quad (21)$$

Cada um destes termos é, como se vê, dado pela soma de três parcelas que se referem, pela ordem indicada em 20 e 21, às contribuições das excitações produzidas no traço, nos «blobs» e nos «spurs». Em dL/dx aparece a energia média, W_S , de formação de estados singletos sem ter em conta os efeitos de degradação na qual está incluída a probabilidade média de conversão interna.

de excitações S_1 nelas produzidos. No caso do traço e dos «blobs», este número é multiplicado por uma exponencial que define a probabilidade de um excitação S_1 escapar à degradação. As três parcelas da expressão são finalmente multiplicadas pelo rendimento quântico de fluorescência. A expressão de dL'/dx é idêntica à de dL/dx aparecendo um novo parâmetro α que mede a probabilidade de formação de um excitação S_1 por cada interação tripleto-tripletto. A energia média W_T tem um significado semelhante ao de W_S .

Os valores dos parâmetros B_S e B_T que aparecem nas exponenciais caracterizam os processos de degradação. Por sua vez $(1 - \Phi_1)$, Φ_2 e $(\Phi_1 - \Phi_2)$ definem as fracções de energia perdida respectivamente no traço, nos «blobs» e nos «spurs».

Na figura 16 as curvas teóricas referentes às luminescências específica total, dS/dx e diferida, dL'/dx , obtidas a partir das expressões 20 e 21 são com-

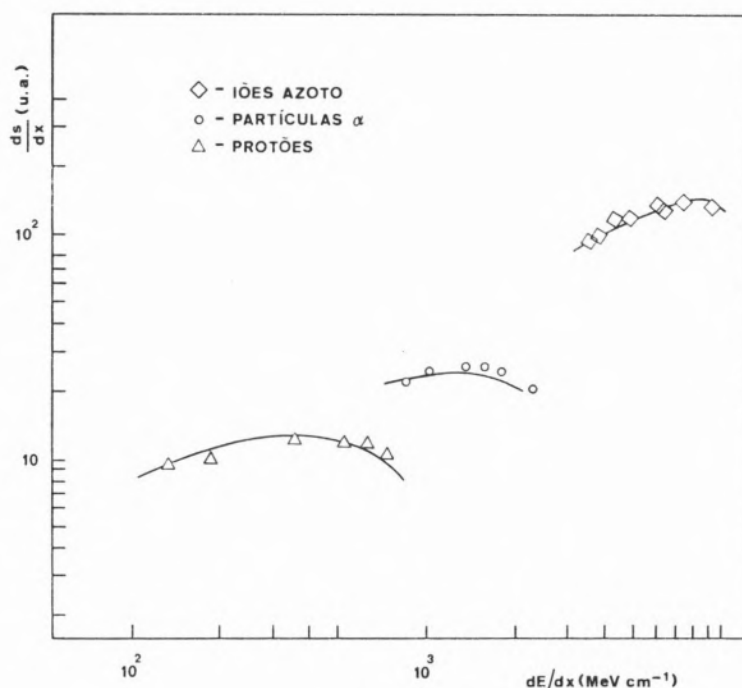


Fig. 16

Varição da luminescência específica do cintilador plástico NE 102A em função da perda de energia específica de partículas ionizantes. Curvas teóricas (a cheio); resultados experimentais: protões (Δ), partículas α (\circ) e iões azoto (\diamond) [57,58]

Esta grandeza divide a energia transferida, por unidade de percurso da partícula primária, para as moléculas de cada uma das regiões consideradas no modelo de traço de forma a se obter o número

paradas com resultados de experiências [59] realizadas com filmes do cintilador plástico NE102A, irradiados com protões, partículas α e iões azoto. Estes resultados fornecem pois um bom aval ao

modelo proposto para o estudo do rendimento de radioluminescência. Por outro lado, põem em evidência a maior complexidade do problema do rendimento luminoso quando as substâncias são irradiadas por partículas ionizantes.

$$I = K_{fS_1} e^{-\frac{1}{\tau_S} t} \quad (23)$$

$$I = K_{fS_1} e^{-\frac{1}{\tau_Q} t} \quad (24)$$

$$\frac{1}{\tau_Q} = \frac{1}{\tau_S} + K_{S_1 Q} [Q] \quad (25)$$

$$I_M = \frac{K_{fS_1} (\lambda_2 - X)}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \left| e^{-\lambda_1 t} + B e^{-\lambda_2 t} \right| \quad (26)$$

$$I_D = \frac{K_{fD} K_{DS_1} [S_1]}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \left| e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right| \quad (27)$$

$$B = (X - \lambda_1) / (\lambda_2 - X) \quad (28)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[X + Y \mp \left[(Y - X)^2 + 4K_{DS_1} K_{S_1 D} [S_0] \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (29)$$

$$X = K_{S_1} + K_{DS_1} [S_0] \quad (30)$$

$$Y = K_D + K_{S_1 D} \quad (31)$$

Fig. 17

Expressões teóricas da intensidade luminosa e das constantes de tempo da emissão de fluorescência de sistemas orgânicos unitários: (23) sistema diluído puro; (24 e 25) sistema diluído com uma impureza Q; (26 a 31) sistema concentrado com formação de excímeros

6 — CURVAS DE DECAIMENTO DA FLUORESCÊNCIA

Para completar a nossa síntese resta-nos comparar as curvas de decaimento, ao longo do tempo, da intensidade de fluorescência. Com esse fim começaremos por apresentar conclusões obtidas em trabalhos com radiação ultravioleta e referentes aos

sistemas que tomámos como exemplo ao falarmos do rendimento quântico de fluorescência. As expressões teóricas da intensidade luminosa e das constantes de tempo que foram deduzidas para cada um desses sistemas [2, 41, 60] estão resumidas na fig. 17. As equações 23 a 25, que dizem respeito respectivamente a sistemas unitários diluídos puros e com impurezas, mostram que a emissão de fluo-

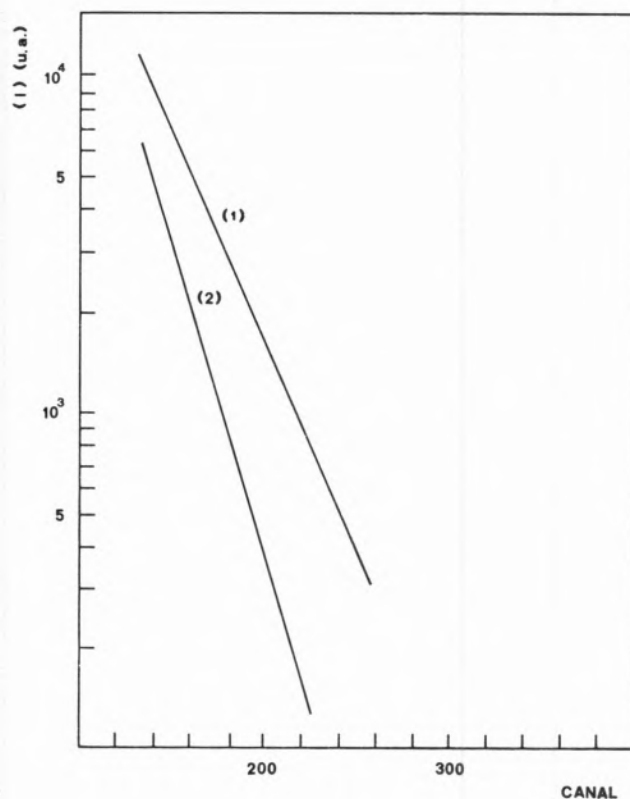


Fig. 18

Curvas de declínio da fluorescência de uma solução $2.10^{-3} M$ de DPA em ciclo-hexano [61]. Curva (1): solução pura; curva (2): solução contendo $3.10^{-1} M$ de tetracloreto de carbono

rescência pode ser interpretada por uma lei exponencial simples e que a constante de tempo do declínio é menor quando estamos em presença de uma impureza ($\tau_x < \tau_s$). É o que aliás se observa na fig. 18 em que representámos as curvas das funções $I(t)$ obtidas em duas soluções $2.10^{-3} M$ de DPA em ciclo-hexano, uma pura e outra contendo tetracloreto de carbono. As expressões 26 a 31 da fig. 17 referem-se ao caso de sistemas unitários em que se observa a formação de excímeros e

indicam que o decaimento quer da intensidade I_M do monómero quer da intensidade I_0 do excímero não deveria seguir uma lei exponencial simples. No entanto, uma vez que da expressão 29 se pode concluir que $\lambda_2 > \lambda_1$, é de prever que as exponenciais que contêm o parâmetro λ_2 possam ser desprezadas ao fim de um dado intervalo de tempo.

λ_1 e λ_2 e outra, de constante aproximadamente igual a λ_1 . Este comportamento está consistente com a expressão (26) em que B, dado por (28), é função da concentração [60].

Podemos pois prever que, sob excitação ultravioleta, a emissão de fluorescência acaba por seguir uma lei exponencial. O mesmo não pode ser afirmado

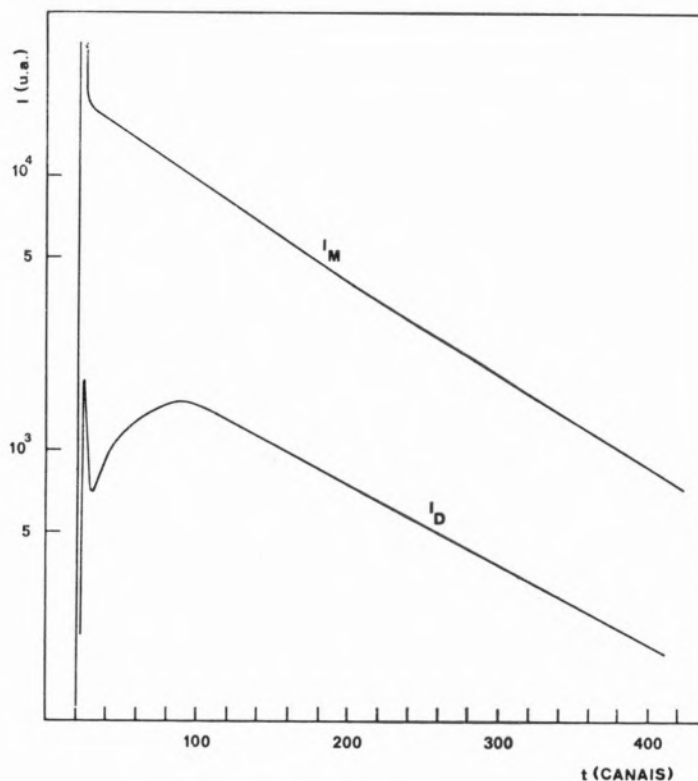


Fig. 19

Curvas de declínio da emissão do monómero (I_M) e do excímero (I_D) do pireno em solução $6 \cdot 10^{-5} M$ em ciclo-hexano [61]

A partir desse instante as curvas de declínio das intensidades I_M e I_D seriam portanto regidas por uma mesma lei exponencial. Porém, isto só é válido para valores da concentração $[S_0]$ inferiores a um dado valor limite dependente da natureza do sistema em estudo e da temperatura [41, 60]. Um exemplo em que as intensidades I_M e I_D obedecem às condições anteriores é o caso de uma solução $6 \cdot 10^{-5} M$ de pireno em ciclo-hexano que se apresenta na fig. 19. Para concentrações $[S_0]$ superiores ao limite referido o decaimento da emissão do monómero pode ser decomposto em duas exponenciais, uma de constante intermédia entre

no caso de irradiação com partículas ionizantes devido essencialmente à existência da componente diferida a que fizemos referência anteriormente. Na verdade, ao contrário do que se passa com a emissão pronta, a intensidade da emissão diferida é dada por uma expressão bem diferente das que traduzem o declínio da fluorescência excitada por radiação ultravioleta [62]. Dada a sua complexidade não a apresentaremos na sua totalidade. Limitar-nos-emos a indicar a expressão aproximada

$$I_{DIF} \approx \frac{M}{[1 + A \text{Log}(1 + t/t_a)]^2 (1 + t/t_a)}$$

que se refere ao declínio da emissão diferida a partir do instante em que a emissão pronta pode ser considerada nula. Nesta expressão M e A são constantes cujo valor depende das características do meio e t_a um parâmetro relacionado com o raio médio do traço da partícula primária e com o coeficiente de difusão das moléculas excitadas no estado tripleto [62, 63]. A decomposição qualitativa

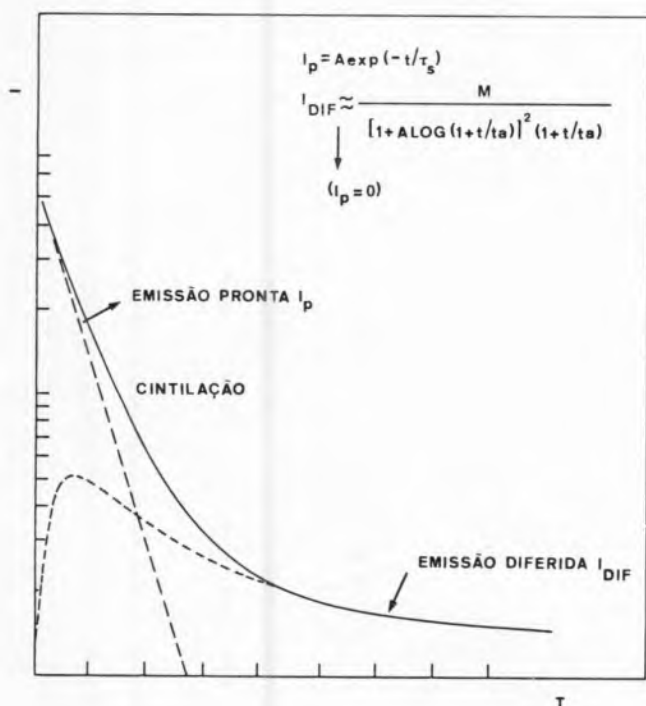


Fig. 20

Decomposição qualitativa da curva de declínio da fluorescência no caso de irradiação de uma substância aromática pura com partículas ionizantes

do sinal luminoso nas suas componentes pronta e diferida está indicada na fig. 20, podendo, deste modo, verificar-se o andamento da emissão diferida ao qual se aplica a expressão 32.

Na fig. 21 estão representadas as curvas de declínio da fluorescência do estilbeno obtidas irradiando-o com partículas α , radiação γ ou radiação ultravioleta [63]. Só neste último caso é que se observa uma variação exponencial pura. Por outro lado, a componente diferida presente nas duas outras curvas é mais importante quando utilizamos partículas α . Isto justifica-se porque tendo as partículas um poder ionizante mais elevado do originaria for-

mação de um maior número de excitações tripleto que, como foi dito, são responsáveis pela emissão diferida.

7 — CONCLUSÃO

Nesta lição apresentámos uma síntese de efeitos produzidos pela radiação ultravioleta e por partículas ionizantes em meios orgânicos aromáticos, tendo sido focados alguns aspectos relacionados com a natureza, evolução e distribuição das excitações primárias bem como com o rendimento, espectro e declínio no tempo da emissão de fluorescência. Mostrámos, deste modo, que há processos moleculares que se observam independentemente da natureza do corpúsculo primário o que nos permitiu, por exemplo, justificar a analogia existente entre os espectros da fluorescência emitida após os dois tipos de irradiação. Por outro lado, conceitos como o de rendimento quântico de fluorescência, constante de tempo são comuns no tratamento da interacção das radiações consideradas. Em contrapartida, fizemos notar que se verificam diferenças muito importantes no que se refere à natureza, número e distribuição das excitações. Nesse sentido demos relevo ao facto de os corpúsculos com carga eléctrica, ao contrário da radiação ultravioleta, produzirem ionizações em que os electrões libertados podem adquirir energia suficiente para se afastarem da trajectória da partícula primária e provocarem, fora dela, um número apreciável de activações (além das induzidas directamente pelo corpúsculo incidente). No que respeita à natureza das excitações primárias foi acentuado que elas correspondem, no caso de partículas ionizantes, a níveis de energia mais elevados, por vezes superiores ao valor do potencial de ionização, como é o caso dos estados colectivos de oscilação (plasmões) e dos estados superexcitados. Referimos também que os níveis de energia directamente excitados pela radiação ultravioleta são, em geral, inferiores ao valor da energia de ionização e que as moléculas afectadas pela interacção se situam junto à região de impacte dos fotões incidentes. Isto equivale a dizer que as excitações primárias são pontuais e isoladas, o que é bem diferente do que se passa ao irradiarmos com partículas ionizantes. Além de mais numerosas, as activações neste caso espalham-se por uma região,

mais ou menos extensa, centrada na trajectória do corpúsculo incidente. Esta diferença na distribuição espacial das activações leva, no estudo da interacção das partículas ionizantes, à necessidade de estruturação de modelos descrevendo essa distribuição. Referimo-nos a um deles o qual distingue,

no meio irradiado, regiões em que as activações são de estados tripletos é muito mais provável quando utilizamos corpúsculos com carga eléctrica e, em consequência disso, dissemos que a curva de declínio de emissão resulta da sobreposição de dois sinais luminosos, pronto e diferido, com origens

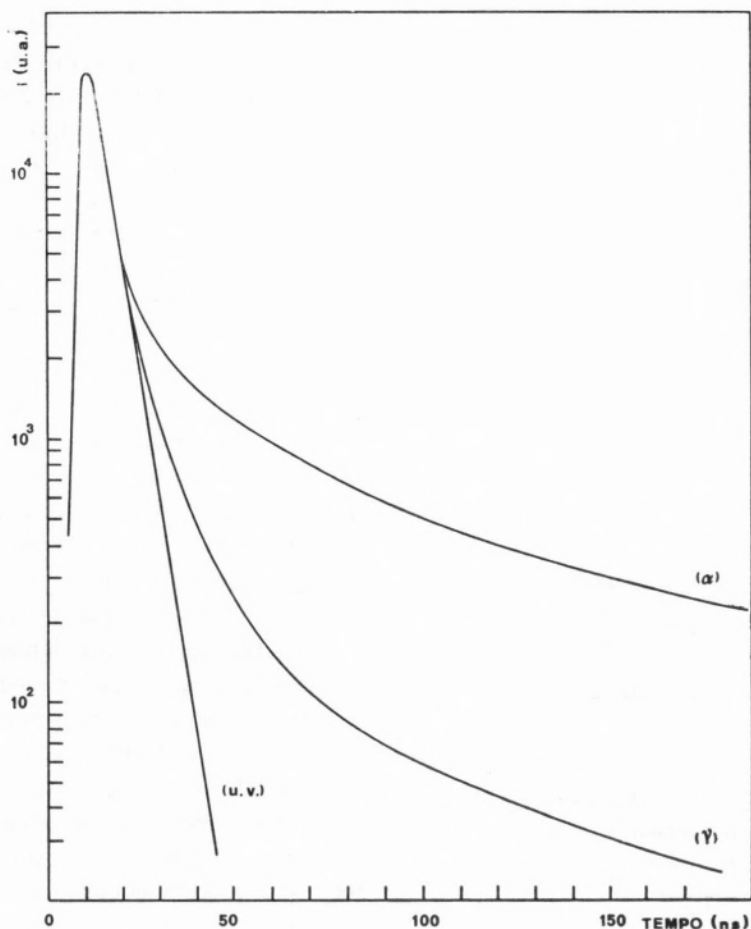


Fig. 21

Curvas de declínio da emissão de fluorescência do estilbeno excitado por radiação ultravioleta, radiação γ e partículas α [63]

físicas diferentes. Mostrámos, por fim, que este facto confere à curva de declínio uma forma não isoladas («spurs») e zonas (traço e «blobs») contendo um número tão elevado de excitações que têm lugar interacções entre elas. Estas interacções foram, por sua vez, relacionadas com os efeitos

de traço característicos da acção das partículas ionizantes e determinantes no valor do rendimento da emissão luminosa. Vimos ainda que a excitação exponencial contrariamente ao que se observa sob irradiação ultravioleta.

Recebido 7. Jul. 1976.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SILVA, J. LOPES DA, «Relatório sobre o programa e métodos de ensino da disciplina «Química Física do Radiação». Trabalho apresentado em provas de agregação, I.S.T. 1974.
- [2] BIRKS, J. B., «Photophysics of Aromatic Molecules», Wiley Interscience, London, 1970.
- [3] BRAGA, C. LLOYD, «Ph. D. Thesis», Manchester, 1965.
- [4] LANGENSCHIEDT, E., *Nucl. Inst. Meth.*, **91**, 237 (1971).
- [5] BARROW, G. M., «Introduction to Molecular Spectroscopy», McGraw Hill, New York, 1962.
- [6] SANDORFY, C., «Electronic Spectra and Quantum Chemistry», Prentice-Hall, London, 1964.
- [7] BRAGA, C. LOYD, «Dissertação apresentada a concurso para Professor Extraordinário da Universidade de Moçambique», Lourenço Marques, 1967.
- [8] HAMMOND, V. J. e PRICE, W. C., *Trans. Far. Soc.*, **51**, 605 (1954).
- [9] «U. V. Atlas of Organic Compounds», Vol. III, Verlag Chemie, Weinheim, Butter Worths, London, 1966.
- [10] EVANS, R. D., «The Atomic Nucleus», McGraw-Hill, New York, 1955.
- [11] BETHE, H. A. e ASHKIN, J., «Experimental Nuclear Physics», Vol. I, Part II, Ed. E. Segrè, Wiley, New York, 1960.
- [12] PLATZMAN, R. L., «Radiation Research», Ed. Selini North-Holland, Amesterdão, 1967.
- [13] KLOTZ, C. E., «Fundamental Processes in Radiation Chemistry», Cap. I, Ed. P. Ausloss, Wiley, New York, 1968.
- [14] BEENAKKER, C.I.M., HEER, F. J. e OOSTERHOFF, L. J., *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 320 (1974).
- [15] SKERBELE, A. e LASSETRE, E. N., *J. Chem. Phys.*, **42**, 395 (1965).
- [16] MERKEL, P. B. e HAMILL, W. H., *J. Chem. Phys.*, **55**, 1409 (1971).
- [17] DILLON, M. A., «Creation and Detection of the Excited State», Vol. IB. Ed. A.A. Lamola, Marcel Dekker, New York, 1971.
- [18] PLATZMAN, R. L., *The Vortex*, **23**, 372 (1962).
- [19] MOZUNDER, A. e MAGEE, J. L., *Radiation Res.*, **28**, 203 (1966).
- [20] FANO, U., *Phys. Rev.*, **92**, 328 (1953).
- [21] SPENCER, L. V. e FANO, U., *Phys. Rev.*, **93**, 1172 (1954).
- [22] SANTAR, I. e BEDNÁR, J., *Coll. Czech. Chem. Com.*, **33**, 1 (1968).
- [23] RAUTH, A. M. e SIMPSON, J. A., *Rad. Res.*, **22**, 643 (1964).
- [24] VOLTZ, R., *Proc. Tenth Czech. Ann. Meeting Radiation Chemistry, Mariánské Lázně* (1970).
- [25] FANO, U., *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **13**, 1 (1963).
- [26] PINES, D., «Elementary Excitations in Solids», Benjamin Inc., New York, 1964.
- [27] CARTER, J. G., JELINEK, T. M., HAMM, R. N. e BIRKHOFF, R. D., *J. Chem. Phys.*, **44**, 2266 (1966).
- [28] SWANSON, N. e POWELL, C. J., *J. Chem. Phys.*, **39**, 630 (1963).
- [29] SWANSON, N. e POWELL, C. J., *Phys. Rev.*, **145**, 195 (1966).
- [30] SOWERS, B. L., ARAKAWA, E. T. e BIRKHOFF, R. D., *J. Chem. Phys.*, **54**, 2319 (1971).
- [31] POWELL, C. J., *Health Phys.*, **13**, 1265 (1967).
- [32] NOZIÈRES, P. e PINES, D., *Phys. Rev.*, **109**, 741 (1958).
- [33] WOLF, P. A., *Phys. Rev.*, **92**, 18 (1953).
- [34] KASHA, M., *Disc. Farad. Soc.*, **9**, 14 (1950).
- [35] SINGH, A., *Radiation Res. Rev.*, **4**, 1 (1972).
- [36] JESSE, W. P., *J. Chem. Phys.*, **41**, 2060 (1964).
- [37] THOMAS, J. K. e MANI, I., *J. Chem. Phys.*, **51**, 1834 (1969).
- [38] BENSASSON, R. V. e THOMAS, J. K., *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1**, 185 (1969).
- [39] FUCHS, G., HEISEL, F. e VOLTZ, R., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3867 (1972).
- [40] MAGEE, J. L. e HUANG, J., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3801 (1972).
- [41] CONTE, J. C., «Ph. D. Thesis», Manchester, 1966.
- [42] VAVILOV, S. J., «Die Mikrostruktur des Lichtes», Akademie Verlag, Berlin, 1954.
- [43] BRAUN, C. L., KATO, S. e LIPSKY, S., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1565 (1963).
- [44] BIRKS, J. B., CONTE, J. C. e WALKER, G., *J. Phys. (B)*, **1**, 934 (1968).
- [45] CONTE, J. C., VIEIRA FERREIRA, L. F. e VIEIRA FERREIRA, M. R., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 175 (1972).
- [46] FUCHS, G., «Thèse Doctorat d'Etat», Strasbourg, 1972.
- [47] LAWSON, C. W., HIRAYAMA, F. e LIPSKY, S., «Molecular Luminescence», Ed. Lim. E. C., Benjamin Inc., New York, 1969.
- [48] LAWSON, C. W., HIRAYAMA, F. e LIPSKY, S., *J. Chem. Phys.*, **51**, 1590 (1969).
- [49] PHILLIPS, D., LEMAIRE, J., BURTON, C. S. e NOYES JR., A. W., *Adv. Photochemistry*, **5**, 329 (1968).
- [50] BIRKS, J. B., «Organic Molecular Photophysics», John Wiley and Sons, London, 1973.
- [51] BIRKS, J. B., «The Theory and Practice of Scintillation Counting», Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [52] POPPE, M., GEACINTOV, N. e VOGEL, F., *Molec. Cryst.*, **6**, 83 (1969).
- [53] KALLMANN, H. e BRUCKER, G. I., *Phys. Rev.*, **108**, 1122 (1957).
- [54] SILVA, J. LOPES DA, *Rev. Port. Quím.*, **14**, 208, (1972).
- [55] WAKAYAMA, N. e WILLIAMS, D. F., *J. Chem. Phys.*, **57**, 1770 (1972).
- [56] KATZ, R., ACKERSON, B., HOMAYOONFAR, M. e SHARMA, S. C., *Radiation Res.*, **47**, 402 (1971).
- [57] SILVA, J. LOPES DA, Comunicação apresentada ao XXXI Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, Cadiz, 1974.
- [58] SILVA, J. LOPES DA, a apresentar ao «J. Physique».
- [59] SILVA, J. LOPES DA e VOLTZ, R., *Rev. Phys. Appl.*, **7**, 127 (1972).
- [60] BIRKS, J. B., DYSON, D. J. e MUNRO, I. H., *Proc. Phys. Phys. Soc.*, **275A**, 575 (1963).
- [61] SOUSA, A. T. REIS e, Comunicação privada.
- [62] VOLTZ, R., «Actions Chimiques et Biologiques des Radiations», Ed. H. Haissinsky, Masson, Paris, **13**, 1 (1969).
- [63] DUPONT, H., PFEFFER, G., LAUSTRIAT, G. e COCHE, A., *Nucl. Inst. Meth.*, **47**, 93 (1967).



REACTIVIDADE QUÍMICA

Faz-se uma análise crítica dos conceitos cinéticos e termodinâmicos de reactividade química em função dos parâmetros microscópicos de reactividade e dos factores energéticos e moleculares que os afectam.

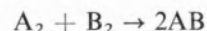
1 — INTRODUÇÃO

O problema fundamental da Química é o estudo da conversão das substâncias umas nas outras. Quais são as reacções possíveis e qual a sua extensão? Como têm lugar as reacções químicas e qual a sua velocidade? Em que medida se podem relacionar as transformações químicas com as propriedades moleculares das substâncias? Tais são as questões básicas a que se procura responder num estudo da reactividade química. Neste trabalho abordaremos apenas os primeiros tópicos — cinética e equilíbrio químico — que constituem a base do conceito de reactividade e são um passo necessário para o entendimento do mecanismo das reacções e das relações entre reactividade química e estrutura molecular.

2 — COMO OCORREM AS REACÇÕES QUÍMICAS

Uma reacção química é uma troca de energia entre moléculas e átomos, troca essa que leva os reagentes a transformarem-se em produtos. As interacções moleculares resultam de forças de curta distância, pelo que uma troca de energia exige que as espécies moleculares se aproximem suficientemente umas das outras, isto é, colidam. As trocas de energia que se dão através dos campos de forças moleculares dão-se com variação da energia potencial do sistema.

Para se estudar uma reacção química devemos considerá-la primeiramente para os reagentes em condições de isolamento e individualidade entre colisões, portanto em fase gasosa. Teremos oportunidade de apreciar depois os efeitos de solvatação na reactividade de átomos e moléculas. Consideremos pois, uma reacção elementar em fase gasosa do tipo



Como se ilustra na fig. 1 as distâncias interatómicas AA e BB nos reagentes são menores que a distância intermolecular AB. Para que haja reacção os átomos AA e BB tem de ser parcialmente separados o que corresponde a um aumento de energia potencial como se ilustra na fig. 2.

O sistema molecular tem de passar por um estado de energia mais elevado, isto é, tem de vencer uma barreira cinética que impede a transformação de reagentes em produtos. Todavia o sistema tem de vencer também barreiras cinéticas de origem

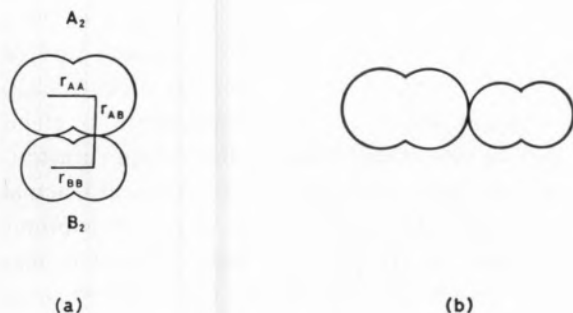


Fig. 1

Distâncias inter e intramoleculares numa colisão molecular

configuracional que se traduzem por uma maior barreira de energia. Como a fig. 1 mostra, uma colisão parcial (a) é mais favorável à reacção que uma colisão frontal (b).

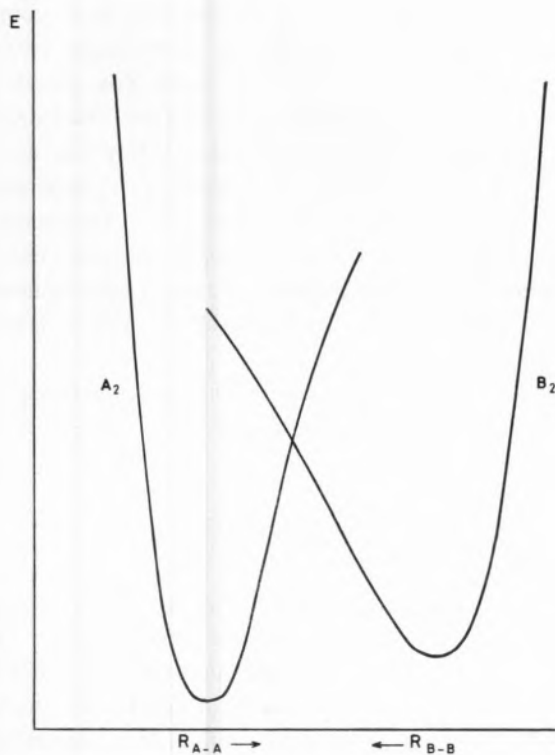
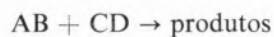


Fig. 2

Curvas de energia potencial de moléculas diatómicas numa colisão molecular

É particularmente ilustrativo considerar, em vez de uma curva, uma superfície de energia potencial a três dimensões, como se apresenta na fig. 3 para uma reacção hipotética



A figura mostra que existem várias reacções possíveis, cada uma necessitando de um mínimo de

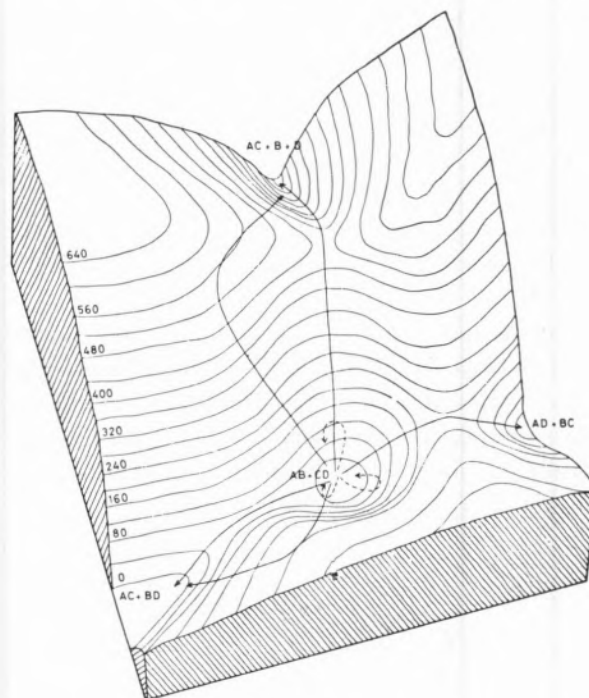


Fig. 3

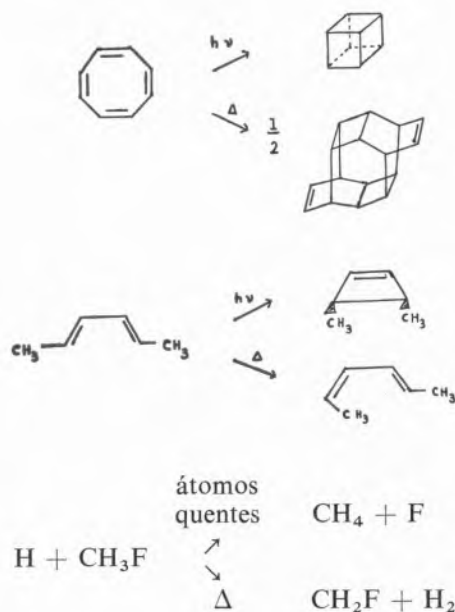
Superfície de energia potencial para a reacção $AB + CD$

energia diferente, isto é, com *limiares de energia* distintos. O caminho de energia mínima para a formação de AC e BD corresponde a uma barreira cinética de energia potencial de 50 kJ/mole. Outros caminhos de energia mais elevados correspondem a configurações de colisão menos favoráveis à reacção. Para energias dos reagentes de 50 kJ/mole há formação de AC e BD pelo caminho de energia mínima. Para mais altas energias não só há formação de AC e BD por caminhos que não são os de energia mínima como também se formam novos produtos AD e BC ($E > 200$ kJ/mole) e AD e B e C ($E > 440$ kJ/mole). Para energias inferiores a 50 kJ/mole não há qualquer reacção química.

3 — ACTIVAÇÃO E MODOS DE REACÇÃO

Uma transformação química exige a energização dos reagentes. Até cerca dos anos 50 os estudos de dinâmica química estiveram praticamente limitados ao modo de activação molecular mais simples — a activação térmica. Este processo de activação é de baixa energia e fraca selectividade, pois as energias das ligações químicas correspondem a temperaturas de 10^4 - 10^5 K além de que todos os graus de liberdade das espécies moleculares são populadas de acordo com a lei de Boltzmann. Só com técnicas de activação mais energéticas e selectivas como processos fotoquímicos, interacções com raios X e γ , activação por átomos quentes e electrões e, mais recentemente, as técnicas de feixes moleculares, se tornaram acessíveis reacções de limiares de energia superiores a 100 kJ/mole (fig. 3).

O aparecimento de novos caminhos de reacção com estas técnicas de activação é ilustrado perfeitamente pelas diferentes reacções do octatetraeno, *trans-trans*-dimetil-butadieno e do ataque do hidrogénio atómico ao fluorometano termicamente ou por outros processos de activação



Apesar de as espécies quentes terem modos de reacção diferentes dos da química corrente, isto é, dos obtidos com activação térmica, nem todos os cursos de reacção são possíveis. Há também factores

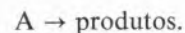
que condicionam a reactividade destas espécies. É verdade que eles estão longe de ser razoavelmente conhecidos, mas o facto de existirem leva-nos a descobrir um conceito de reactividade química muito mais vasto do que o oferecido pela química corrente.

Neste espectro mais vasto da reactividade química passa-nos a interessar a influência de cada tipo de energia (translação, rotação, vibração e electrónica) na reacção química e não unicamente o efeito global de uma distribuição de Boltzmann caracterizada por uma temperatura. No momento actual da química estes efeitos ainda se podem exprimir unicamente de um ponto de vista qualitativo, mas mesmo assim um estudo de um conceito mais geral de reactividade química dá uma visão de síntese do problema e dá nova luz no significado físico de reactividade química térmica.

4 — PARÂMETROS MOLECULARES DE REACTIVIDADE

A priori, a superfície de energia potencial de uma reacção é o parâmetro de reactividade mais completo, porque contém todas as informações pertinentes às reacções. Inclui o efeito dos diversos tipos de energia interna e externa na velocidade da reacção e a configuração dos complexos activados e dá a distribuição de energias e dispersão de produtos. Todavia tais superfícies só são conhecidas para duas ou três reacções simples entre átomos e moléculas diatómicas e daí o utilizarem-se outros parâmetros de reactividade menos completos, mas mais acessíveis.

Considere-se um processo elementar unimolecular de uma espécie molecular, A_i , de energia bem definida,



A velocidade da reacção pode ser medida pelo tempo de vida de A_i , τ_i , que é uma constante em relação ao tempo, mas que depende da energia da molécula. A energia de translação não afecta τ_i dado que é pequena a probabilidade de conversão de energia cinética em energia interna numa molécula isolada; τ_i depende em parte da energia rotacional e é fortemente dependente da energia

de vibração. No caso de uma molécula diatómica que se dissocia a uma determinada energia de dissociação D , a probabilidade de reacção $\tau_i / (\tau_i + \tau_i^0)$ (τ_i^0 tempo de vida de A_i na ausência de dissociação) está indicada na fig. 5.

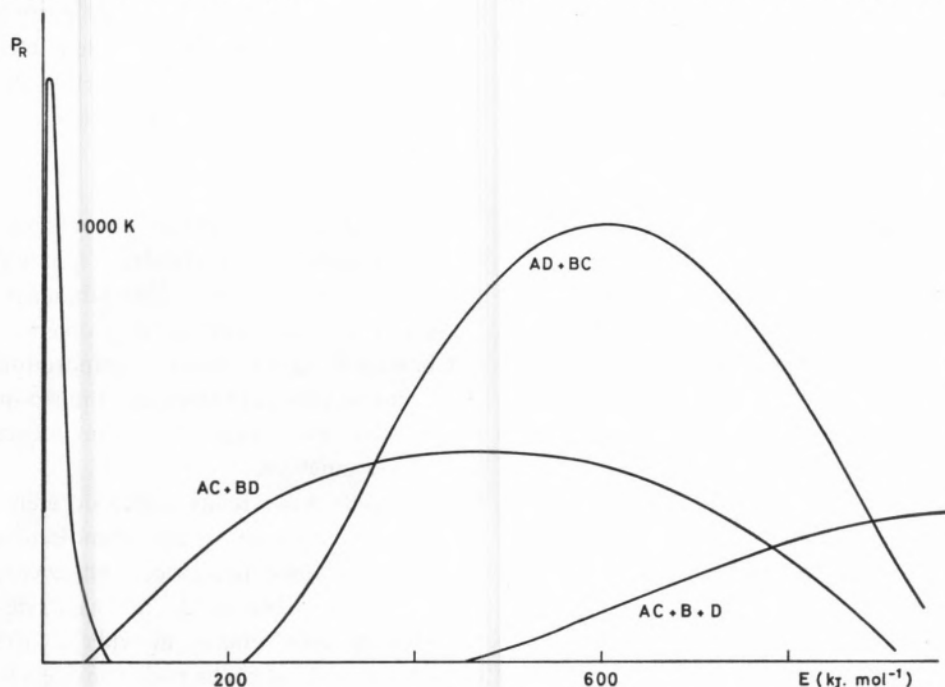


Fig. 4

Secções eficazes e distribuição de Boltzmann em função de energia de translação

A probabilidade de reacção que é zero cresce para 1 quando a energia de vibração, E_v , atinge

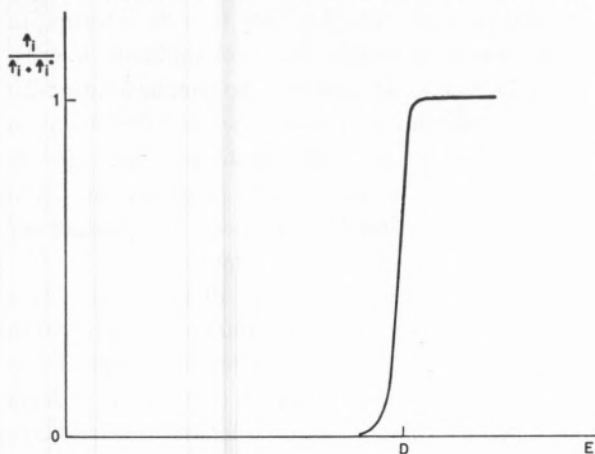


Fig. 5

Secção eficaz de dissociação de uma molécula diatómica em função da energia de vibração

o valor D . No caso de uma molécula poliatómica a probabilidade da reacção depende do modo de

vibração excitado e do acoplamento entre os diferentes tipos de vibração da molécula. A probabilidade de reacção é uma função crescente de E_v , mas, todavia, a forma da função não pode ser precisada. Os limiares de energia são mais baixos

para os modos de vibração directamente envolvidos no rearranjo molecular.

No caso de um processo bimolecular



a probabilidade de colisão reactiva é medida pela secção eficaz σ_{ij} , definida por velocidade de reacção

$$= - \left(\frac{dn_{A_i}}{dt} \right)_v = \sigma_{ij}(v) v n_{A_i} n_{B_j}$$

onde v é a velocidade relativa das duas espécies de concentração n_{A_i} e n_{B_j} . De um modo geral a secção eficaz depende da energia interna e da energia cinética dos reagentes. A fig. 4 ilustra as secções eficazes ⁽¹⁾ em função da energia de trans-

⁽¹⁾ Valores médios integrados a todo o espaço pois não cuidaremos do carácter direccional das secções eficazes.

lação dos reagentes, para a reacção atrás considerada entre AB e CD. Os efeitos principais da energia de translação nas secções eficazes podem ser condensados nos seguintes resultados:

a) A secção eficaz aumenta inicialmente com a energia vibracional pois uma maior energia torna cineticamente eficaz um grande número de configurações de colisão. No entanto para energias de 1000 kJ/mole as secções eficazes diminuem. Com efeito, para altas energias, o tempo de interacção dos reagentes diminui atingindo um valor de 10^{-14} s para que átomos com essa energia percorram uma distância correspondente ao tamanho típico de uma molécula. A energia cinética só é quimicamente eficaz quando é transferida para os graus internos de uma molécula reagente ou pelo menos para uma vibração de uma ligação química. Uma tal transferência de energia não é instantânea, mas requer no mínimo o tempo de uma vibração $\sim 10^{-13}$ s. Daí surge uma condição de ressonância temporal para a máxima eficiência da energia de translação.

Em processos cinéticos de limiar de energia nulo, como são as reacções entre iões ou ião-molécula que se dão através de acções electrostáticas a longa distância, a secção eficaz diminui sempre com o aumento de energia de translação.

b) Para altas energias (~ 2500 kJ/mole) há perda de especificidade química nas reacções devido ao diminuto valor das secções eficazes de todos os processos que os tornam todos igualmente pouco prováveis.

c) A energia cinética dos reagentes transforma-se em grande parte em energia interna do complexo activado, aparecendo depois como energia interna dos produtos. A partilha de energia entre os graus de liberdade dos produtos depende da energia de translação dos reagentes.

Como teremos ocasião de ver mais em pormenor o valor da energia cinética libertada varia pouco, pelo que um grande aumento de energia de translação dos reagentes exige um aparecimento de moléculas produtos com elevada energia de vibração.

d) Para energias cinéticas elevadas atingem-se energias vibracionais superiores aos níveis de dissociação da molécula o que leva ao aparecimento de vários fragmentos moleculares excitados e consequentemente surgem várias reacções secundárias.

e) À medida que aumenta a energia de translação ($E_T < 2500$ kJ/mole) surgem novas reacções químicas de limiares de energia elevados.

f) Um aumento de E_T que, como referimos, leva a uma diminuição do tempo de interacção dos reagentes favorece as reacções de partículas pesadas.

g) Nas reacções químicas existem efeitos estereoquímicos que dependem da energia dos reagentes. Estes efeitos serão analisados em pormenor mais adiante.

Se pouco se sabe acerca dos efeitos da energia de translação na reactividade química, menos se conhece ainda do efeito das vibrações e rotações. Aqui focaremos apenas o problema da energia vibracional, que é bastante importante, apesar de as quantidades de energia de vibração que se podem acumular nos reagentes serem menores que as energias cinéticas.

As considerações feitas acerca do efeito da energia de vibração em processos unimoleculares levam a esperar um aumento da secção eficaz com o aumento da energia vibracional, no caso de complexos activados com tempos de vida $> 10^{-12}$ s. Neste caso a reacção química pode considerar-se como um processo unimolecular dos complexos activados. Além do efeito absoluto de um aumento de energia vibracional nas velocidades de reacção, interessa saber da eficácia deste tipo de energia em relação à energia cinética e qual a distribuição da energia nos produtos da reacção. Este tipo de informação é útil pois o princípio da reversibilidade microscópica exige que, se uma reacção conduz à formação de produtos com apreciável energia vibracional, o processo inverso será favorecido por este tipo de energia. Isto não quer dizer, todavia, que não existam outros caminhos cinéticos que possam ser favorecidos pela energia de translação.

Um estudo esquemático de diversos processos elementares a partir do movimento de um ponto material nas superfícies de energia potencial, ou melhor ainda, apenas segundo os vales de energia potencial ao longo da coordenada de reacção, pode ajudar a uma melhor compreensão deste problema. Às reacções com barreiras de energia de potencial repulsivo, correspondem vales de energia de reacção que estreitam junto das coordenadas do estado de transição. O inverso se passa com o caso menos vulgar das barreiras de potencial atractivo.

No caso de uma reacção exotérmica a inclinação da superfície de energia potencial que conduz à formação dos produtos é suficientemente elevada para que uma vez atingidos pontos próximos do estado de transição os complexos activados evoluem sempre para a formação de produtos. Todavia o

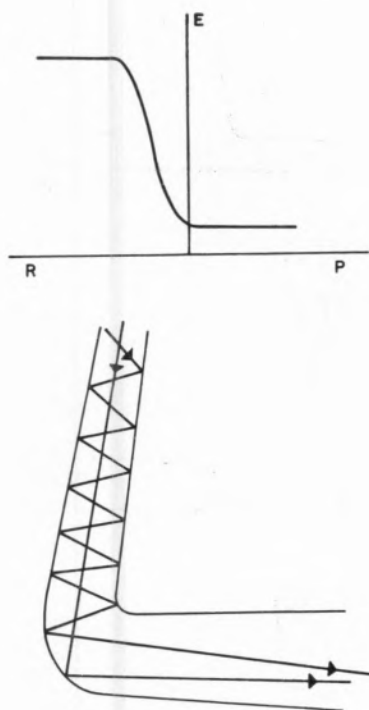


Fig. 6

Distribuição de energia dos produtos numa reacção exotérmica de barreira de potencial atractiva (R reagentes; P produtos; E energia potencial)

tipo de energia libertado é diferente. Assim para uma barreira de potencial atractivo (fig. 6) a maioria dos produtos é libertada sob a forma de energia cinética; para barreiras de potencial repulsivo (fig. 7) a energia armazenada nos produtos é principalmente de vibração. Pelo princípio da reversibilidade microscópica as reacções inversas são favorecidas por energia cinética e energia de vibração, respectivamente. Portanto uma reacção fortemente endotérmica e de barreira de potencial atractivo não se consegue realizar por activação térmica, mas necessita de um processo de activação que active principalmente as vibrações dos reagentes, o que pode ser conseguido, por exemplo, por acção da luz.

Consideremos agora as reacções termoneutras cujos tipos de barreira de energia repulsiva vêm indicados nas figs. 8 e 9. Para as reacções onde a barreira de energia se situa nos reagentes a energia de translação produz com facilidade reacção química, mas a energia de vibração é ineficaz. O inverso

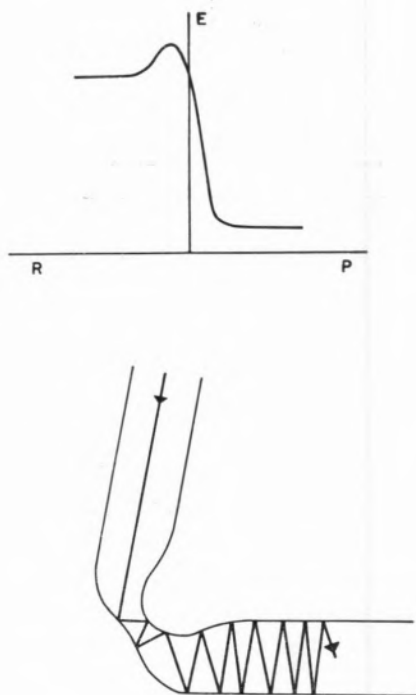
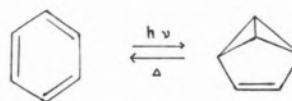


Fig. 7

Distribuição de energia dos produtos numa reacção exotérmica de potencial de activação repulsivo

sucede quando a barreira de energia se situa mais próximo da configuração dos produtos. Isto leva a prever que mesmo em reacções que libertam pouca quantidade de calor possa haver um processo favorecido termicamente num sentido, mas que no sentido inverso é favorecido, por exemplo, por acção da luz. Este fenómeno é conhecido em processos de fotocromismo e, por exemplo, na iso-



merização do benzeno em benzovaleno, o que não quer dizer que muitos destes casos sejam devidos

à existência do estado de transição junto à configuração dos reagentes ou dos produtos.

As barreiras de potencial atractivo são menos sensíveis ao tipo de energia que é fornecido aos reagentes. Todavia uma reacção cuja barreira se situe junto aos reagentes (fig. 10) é um pouco mais favorecida pela energia de vibração.

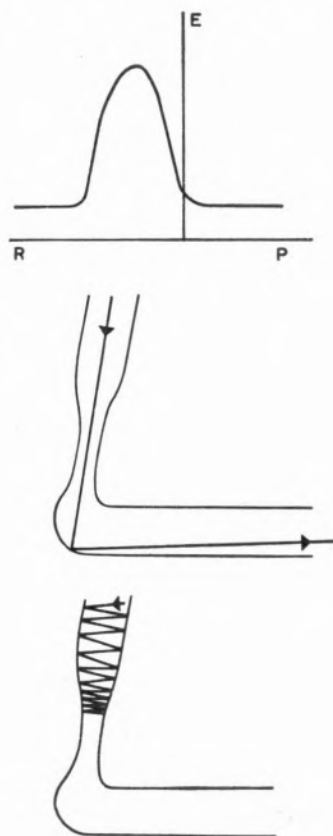


Fig. 8

Efeito de energia de translação e vibração numa reacção atérmica de barreira de potencial repulsivo localizada junto à configuração dos reagentes

é diferente das segundas que envolvem complexos activados a que chamaremos estados transitórios. Numa reacção directa a energia não se pode transmitir para além da ligação afectada pela colisão. Pelo contrário, numa reacção que envolva estados

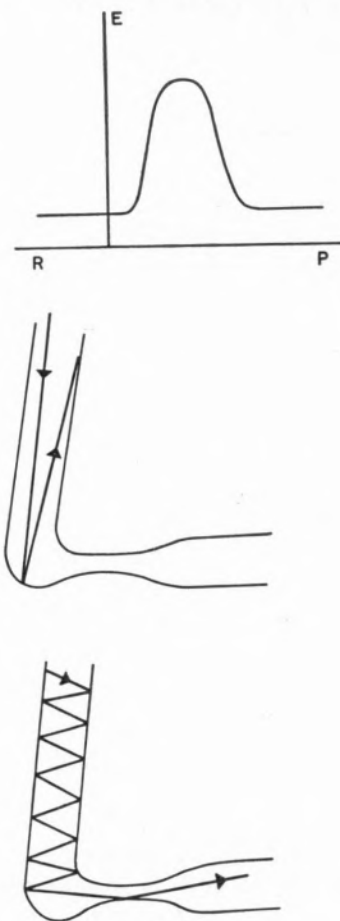


Fig. 9

Efeito de energia de translação e vibração numa reacção atérmica de barreira de potencial repulsivo localizada junto à configuração dos produtos

4.1 — MECANISMO DIRECTO E DE ESTADOS TRANSITÓRIOS

Excluindo reacções que envolvam unicamente rearranjos electrónicos, o tempo mínimo em que pode ocorrer uma reacção química é da ordem de grandeza das vibrações moleculares 10^{-13} - 10^{-14} s. Complexos activados que tenham tempo de vida $> 10^{-12}$ s sofrem já várias rotações e consequentemente ocorre neles uma redistribuição de energia interna. À escala molecular a dinâmica das primeiras reacções, a que podemos chamar directas,

transitórios são favorecidos os caminhos químicos mais exoenergéticos pois há tempo suficiente para que haja transferência de energia vibracional sendo o efeito energético maior nas vibrações e ligações de menor energia. Por exemplo, a substituição de H nas reacções do CH_4 com átomos quentes de trítio dá-se sem inversão de configuração (fig. 11). Já a reacção com CH_3R dá-se com inversão da configuração da molécula. Dado que R é substituinte mais pesado que H a ligação CR vibra mais lentamente, há uma melhor distribuição da energia dos reagentes pelo CH_3R durante o choque

e daí poder ser activada a vibração de inversão de configuração.

A existência de um estado transitório exige que na barreira de energia potencial, mesmo repulsiva, haja uma parte atractiva (fig. 12) que mantém os

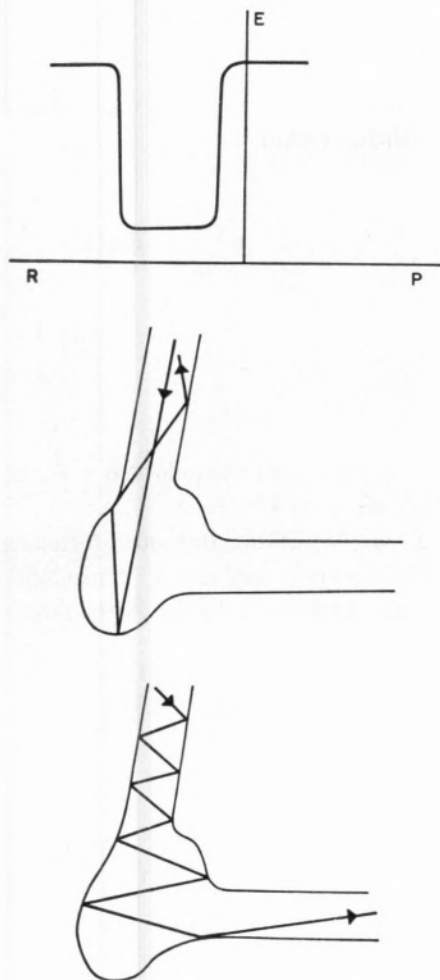


Fig. 10

Efeito da energia de translação e vibração numa reacção atérmica de barreira de potencial atractivo

complexos activados durante mais tempo estáveis à transformação em produtos. As condições favoráveis à formação de estados transitórios podem obter-se das teorias das reacções unimoleculares. A teoria RRRK mostra que o tempo de vida, τ , de uma molécula activada é

$$\tau = 10^{-13} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon^0}{\varepsilon} \right)^s$$

onde ε é a energia interna do complexo ε^0 o limiar de energia de dissociação e s o número de

graus eficazes para a decomposição molecular. τ aumenta com ε^0 e s , logo com a energia das ligações a quebrar e com a complexidade dos reagentes, e diminui com ε . Um exemplo ilustrativo encontra-se na decomposição fotoquímica da

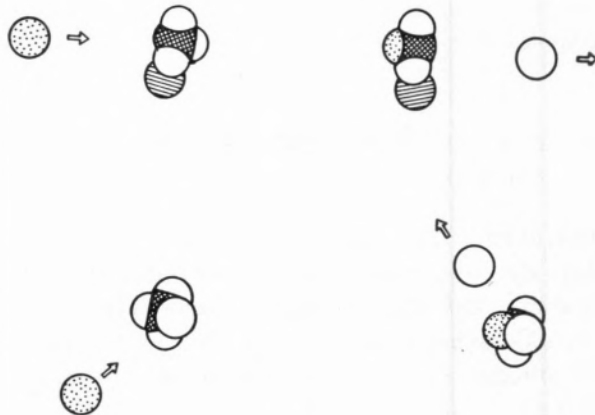


Fig. 11

Reacção de substituição por choque do trítio com metano sem inversão de configuração, e com CH_3 Rcom inversão de configuração

água e do metanol. Para uma absorção na mesma banda a 180 mn do grupo OH as reacções são diferentes

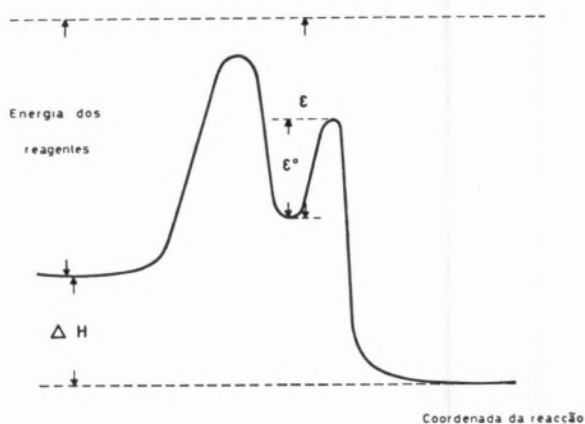
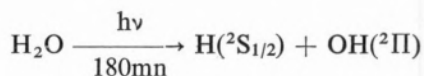
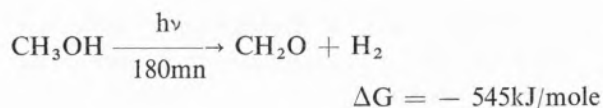


Fig. 12

Energia potencial ao longo da coordenada de uma reacção que envolve estados transitórios



$$\Delta G = -100\text{kJ/mole}$$



sendo a do metanol mais exoenergética de acordo com a existência de estados transitórios de maior tempo de vida em complexos activados de moléculas complexas.

5 — PARÂMETROS QUÍMICOS DE REACTIVIDADE

Um químico não trabalha em geral com sistemas que lhe possibilitem um estudo detalhado da dinâmica das reacções à escala molecular, como são os sistemas de feixes de átomos e de moléculas. Os sistemas macroscópicos contêm um tão grande número de moléculas que torna impossível seguir cada molécula de per si. Os aspectos microscópicos estão pois escondidos no comportamento macroscópico do sistema. Do mesmo modo que *a priori* toda a informação da dinâmica molecular está contida nas curvas de energia potencial assim também toda a informação estatística se pode obter das curvas de entalpia livre (energia livre de Gibbs) potencial. Todavia tais curvas estão muito longe de se poderem calcular mesmo para as reacções mais simples e outros parâmetros têm de ser usados. Os mais utilizados são as constantes específicas de velocidade de reacção (parâmetros cinéticos) e, para sistemas em equilíbrio, funções termodinâmicas. O conhecimento dos parâmetros químicos ganha da análise microscópica que apresentámos.

5.1 — TEORIA DAS COLISÕES

Para um processo bimolecular entre as moléculas A e B que se movem relativamente uma à outra com velocidade v , a constante específica da reacção k_v vem de

$$-\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_v = k_v n_A n_B \quad (2)$$

onde n_x é o número de moléculas do composto x. k_v está relacionado com a secção eficaz por

$$k_v = \sigma(v) v$$

como decorre directamente de 1) e 2). Como as moléculas tem uma certa função distribuição de velocidade, $f(v)$, a constante específica total, k , que se mede num estudo cinético é dada por

$$k = \int_0^{\infty} f(v) \sigma(v) v dv .$$

No caso muito importante de $f(v)$ ser a distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$k = \left[\left(\frac{2}{kT}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\mu\pi}\right)^{1/2} \int_{E_0}^{\infty} E \sigma(E) e^{-\frac{E_0-E}{RT}} dE \right] e^{-\frac{E_0(*)}{RT}} \quad (3)$$

onde μ é a massa reduzida de AB e E_0 o limiar de energia da reacção.

Como a secção eficaz depende fortemente da energia do sistema também k dependerá de E . Isto é o que exprime a lei de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Substituindo (3) em

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

obtém-se

$$E_a = \frac{\int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) E^2 e^{-\frac{E}{RT}} dE}{\int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) E e^{-\frac{E}{RT}} dE} - \frac{3}{2} RT \quad (4)$$

(*) Para simplificação não considerámos explicitamente os graus de energia interna de A e B, $\sigma(E)$ representa uma média dos modos internos i e j de B,

$$\sigma(E) = \sum_{i,j} \sigma(E, i, j)$$

A população dos graus de liberdade internos moleculares é função da temperatura pelo que em geral a secção eficaz é uma função de E e T , $\sigma(E, T)$. Todavia para zonas limitadas de temperatura a dependência de T é pequena.

Em (4) o primeiro termo representa a energia média das colisões em que há reacção pois o

$$\int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) E e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

é proporcional à distribuição de energia das colisões eficazes ($\sigma(v)vf(v)$); o segundo termo é a energia média do sistema. A energia de activação é pois a diferença entre a energia média das colisões eficazes e a energia média de todas as moléculas. De um modo geral E_a é uma quantidade positiva.

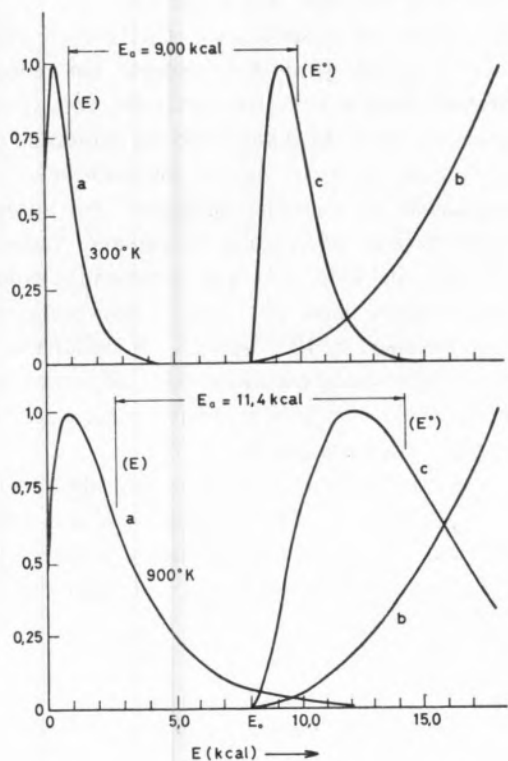


Fig. 13

Distribuição das colisões (a), secção eficaz (b) e distribuição das colisões eficazes (c), em função de energia de translação (adaptado de MENZIGER e WOLFGANG, 1969)

Energias de activação negativas correspondem a reacções em que a energia média das colisões eficazes é menor que a energia média total, isto é, são só eficazes para a reacção as colisões de baixa energia. Dado que qualquer dos termos em (4) depende de T a energia de activação de uma reacção é função da temperatura, como se ilustra nas figs. 13 e 14. Esta dependência é pequena se o limiar de energia E_0 ou a energia média das colisões

eficazes forem muito maiores que RT , o que é geralmente o caso, com excepção das reacções rápidas.

A expressão (4) permite também relacionar a energia de activação com o limiar de energia. A fig. 14 mostra esta relação para diversos tipos de secções eficazes. De um modo geral E_a não coincide com E_0 e esta diferença aumenta quando a temperatura aumenta. Para o caso particular de

$$\sigma = \sigma_0 \frac{(E - E_0)^{1/2}}{E}$$

que não corresponde a nenhum modelo clássico de colisão, vem $E_a = E_0$. Em geral E_a e E_0 são

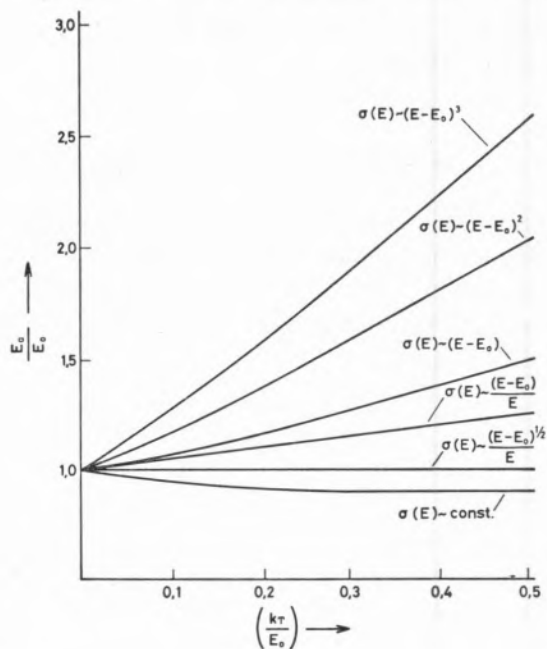


Fig. 14

Varição com a energia da relação limiar de energia com energia de activação para diversas secções eficazes (adaptado de MENZIGER e WOLFGANG, 1969)

aproximadamente iguais para temperaturas não muito elevadas em que $E_0 \gg RT$ o que não se verifica nas reacções rápidas. Em resumo para as reacções vulgares E_a é independente de T e corresponde ao limiar de energia da reacção. Para reacções rápidas E_a depende da temperatura e não coincide com o limiar de energia da reacção. Da dependência de E_a com T seria matematicamente possível por desconvolução dos integrais em (4) obter a forma

de $\sigma(E)$. Todavia tais variações são tão pequenas que efectivamente a informação microscópica da cinética da reacção está contida no aspecto estatístico e é de impossível extracção a partir deste.

O factor exponencial também está relacionado com a secção eficaz

$$A = \left(\frac{2}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} (\pi\mu)^{-\frac{1}{2}} \times \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E) E e^{-\frac{E_a - E}{RT}} dE$$

Esta expressão não é susceptível de nenhuma interpretação simples como a de E_a . É todavia importante reconhecer que enquanto E_a só depende da forma de σ , A depende também do valor absoluto da secção eficaz.

5.2 — TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

A teoria do estado de transição pretende substituir a informação contida em $\sigma(E)$ por cálculos das funções de partilha, f , e do coeficiente de transmissão χ . A constante específica de uma reacção entre A e B é

$$k = \chi(1 + t) \frac{kT}{h} \frac{f_{M^\ddagger}}{f_A f_B} e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad (5)$$

ΔE^\ddagger é a energia média dos complexos activados M^\ddagger e t é um factor que permite corrigir a passagem das moléculas por efeito túnel através da barreira de energia, correcção que em geral se despreza. Expressões equivalentes são as funções termodinâmicas

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

ou

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Esta teoria considera que no decurso da reacção existe um complexo intermediário que corresponde

ao máximo de energia potencial do sistema, em equilíbrio termodinâmico com os reagentes. Isto pressupõe que o complexo activado tem um tempo de vida longo, isto é, a reacção envolve estados transitórios. Isto não é de admirar pois só nas reacções que envolvem complexos transitórios a formação dos produtos depende da distribuição de energia pelos graus de liberdade internos da molécula. Numa reacção directa a natureza dos produtos é condicionada unicamente pela geometria e energia da colisão e quando muito dependerá da distribuição estatística das colisões e dos graus de liberdade externos dos reagentes.

Uma palavra ainda sobre os coeficientes de transmissão. χ é em geral $\simeq 1$, excepto em reacções de radicais onde o complexo activado, com energia superior ao nível de dissociação da molécula produto, tem de competir na sua decomposição com a degradação de energia vibracional. Na ausência de colisões este processo é unicamente radiativo com tempo de vida ~ 1 s que comparados com as vibrações moleculares 10^{-13} - 10^{-14} dão coeficientes de transmissão $\simeq 10^{-13}$ - 10^{-14} . A existência de estados electrónicos excitados com diferentes multiplicidades de spin leva ao aparecimento de coeficientes de transmissão de 10^{-6} .

A grande vantagem da teoria de estado de transição é a relação directa que apresenta entre a estrutura do complexo activado e reagentes e o factor pré-exponencial, relação essa que não está explícita nas secções eficazes.

5.3 — EQUILÍBRIO QUÍMICO

Para um sistema fechado em equilíbrio o critério de reactividade mais conveniente é o critério termodinâmico, dado, por exemplo, pela variação da energia livre padrão do sistema que está directamente relacionado com a constante de equilíbrio, K ,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

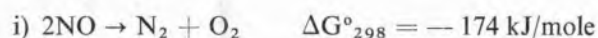
O equilíbrio é um compromisso estatístico entre a energia que se ganha na reacção química e o caos da distribuição de energia pelos diferentes graus de liberdade do sistema

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Para baixas temperaturas e quando ΔH° não é próximo de zero a reactividade termodinâmica de um sistema químico é dominada pela variação de entalpia. Para altas temperaturas domina a variação de entropia. Assim, em geral a baixas temperaturas, são favorecidas as reacções exotérmicas e, a altas temperaturas, as reacções que correspondem a um aumento de entropia.

O critério termodinâmico contém explicitamente o porquê de serem favorecidos os produtos ou os reagentes numa reacção. Uma tal informação está também contida nos critérios cinéticos, mas de modo implícito. A tendência de um sistema químico para um dado estado de equilíbrio depende fundamentalmente da natureza dos reagentes e em menor extensão da temperatura. A razão desta última dependência está em que os processos cinéticos no sentido inverso e directo têm energias de activação diferentes, a não ser que $\Delta H^\circ \simeq 0$ (a dependência de A com T é pequena).

Os critérios termodinâmicos não dão qualquer informação sobre a possibilidade de se atingir o estado de equilíbrio que ele determina. Uma tal informação só se obtém cineticamente. Empiricamente podemos dizer que geralmente o estado de equilíbrio é atingido com facilidade para a maioria das reacções e daí a utilidade das constantes de equilíbrio. Existem todavia três razões para que o critério termodinâmico não seja de utilidade geral. A reacção



é termodinamicamente mais espontânea que



Todavia a primeira reacção é muito mais lenta que a segunda e daí ser este o processo que predomina. A razão fundamental é que o limiar de energia de i) é maior do que o de ii), e uma distribuição térmica está longe de atingir com intensidade o limiar de i). Todavia, outros processos de activação, como a acção da luz, levam a predominar o processo termodinamicamente mais favorável.

Casos há em que o factor condicionante da reacção é o factor pré-exponencial. A reacção



é termodinamicamente mais espontânea que



se bem que esta última predomine em fase gasosa a baixas pressões. Ambas as reacções têm um limiar de energia muito baixo. Todavia a reacção iii) tem um factor pré-exponencial muito pequeno que a desfavorece cineticamente. Neste caso o predomínio do processo termodinamicamente mais favorável não depende de um aumento de energia, mas de factores cinéticos tais como o aumento de velocidade de relaxação vibracional que favorece a formação de H_2 por um processo trimolecular. Finalmente pode haver reacções que tenham energias de activação negativas. Neste caso as reacções são favorecidas por um decréscimo de energia cinética dos reagentes.

5.4 — REACTIVIDADE DE ESTADOS ELECTRÓNICOS EXCITADOS

Do ponto de vista de reactividade os estados electrónicos excitados devem considerar-se como moléculas distintas do estado fundamental. Quando haja conversão de energia electrónica em energia vibracional e rotacional do estado electrónico fundamental o efeito de excitação electrónica é idêntico ao da energia vibracional. Todavia como a conversão de energia electrónica em energia vibracional se faz através dos modos de vibração de maior frequência, estes serão os modos mais reactivos se houver reacções químicas mais rápidas do que a relaxação vibracional.

Para espécies electrónicas diferentes do estado fundamental poderia estabelecer-se uma termodinâmica de estados excitados. Todavia todos os estados electrónicos excitados estão sempre sujeitos a processo espontâneo de emissão luminosa



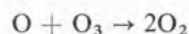
Um tal processo é emissão de energia livre pura e como tal termodinamicamente mais espontâneo que qualquer outra possível reacção química, ou de conversão interestados. Na prática o que con-

diciona a reactividade dos estados excitados são as velocidades das diferentes reacções, o que torna inútil qualquer critério termodinâmico neste tipo de reactividade química. Casos de excepção são algumas reacções muito rápidas, mais rápidas que o processo de emissão de luz e de conversão de energia electrónica, que possibilitam um equilíbrio em competição com os processos físicos de desactivação de estados excitados. Um exemplo bem estudado é o da acidez de certas moléculas excitadas para as quais se podem definir constantes de equilíbrio do singuleto S_1 e do tripleto T_1 .

Portanto para estados electrónicos excitados interessam fundamentalmente os parâmetros cinéticos — constantes específicas de reacções unimoleculares e bimoleculares. Tais constantes devem referir-se a um estado electrónico bem determinado podendo apresentar distribuições de Boltzmann de energia translacional, rotacional e vibracional, constantes diferenciais de distribuição que não de Boltzmann ou até estados de energia interna e externa bem definidos.

Se bem que seja a constante específica o parâmetro de reactividade química, este pode ser analisado em termos do factor pré-exponencial e energia de activação. Uma análise deste tipo dá um maior significado prático ao modo como actua a energia electrónica: afectando a reactividade intrínseca do estado excitado (factor pré-exponencial) e vencendo o limiar de energia da reacção (energia de activação) actuando pois como pura energia livre. Os limiares de energia referem-se à energia do estado fundamental. Em relação às curvas de energia potencial de outros estados electrónicos a maioria das reacções tem uma energia de activação muito baixa.

Por exemplo a reacção



tem os seguintes valores de k , E_a e A

Estado O	ΔH (kJ/mol)	k ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	A ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	E_a (kJ/mole)
1D	-582	10^{10}	2×10^{10}	0
3P	-93	10^6	3×10^{10}	23

Se bem que $O(^1D)$ seja mais reactivo que $O(^3P)$ essa diferença de reactividade deve-se só que a maior energia de $^1D(192 \text{ kJ/mol}^{-1})$ é usada para vencer a energia de activação da reacção.

Outro exemplo que mostra ser a reactividade intrínseca de um estado excitado menor que a do estado fundamental, se bem que a reactividade total seja maior, é a reacção



Estado O_2	ΔH (kJ/mol)	k ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	A ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	E_a (kJ/mol)
$^1\Delta_g$	-226	2×10^6	2×10^6	0
$^3\Sigma_g^-$	-134	6×10^4	8×10^9	30

Um exemplo em que energia electrónica afecta só a reactividade intrínseca dos estados excitados é dado pela reacção de subtracção de hidrogénios de parafinas pela *p*-amino-benzofenona em solventes apolares. A reacção não se dá em álcoois contrariamente ao observado com a benzofenona que abstrai hidrogénio em ambos os casos. Na benzofenona a reacção dá-se no estado tripleto de energia mais baixo $^3(n, \pi^*)$. A introdução de um grupo substituinte na amino-benzofenona leva ao aparecimento de estados de transferência de carga (TC) que são pouco reactivos. Os efeitos de solvatação no espectro da amino-benzofenona ilustrados na fig. 15 explicam facilmente os resultados experimentais.

Todavia nem todas as reacções são acessíveis às energias electrónicas de excitação corrente por terem limiares de energia muito elevados. Os princípios de conservação da simetria dos orbitais enunciados por WOODWARD e HOFFMANN permitem em muitos casos saber quais as reacções químicas de um dado estado electrónico que têm energia de activação superior a 200 kJ/mole, e como tal não ocorrem. Um exemplo simples é o da cicloadição de etileno, o que não ocorre a partir do primeiro estado electrónico excitado.

Põe-se agora o problema do significado de E_a e A numa teoria dos estados electrónicos excitados. A energia de activação para valores elevados, superiores a RT , tem significado em tudo idêntico ao da energia de activação da teoria do

estado de transição válida para reacções do estado electrónico de energia mais baixa. Todavia, o factor pré-exponencial em estados electrónicos é fundamentalmente um coeficiente de transmissão

tados é afinal uma reactividade vibrónica, isto é, vibracional + electrónica. Pouco se sabe ainda dos factores electrónicos e vibracionais que afectam a reactividade dos estados electrónicos. A energia de

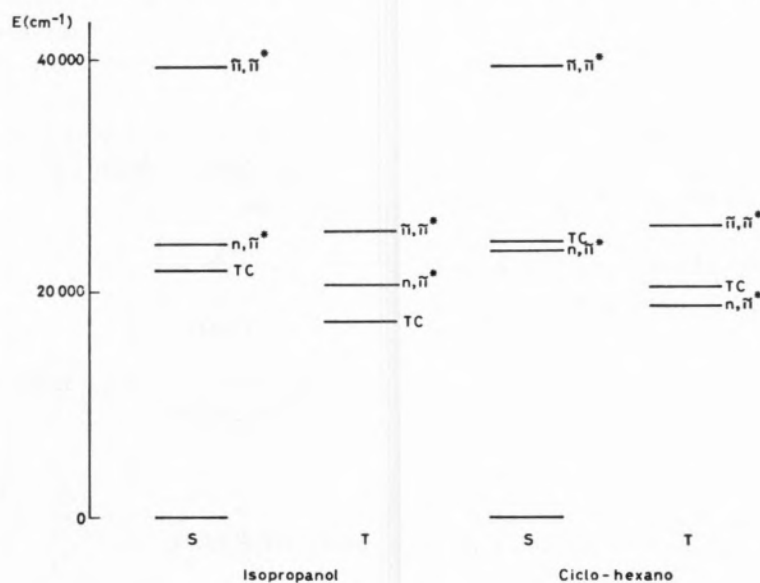


Fig. 15

Diagrama de energia de *p*-amino-benzofenona em isopropanol e ciclohexano

e que na maioria dos casos condiciona a reactividade dos estados excitados. O factor A não é unicamente dependente da energia e do estado

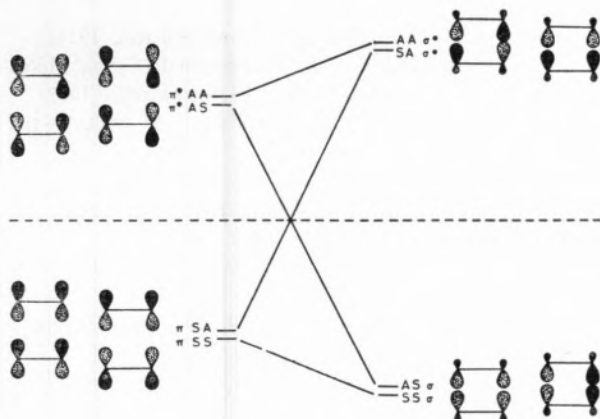


Fig. 16

Diagrama de correlação para a dimerização do etileno em ciclobutano

electrónico das moléculas, mas depende também e muito fortemente de factores vibracionais. Portanto uma velocidade de estados electrónicos exci-

activação parece ser condicionada por factores quase puramente electrónicos de que as regras de Woodward e Hoffmann são a versão mais simples. O factor probabilidade A diminui com o aumento de energia electrónica entre o estado inicial e o estado electrónico final e aumenta, em geral, com o acréscimo de energia vibracional no estado inicial, pelo menos para energias vibracionais $< 10\,000\text{ cm}^{-1}$.

5.5 — EFEITOS DE SOLVATAÇÃO

A solvatação altera as estruturas das espécies moleculares reagentes e produtos e consequentemente desempenha também o seu papel na reactividade química, tanto de um ponto de vista cinético como termodinâmico. O exemplo da reactividade de *p*-amino-benzofenona ilustra bem o aspecto cinético. O aspecto termodinâmico pode ilustrar-se com a ionização da água líquida cuja entalpia varia de 62 kJ mol^{-1} a 0°C a $49,5\text{ kJ mol}^{-1}$ a 60°C .

Como

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$$

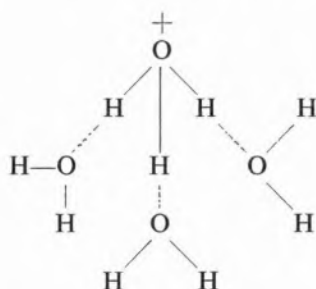
obtém-se

$$\Delta C_p \simeq -210 \text{ J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}.$$

Quando se escreve a auto-ionização da água



parece existir um absurdo na equação química. Com efeito a capacidade calorífica total do membro esquerdo da equação é 150 kJ/mol^{-1} (36 kcal mol^{-1}). Para este valor decrescer de $210 \text{ J H}_3\text{O}^+$ e (ou) OH^- tinham de ter capacidades caloríficas negativas. A verdade é que a equação não tem em conta os efeitos de solvatação. No processo de solvatação cada molécula de água perde os três graus de liberdade de translação e dois de rotação que são



substituídos por um de vibração. Para a translação e rotação à temperatura ambiente não há restrição de energia, pelo que estes movimentos podem absorver bastante calor. Já com os modos de vibração de maior espaçamento energético tal não sucede e daí haver uma menor absorção de energia à temperatura ambiente e uma diminuição de capacidade calorífica. De um modo geral, os processos de solvatação conduzem a uma diminuição de entalpia e de entropia e afectam o estado de equilíbrio. O efeito cinético faz-se sentir para um mesmo estado molecular na alteração de energia de activação e no factor pré-exponencial e em casos extremos no próprio mecanismo da reacção, quando os processos cinéticos passam a ser controlados pela velocidade de difusão, mais lenta que o processo químico.

Pelo que trás se disse não tem sentido falar em

secções eficazes para reacções em solução, mas unicamente no resultado estatístico que são as constantes de velocidade. Continuam, todavia, a ter sentido todas as considerações do efeito da energia de translação e electrónica. A acção da energia vibracional é importante desde que as constantes de reacção sejam superiores às velocidades de relaxação vibracional $\sim 10 \text{ ps}$. A distribuição inicial de energia dos produtos é irrelevante pois rapidamente ficam em equilíbrio térmico com o solvente.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao Doutor J. Lopes Baptista as frutuosas discussões sobre estes assuntos.

BIBLIOGRAFIA

- BRUYLANTS, A., *Bull. Soc. Chim. France*, pag. 1513 (1966).
 DAUDEL, R., «Reactivity of the Photoexcited Organic Molecules», pag. 51, Brussels, Wiley — Interscience, 1967.
 GREENE, E. F. e KUPPERMANN, A., *J. Chem. Educ.*, **45**, 361 (1968).
 HALPERN, J., *J. Chem. Educ.*, **45**, 373 (1968).
 HAMMOND, G. S. e GRAY, H. B., *J. Chem. Educ.*, **45**, 354 (1958).
 MENZIGER, M. e WOLFGANG, R., *Angew. Chem. Internat.*, **8**, 438 (1969).
 POLANYI, J. C., Filme sobre colisões moleculares, 1971.
 PORTER, G., «Reactivity of the Photoexcited Organic Molecules», pag. 79, Brussels, Wiley — Interscience, 1967.
 RICE, S., em «Chemical Dynamics», pag. 155, Wiley — Interscience, 1971.
 SANDERSON, R. T., *J. Chem. Educ.*, **41**, 13 (1964).
 WOLFGANG, R., *Scientific American*, **214**, 82 (1966).
 WOLFGANG, R., *J. Chem. Educ.*, **45**, 359 (1968).
 WOLFGANG, R., *Accounts. Chem. Res.*, **2**, 248 (1969), **3**, 48 (1970).
 WOODWARD R. B. e HOFFMANN, R., *Angew. Chem. Internat.*, **8**, 781 (1969).

Recebido. 26. Fev. 1976.

ABSTRACT

The concept of chemical reactivity is critically analyzed from a macroscopic and microscopic point of view, and the effect of internal and external molecular energy and of molecular structure on the parameters of reactivity is discussed.

MARCEL DE BOTTON ¹

Laboratoire de synthèse organique
Faculté des Sciences
4, place Jussieu, Paris 5ème
et
Instituto Superior de Agronomia
Tapada da Ajuda, Lisboa-3



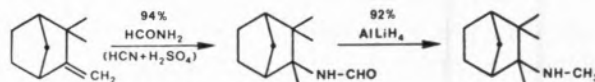
PRÉPARATION DU MÉTHYLAMINO-3 ISOCAMPHANE

L'amine terpénique est obtenue avec des rendements élevés à partir du camphène, en deux étapes: l'action de HCN en milieu acide conduit d'abord à l'amide correspondant, le formamido-3 isocamphane, lequel est ensuite réduit par l'hydrure de lithium-aluminium. Le composé obtenu, dont la synthèse n'avait pu par ailleurs être réalisée par voie organo-magnésienne, possède une action ganglioplégique efficace et se révèle en outre être un agent notable de diminution de la pression sanguine dans les cas d'hypertension. La préparation d'une manière analogue, d'autres produits de structure voisine dont les propriétés peuvent se montrer également intéressantes est actuellement en cours d'étude.

I — PARTIE THÉORIQUE

I.1 — PRINCIPE ET APPLICATION

Cette synthèse se résume dans le schéma suivant:



Elle s'inspire de la réaction de RITTER [1] qui met en présence nitriles et alcools, réaction appliquée par JACQUIER et CHRISTOL [2] en série alicyclique. Le remplacement du nitrile RCN par KCN conduit à la formation d'un N-alkyl formamide (R = H).

L'amide est obtenu sous forme cristallisée, avec un rendement de 85 % qu'on parvient à améliorer par traitement ultérieur de l'huile résiduelle pour le rendre finalement voisin du rendement théorique.

La réduction du produit, dans l'éther anhydre ou, mieux, dans le tétrahydrofurane, est réalisée à l'aide d'un excès de 100 % d'hydrure de lithium-aluminium. Le rendement en amine s'élève notablement après la réduction des fractions résiduelles, effectuée séparément, et il devient en définitive de l'ordre de 92 %.

Selon la méthode classique, on prépare alors le chlorhydrate en diluant l'amine dans l'éther de pétrole et en y faisant barboter de l'acide chlorhydrique sec ⁽²⁾ à basse température. Le produit précipite. Le rendement passe de 80 % à 98 % en traitant à nouveau les filtrats successifs provenant des divers essorages par HCl gazeux et sec jusqu'à absence de toute nouvelle précipitation.

Au cours de cette opération, une petite quantité d'amine peut ne pas réagir, et rester dans le chlorhydrate sous forme d'impureté; nous indiquons dans la partie expérimentale comment pallier aisément ce phénomène (lequel ne se produit que dans les fractions de tête de précipitation du chlorhydrate,

(1) Adresse actuelle :
Laboratoire de Chimie Organique
Faculté de Pharmacie
27, bd. Jean Moulin
13385 Marseille Cedex4

(2) Contrairement à certaines autres amines terpéniques (bornylamines, menthylamines), la solubilité de ce chlorhydrate dans l'eau ne permet pas sa précipitation par addition goutte à goutte d'une solution chlorhydrique aqueuse concentrée à l'amine dissoute dans l'éther de pétrole.

c'est-à-dire alors que HCl n'est pas encore en excès par rapport à l'amine).

Le chlorhydrate de méthylamino-3 isocamphane totalement exempt d'amine a une odeur légèrement camphrée, son goût est très amer. L'amine, elle, a une odeur très différente, nauséabonde et très tenace (appréciable encore diluée à 1/10 000).

Il peut se produire que l'odeur d'amine, absente lorsque le chlorhydrate se trouve à l'état de poudre, apparaisse faiblement une fois qu'il est en solution aqueuse: ceci est dû probablement à une légère dissociation.

La réaction de Ritter commençant par la formation d'un carbocation, nous avons pu vérifier qu'en conséquence, à partir d'un camphène optiquement actif, l'amide est obtenu racémisé.

Le méthylamino-3 isocamphane possède une action biologique prononcée à un haut degré sur le blocage des ganglions [3].

En comparaison des autres bis-ammonium quaternaires, et malgré sa dissymétrie optique, il paraît avoir une action plus durable, et presque quantitative après absorption par voie buccale. Aux Etats-Unis, on lui donne le nom d'Inversine.

La littérature [4] souligne son rôle efficace, plus haut mentionné, pour combattre l'hypertension aiguë. Il est complètement absorbé par voie buccale. Les effets secondaires sont les mêmes que ceux des autres ganglioplégiques.

2 — PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 — PRÉPARATION DU FORMAMIDO-3 ISOCAMPHANE

Dans un ballon à trois cols de 1 litre muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux, 1/2 mole (68 g) de camphène [α]₅₇₈ = -21° 15 est dissoute dans 250 cm³ d'oxyde de butyle contenant en suspension 1 mole (65 g) de KCN (1); cette suspension est traitée goutte à goutte avec agitation mécanique par 30 cm³ de H₂SO₄ concentré.

La température s'élève rapidement à 30, puis 40 °C. Elle est maintenue constamment entre 40 et 50 °C à l'aide d'un bain-marie. La réaction s'accompagne d'un dégagement de HCN que l'on recueille dans deux flacons barboteurs contenant une quantité suffisante de soude 5N. A leur suite, un troisième récipient barboteur contient une solution de FeCl₃ à 30 % (celle-ci doit virer au bleu et indiquer la présence de HCN si celui-ci est insuffisamment retenu par la soude). Après addition du tiers environ de l'acide sulfurique, il y a formation d'un précipité pâteux dans le ballon, blanc puis beige. Une agitation énergique est nécessaire pour être efficace.

L'addition demande 45 minutes. On maintient ensuite la température de chauffage à environ 45 °C ainsi que l'agitation pendant encore une heure.

Le produit obtenu a l'aspect d'une huile jaunâtre. Cette huile et le précipité qu'elle contient sont versés dans une ampoule de 3 litres sur de la glace pilée et de l'eau, et agités; il y a solubilisation du précipité et formation de deux couches. On décante la solution aqueuse, qu'on extrait cinq fois à l'éther, l'oxyde de butyle étant un peu soluble dans l'eau. Les solutions étherées sont rassemblées et lavées plusieurs fois (7 ou 8 fois) à l'eau, jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

La solution aqueuse, dont le volume final est de 5 litres environ, possède une odeur d'amandes amères caractéristique. La solution organique (2,5 litres environ) est distillée, ce qui a pour effet, en éliminant le solvant, d'entraîner HCN résiduel. L'oxyde de butyle est chassé sous vide partiel. Il reste une huile visqueuse incolore, qu'on transvase rapidement dans un cristalliseur. On y joint l'éther anhydre de rinçage du ballon.

Par évaporation du solvant on obtient l'amide sous la forme d'un produit blanc cristallisé. La méthode de Lasseigne, pour y caractériser l'azote, est positive. F (produit brut) = 125 °C; après essorage: F = 154 °C (il reste des traces d'oxyde de butyle) Poids: 77 g. Rendement: 85 %.

La partie résiduelle incristallisable jaunâtre résultant de la préparation de l'amide est placée dans un dessiccateur sous pression réduite pendant 48 heures, en présence d'acide sulfurique d'une part, et de pastilles de potasse, desséchants. Elle sera traitée par AlLiH₄ (voir paragraphe 2.2) sans chercher à éliminer les traces d'oxyde de butyle. On récupérera ainsi une quantité d'amine qui correspond, si l'on considère que le rendement de la réduction de ce résidu d'amide est de 65 % environ, à 9 % d'amide au départ. Le rendement de préparation de cette dernière passe donc de 85 à 94 %.

2.2 — RÉDUCTION DE L'AMIDE

2.2.1 — PROCÉDÉ INITIAL

18 g de formamidoisocamphane (2) (0,1 mole) en suspension dans 100 cm³ d'éther anhydre sont introduits par une ampoule à brome dans un ballon à trois cols contenant 450 cm³ d'éther anhydre et 3,8 g (0,1 mole) d'hydrure de lithium-aluminium (excès de 100 %). Le ballon est équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux muni à son extrémité d'un tube desséchant de CaCl₂.

Par suite de la faible solubilité de l'amide dans l'éther, il est nécessaire d'introduire la suspension dans le ballon en l'agitant et par petits jets, et non goutte à goutte. L'introduction demande quinze minutes, et s'effectue avec une agitation mécanique énergique. La réaction est peu exothermique. L'addition terminée, on chauffe au bain-marie à 50 °C

(1) JACQUIER utilise un excès de cyanure un peu plus élevé: 2,5 mole pour 1 mole d'hydrocarbure.

(2) Afin de ne pas diminuer le rendement de l'opération, les dernières traces d'oxyde de butyle contenues dans l'amide, et qui ne doivent pas gêner la réduction, sont négligées.

pendant 1 heure 30, en maintenant l'agitation. Puis on laisse refroidir et décompose l'excès d'hydrure par de petits morceaux de glace.

La réaction terminée, on agite à température ambiante pendant encore une heure, pour rassembler le précipité. Puis on décante et l'on assore sur buchner, on lave trois fois à l'éther le précipité de lithine et d'alumine et joint l'éther de lavage au filtrat.

Ce dernier est alors distillé sous vide partiel, sans séchage préalable du solvant: le résidu liquide est faiblement jaunâtre, et possède une odeur d'amine très caractéristique, voisine de celle de la bornylamine. On le distille et l'on recueille:

1^{re} fraction: Eb₁₀ = 89 à 99 °C (la majeure partie distille entre 90 et 91 °C).

Poids: 11 g Limpide, incolore, odeur caractéristique d'amine.

2^{me} fraction: Eb₁₀ = 100 à 130 °C

Poids: 2 g Fraction pâteuse, incolore, odeur d'amine moins caractéristique.

3^{me} fraction: Eb₁₀ = 130 à 170 °C

Fraction colorée en jaune, qui se solidifie.

La première fraction est redistillée très lentement; on obtient:

fraction 1a: Eb₁₀ = 87-90 °C (la majeure partie distille vers 89-90 °C),

$n_{D^{16}} = 1,4893$ Poids : 6 g.

fraction 1b: Eb₁₀ = 90-93 °C (la quasi-totalité distille vers 90-91 °C).

$n_{D^{16}} = 1,4902$ Poids : 2 g 7.

fraction 1c: Eb₁₀ = 93-96 °C (la presque totalité distille au-dessous de 94 °C).

$n_{D^{16}} = 1,4924$ Poids : 1 g 7.

Poids total des fractions 1a + 1b + 1c = 10 g 4.

Rendement de la réaction, après deux distillations de l'amine : 63 %.

Analyse du % d'azote : N calculé pour C₁₁ H₂₁ N : 8,38;

fraction 1a : N trouvé : 8,54

» 1b : » » : 8,64

» 1c : » » : 8,64.

2.2.2 — AMÉLIORATION DES RENDEMENTS DE LA RÉDUCTION PAR EMPLOI DU TÉTRA-HYDROFURANNE

a) En remplaçant l'éther anhydre comme solvant par le même volume du mélange éther anhydre-tétrahydrofurane en proportions égales, on a l'avantage d'opérer non plus

en suspension mais en solution, et le rendement de l'opération passe de 63 % à 68 %.

b) En substituant totalement comme solvant l'éther anhydre par le THF, on a l'avantage supplémentaire de pouvoir opérer à une température plus élevée (au reflux du THF) et le rendement passe de 68 % à 72 %.

Ceci est valable même en opérant avec un volume de solvant réduit de moitié.

On observe encore qu'en conservant la même agitation mécanique, un chauffage quatre fois plus prolongé après l'addition d'amide n'améliore pas le rendement de la réaction.

2.2.3 — AMÉLIORATION SUPPLÉMENTAIRE PAR TRAITEMENT DU PRÉCIPITÉ DE LITHINE ET D'ALUMINE

Par extractions successives de restes d'amine sur le précipité de lithine et d'alumine formé, lors de la décomposition par l'eau de l'excès de AlLiH₄, on peut augmenter encore le rendement de la réduction, lequel atteint, dans ces conditions, 75 à 77 %.

Après divers essais, le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats est le suivant:

Le précipité, qu'on a déjà lavé plusieurs fois à l'éther sur buchner, est repris par une grosse quantité d'eau (la lithine n'est soluble que dans une proportion de 6 à 7 % à la température ambiante [5a] et un peu de lessive de soude (pour dissoudre l'alumine). Il se forme aussi de l'aluminate de lithium [5b], que l'eau ne décompose qu'après ébullition prolongée [6].

Les proportions utilisées ont été, approximativement: pour 100 g de précipité, 4 litres d'eau + 100 cm³ de lessive de soude. On chauffe à l'ébullition, dans un ballon à trois cols muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique, pendant 1 heure. On laisse alors la température s'abaisser jusque vers 35 °C et, en conservant l'agitation, on ajoute à la suspension blanchâtre 300 cm³ d'un mélange éther-éther de pétrole (ce dernier permettra une meilleure séparation ultérieure par décantation). On chauffe ainsi à reflux pendant encore 1 heure environ, puis on essore rapidement à chaud et lave le précipité à l'éther sur buchner; le filtrat est repris et agité dans une ampoule; on décante la couche étherée et extrait encore trois fois la couche aqueuse avec un mélange éther-éther de pétrole. Les fractions étherées sont rassemblées et séchées sur pastilles de soude, le solvant est distillé; le résidu est de l'amine, ainsi récupérée.

Il y a intérêt à renouveler 2 fois cette opération, une troisième extraction par cette méthode ne permet plus de récupérer qu'une quantité négligeable d'amine.

La réduction de l'amide ne peut, de toutes façons, se faire avec un rendement théorique tant que, lors de l'opération, on constate la présence de fractions résiduelles pâteuses qui semblent être constituées par de l'amide non réduit (ceci même en opérant avec excès d'hydrure égal à 100 %).

Ce dernier point a pu, à son tour, être vérifié.

2.2.4 — NOUVELLE AMÉLIORATION DES RENDEMENTS PAR TRAITEMENT DES QUEUES DE DISTILLATION DE L'AMINE

Ces fractions, de point d'ébullition E_{b10} compris entre 105 et 170 °C, et d'aspect plus ou moins brunâtre après solidification partielle accompagnant leur retour à la température ambiante, sont solubles dans le tétrahydrofurane.

En les y rassemblant (9 g) sans autre purification, nous obtenons, par action d'un excès d'hydruure de lithium-aluminium comme il a été indiqué, 6 g 2 d'amine. Rendement: 75 %.

Comme nous l'escomptions, ces fractions résiduelles, qui représentent 20 à 25 % du poids d'amine obtenu à la première opération, et sont elles-mêmes réductibles avec un rendement de 75 %, permettent, lors de ce deuxième traitement, de modifier notablement le rendement total de réduction d'amide en amine, lequel dépasse 90 %, et atteint ainsi 92 % environ.

2.3 — PRÉPARATION DU CHLORHYDRATE DE MÉTHYLAMINO-3 ISOCAMPHANE

2.3.1 — MODE OPÉRATOIRE INITIAL

Après distillation, chaque fraction d'amine est diluée dans l'éther de pétrole et, selon la méthode usuelle, on fait barboter dans cette solution, maintenue dans la glace, un courant d'acide chlorhydrique sec.

Ainsi, la fraction la (6 g) est diluée dans 200 cm³ d'éther de pétrole anhydre. Par passage de HCl, le chlorhydrate, blanc, précipite presque instantanément. On l'essore sur buchner. Poids: 6,5 g (*). Rendement en chlorhydrate: 89 %.

Les fractions 1b et 1c sont jointes (2 g 7 + 1 g 7) et diluées dans 75 cm³ d'éther de pétrole, puis traitées également par HCl gazeux. On recueille 3 g 7 de précipité⁽¹⁾. Rendement en chlorhydrate: 69 %.

Rendement total en chlorhydrate (fractions 1a + 1b + 1c): 80 %. Pour extraire les dernières traces de précipité du flacon, on rince ce dernier à l'alcool, ou, mieux, à l'acétone (le chlorhydrate y est partiellement soluble), puis le solvant est évaporé.

2.3.2 — AMÉLIORATION DES RENDEMENTS

Deux conditions essentielles sont à respecter:

- Etant donné la solubilité du chlorhydrate de cette amine dans l'eau il faut opérer avec un solvant anhydre (éther de pétrole), et faire passer un courant de HCl gazeux sec.
- Il faut opérer dans la glace, et avoir soin de reprendre le filtrat, après essorage du chlorhydrate qui a précipité, et d'y faire passer un nouveau courant de HCl gazeux sec, et ceci jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune nouvelle précipitation (voir astérisque mentionné plus haut). L'opération peut être recommencée 3 ou 4 fois; elle a l'avantage de constituer en même temps une purification complémentaire,

si celle-ci était nécessaire, les premières fractions de chlorhydrate précipité étant toujours plus blanches que les suivantes.

Grâce à ces précautions le rendement de la chlorhydratation, qui était de 80 %, peut être graduellement augmenté (92 %), pour enfin être rendu presque théorique (97,8 %).

2.3.3 — PURIFICATION DU CHLORHYDRATE D'AMINE

Une précaution opératoire supplémentaire doit être également prise, qui est due à l'observation suivante:

Lors de la chlorhydratation de l'amine, une très petite quantité de celle-ci peut ne pas réagir et rester dans le chlorhydrate sous forme d'impureté. Comme nous l'avons indiqué dans la partie théorique, il se vérifie que ce phénomène se produit seulement dans les fractions de tête de précipitation du chlorhydrate, c'est-à-dire alors que HCl n'est pas encore en excès par rapport à l'amine.

Cette impureté n'existe que dans une faible proportion: nous avons déterminé en effet qu'elle ne dépassait pas 1 %. Pour l'éviter, il suffit de laver sur buchner le précipité de chlorhydrate qui constitue les deux premières fractions de précipitation, avant l'essorage complet, deux ou trois fois par de l'éther de pétrole ou, mieux, de l'éther de pétrole saturé d'acide chlorhydrique.

La séparation de l'impureté sur un chlorhydrate sec contenant des traces d'amine s'effectue aussi efficacement par agitation de la poudre finement broyée, dans un erlenmeyer, avec une solution d'éther de pétrole saturé d'acide chlorhydrique. Une seule opération suffit; par essorage ultérieur, le chlorhydrate se présente alors exempt d'amine.

Il y a intérêt également à diluer suffisamment l'amine à chlorhydrater, en particulier si elle constitue une portion importante; la proportion relative du solvant doit toujours être respectée.

L'analyse d'un chlorhydrate contenant un peu d'amine se révèle correcte, et ne constitue donc pas un moyen de discrimination dans ce cas, les deux composés présentant des structures voisines. Le test de l'abaissement du point de fusion n'est guère probant non plus, la fusion de ces chlorhydrates n'étant pas nette, et le produit commençant à se sublimer dès 180 °C (nous en parlerons plus loin). La caractérisation de l'amine est toutefois aisée: On dissout le chlorhydrate dans l'eau, dans une ampoule, extrait l'amine par une petite quantité d'éther de pétrole (l'amide, lui, a une solubilité nulle ou quasi nulle dans ce solvant et, s'il constituait l'impureté, ne serait pas extrait, dans les faibles proportions où on l'a utilisé). Le léger trouble de la phase aqueuse disparaît alors; la phase organique est isolée, lavée à l'eau, et décantée. Le barbotage de HCl sec, par la précipitation du chlorhydrate qu'il provoque, montre alors que l'impureté était constituée par un peu d'amine non transformée.

(1) Par nouveau barbotage du filtrat dans HCl, il ne précipite plus de chlorhydrate.

2.3.4 — POINT DE FUSION DU CHLORHYDRATE D'AMINE

Ce point de fusion, comme celui de beaucoup de chlorhydrates analogues, ne peut pas être déterminé avec netteté. Il semble cependant se situer entre 240 et 250 °C.

Le produit commence à se sublimer dès 180 °C, avec noircissement. Les très fines particules commencent à fondre instantanément vers 244-247 °C. Les particules moins fines n'ont pas atteint leur fusion instantanée à 250 °C.

	C	H	N
Analyse pour $C_{11}H_{22}NCl$: calc. % :	64,83	10,87	6,88
fraction 1a : tr. % :	64,78	10,96	6,93
fractions 1b + 1c : » % :	64,80	10,93	6,76

En régénérant, par la soude, une partie de l'amine, on constate que le point d'ébullition et l'indice de réfraction de cette dernière restent inchangés, ce qui permet de supposer qu'il n'y a pas eu isomérisation lors de la formation du sel d'ammonium.

Reçu. 28. Avr. 1976.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] RITTER J. J. et MINIERI P. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 4045 (1948).
- [2] JACQUIER R. et CHRISTOL H., *Bull. Soc. Chim.* 556 (1954).
- [3] STEIN, J. A. *et coll.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1514 (1956).
- [4] MOYER J. *et coll.*, *Arch. Intern. Méd.*, **98**, 187-210 (1956). *Chem. Abst.*, **15**, 890 (1956).
- [5] PASCAL, P., Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et Co. Eds., Paris:
 - [5a] **2**, 55 (1966).
 - [5b] **6**, 601 (1961).
- [6] ALLEN, E. T. et ROGERS, H. F., *Amer. Chem. Journ.*, **24**, 304-318 (1900).

RESUMO

Obtém-se a amina terpénica a partir do canfeno, com rendimentos elevados, em duas fases: a acção do HCN em meio ácido conduz, primeiro, à amida correspondente que, depois, se reduz pelo hidreto de lítio-alumínio. O composto obtido, cuja síntese não tinha podido de outra forma ser realizada por via organomagnésiana, possui acção ganglioplégica eficaz e revela-se agente notável da redução da pressão sanguínea, em casos de hipertensão.



VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES IÓNICAS DE COMPLEXOS ⁽¹⁾

Determinam-se viscosidades de soluções aquosas de electrólitos 1:3. Verifica-se concordância entre os resultados obtidos experimentalmente e os calculados através da equação de Jones-Dole, sendo os parâmetros determinados pelo método dos mínimos quadrados. Analisam-se, ainda, os resultados experimentais, relacionando-os com propriedades internamente ligadas com o volume livre.

1 — INTRODUÇÃO

É um facto conhecido ser a viscosidade das soluções diferente da dos respectivos solventes. No caso particular dos electrólitos esta diferença traduz os efeitos das interacções ião-solvente que se reflectem quer na solvatação quer nas alterações introduzidas na estrutura do solvente, por efeito do dissolvido. Dependerão estes efeitos da natureza e carga dos iões. Os tratamentos quantitativos aplicam-se com muito maior amplitude e facilidade às soluções dos electrólitos 1 : 1. É esta a razão por que, com mais frequência, tem sido estudado este tipo de electrólitos. Afigura-se, pois, útil a realização de trabalhos, envolvendo iões com diferentes números de carga, com particular, electrólitos assimétricos. A equação que mais correntemente é utilizada para traduzir a variação da viscosidade relativa com a concentração é a de Jones-Dole:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{c} + Bc \quad (1)$$

onde A e B são constantes. O termo $A \sqrt{c}$ está relacionado [1] com as forças de Coulomb de grande alcance, sendo possível obter, com base no tratamento de FALKENHAGEN [2], o valor da constante A, por via teórica, para electrólitos simples, em que os iões têm mobilidades semelhantes. Este tratamento foi desenvolvido para sistemas com mais de duas espécies de iões por OSANGER e FUOSS [3].

O termo Bc, que se vai tornando mais importante à medida que a solução se torna mais concentrada, está ligado com as interacções ião-solvente. Os iões de pequenas dimensões conseguem encaixar-se nos espaços livres, provocando uma estruturação ao passo que os de grandes dimensões obrigam a uma abertura dessa estrutura.

Parte das moléculas do solvente constituem a co-esfera dos iões. O restante solvente permanece com as mesmas propriedades que teria antes de lhe ser adicionado o sal.

(1) Baseado no trabalho de estágio realizado para a obtenção do título de Licenciado em Química e integrado no Projecto de Investigação LQ/1 do Instituto Nacional de Investigação Científica.

O coeficiente B, pelo menos para soluções diluídas, pode considerar-se como aditivo em relação às diferentes espécies iônicas, na medida em que reflecte as características das co-esferas de cada espécie.

Para concentrações acima de 0,1M a equação de Jones-Dole deixa de se verificar sendo, em muitos casos, suficiente acrescentar-lhe um termo em c^2 , ficando com a forma:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{c} + Bc + Dc^2 \quad (2)$$

Este termo tem um carácter empírico, pelo que o significado de D é pouco claro em termos teóricos.

Outras considerações se podem aplicar ao tratamento deste problema. Com efeito, pode entender-se que a viscosidade que traduz o movimento das moléculas no líquido é a resultante de um processo activado intercalado na passagem de cada molécula ou ião de uma posição à seguinte. Para tanto é necessário que a partícula que se move esteja possuída da necessária energia de activação e que exista a lacuna necessária para o estabelecimento da nova posição. Quer o estado energético quer a existência de lacunas, que se traduz pelo valor do volume livre, são alteradas quando se dissolve um electrólito no solvente.

Neste contexto será possível estabelecer, pelo menos de forma empírica, relações entre a viscosidade relativa e outras propriedades características da solução e também dependentes do volume livre.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Os complexos utilizados, o hexacianocobaltato(III) de potássio e o hidroxopentacianocobaltato(III) de potássio, foram preparados segundo as técnicas descritas por POSKOSIN [4] e por SMITH *et al.* [5]. Na preparação do segundo é necessário realizar a maior parte das operações ao abrigo do oxigénio para se evitar a formação de um peroxocomposto instável que dá origem ao hexacianocobaltato.

O hexacianocobaltato foi recristalizado em água e

seco na estufa a 110 °C, mantendo-se em exsiccador. O hidroxopentacianocobaltato foi seco, em exsiccador, sobre ácido sulfúrico, depois de recristalizado, a partir da solução aquosa, por adição de etanol.

A solução mais concentrada que se utilizou foi preparada pela dissolução da quantidade pesada de sal, completando o volume de água, num balão previamente aferido. As soluções mais diluídas foram preparadas, a partir desta, por diluição, no mesmo balão aferido, trabalhando-se sempre num termóstato a $25 \pm 0,01$ °C.

A água utilizada foi desionizada em dupla coluna aniônica e catiônica e destilada, em presença de permanganato alcalino, sob corrente de azoto.

Na determinação das viscosidades das soluções empregou-se um viscosímetro capilar, de nível suspenso, tipo Ubbelohde, com um capilar de 0,40 mm de diâmetro e 40,5 cm de altura média. O volume de líquido que escorria era da ordem de 22 cm³, o que neste capilar conduzia a tempos de escoamento da ordem de 2000 s. Este tipo de viscosímetros apresenta a vantagem da não necessidade da utilização de uma quantidade constante de líquido e de os efeitos da tensão superficial serem minimizados, devido à compensação de forças nas duas extremidades do capilar, que terminam nos reservatórios superiores e inferiores.

Todos os líquidos utilizados no viscosímetro, solvente, soluções e líquidos de lavagem foram filtrados através de um funil com placa porosa, para evitar que pequenas partículas alterassem o escoamento no capilar. O viscosímetro depois de ter a quantidade de líquido conveniente era colocado num termóstato que garantia um controle de temperatura melhor que 0,01 °C.

Verticalizava-se o capilar, com auxílio do suporte do viscosímetro. Depois de esperar cerca de 15 m para se atingir o equilíbrio térmico, passava-se o líquido para o reservatório superior e iniciava-se a determinação do tempo de escoamento, correspondente à passagem do menisco superior entre duas marcas gravadas no viscosímetro, o qual era determinado com um contador electrónico que tinha a precisão do centésimo de segundo.

Os elevados tempos de escoamento que foram utilizados têm significado importante não só em termos da precisão com que essa quantidade é determinada como tornam pouco importante a

correção de energia cinética e permitem desprezar o segundo termo da equação

$$v = At + \frac{B}{t} \quad (3)$$

que relaciona a viscosidade cinemática com o tempo t de escoamento. Nestas condições, é possível admitir que a viscosidade cinemática é directamente proporcional ao tempo de escoamento.

Quer para as soluções quer para o solvente fizeram-se cinco determinações de que se calculou a média.

As densidades das soluções foram determinadas com um picuómetro bicapilar, previamente calibrado com água.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I constam as viscosidades dinâmicas relativas das soluções dos dois complexos estu-

Tabela I

$K_3[C_0(CN)_6]$		$K_3[C_0(OH)(CN)_5]$	
C mole dm ⁻³	η_r	C mole dm ⁻³	η_r
0,7063	1,122	0,7063	1,168
0,4467	1,044	0,4467	1,061
0,3173	1,027	0,3173	1,033
0,1419	1,012	0,1419	1,010
0,06345	1,007	0,06345	1,007

dados e que são, evidentemente, dados pela expressão:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \frac{d}{d_0} \quad (4)$$

onde t representa tempo de escoamento e d a densidade. O índice refere-se ao solvente.

Verifica-se, como era de esperar, que a viscosidade relativa aumenta com a concentração. A primeira tentativa para traduzir essa variação com a concentração consistiu em efectuar uma representação com $c^{1/2}$. Como seria de esperar, verifica-se que essa representação não é linear, o que só seria válido para soluções extremamente diluídas.

Tabela II

$K_3[(C_0(CN)_6)]$			$K_3[C_0(OH)(CN)_5]$		
C mole dm ⁻³	$\eta_r(\text{cal})$	Δr	C mole dm ⁻³	$\eta_r(\text{cal})$	Δr
0,7063	1,121	0,001	0,7063	1,168	0,000
0,4467	1,047	-0,003	0,4467	1,063	-0,002
0,3173	1,025	0,002	0,3173	1,031	0,002
0,1419	1,010	0,002	0,1419	1,009	0,001
0,06345	1,009	-0,002	0,06345	1,008	-0,001
$a_0 = 1,011$			$a_0 = 1,010$		
$a_1 = -0,04765$			$a_1 = -0,06070$		
$a_2 = 0,2889$			$a_2 = 0,4018$		

Ensaioi-se a equação de Jones-Dole, determinando pelo método dos mínimos quadrados os parâmetros para essa equação da forma:

$$\eta_r = a_0 + a_1 \sqrt{c} + a_2 c \quad (5)$$

Deixou-se que o parâmetro a_0 pudesse ser qualquer e o facto de resultar muito próximo da unidade constituiu uma confirmação da forma e validade da equação de Jones-Dole para este sistema.

Na Tabela II indicam-se os valores dos parâmetros obtidos e os desvios entre os valores calculados e os experimentais. Verifica-se, efectivamente, que a_0 resulta ser uma quantidade muito próxima da unidade, desviando-se cerca de 1% e que, por outro lado, os desvios entre os valores experimentais e os calculados são perfeitamente aceitáveis. Estes dois argumentos militam a favor da circunstância de a equação ser capaz de traduzir os resultados experimentais.

As quantidades a_1 e a_2 que correspondem aos coeficientes A e B da equação de Jones-Dole,

assim determinados, são diferentes para os dois sais, sendo ambos os valores de A negativos e de B positivos. Como ambos os complexos têm o mesmo catião e os aniões têm carga -3 a diferença encontrada em B tem que ser atribuída aos aniões, dado o carácter aditivo desta quantidade. Ambos os valores de B são positivos, o que significa que ao dissolver-se os sais na água houve aumento de estruturação [6].

O ião $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ difere do $[\text{Co}(\text{OH})(\text{CN})_5]^{3-}$ apenas pelo facto de um dos ligandos ter sido substituído pelo grupo OH^- , devendo resultar, portanto um anião de menores dimensões. Neste caso deveria haver um mais significativo aumento da estruturação da água e daí o coeficiente B ser mais elevado.

A comparação entre os valores do parâmetro A, obtido por via experimental, e os calculados pela expressão de Falkenhagen revela uma diferença acentuada, incluindo de sinal, o que se pode explicar pelo facto de a teoria de Falkenhagen, em face do conteúdo do seu estabelecimento matemático, se adaptar melhor a electrólitos 1:1, que não é o caso.

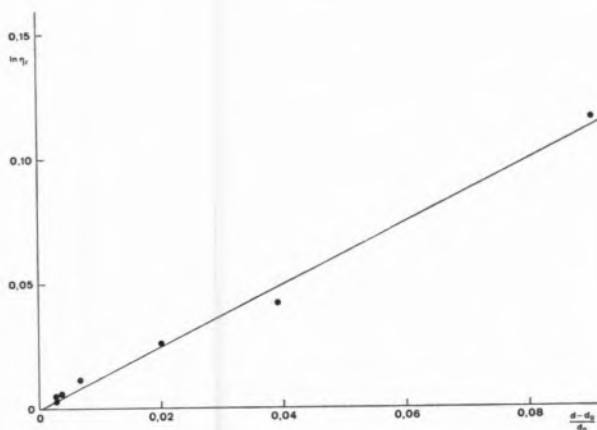


Fig. 1

Varição para o hexacianocobaltato(III) de potássio

Outra atitude, aflorada na introdução, pode ser encarada na análise dos resultados experimentais obtidos. Em lugar de se tomar como base a equação de Jones-Dole, com todas as suas características e significados, podemos procurar relacioná-los com propriedades intrínsecas da solução, particularmente

com aquelas que estejam intimamente ligadas com o volume livre. Nestas condições está a quantidade $(d-d_0)/d_0$ que traduz a alteração relativa da densidade do solvente por efeito da dissolução do electrólito. Representa-se por d a densidade da solução e por d_0 a do dissolvente.

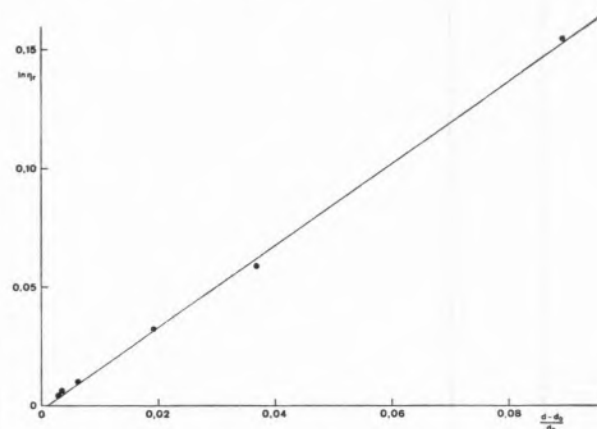


Fig. 2

Varição para o hidroxopentacianocobaltato(III) de potássio

Nas figs. 1 e 2 apresenta-se a representação de $\ln \eta_r$ em função de $(d-d_0)/d_0$, verificando que tal representação é linear.

Esta linearidade corresponde a verificar que os resultados experimentais satisfazem a uma equação da forma:

$$\eta_r = bc^{a\alpha} \quad (6)$$

onde a quantidade α estará relacionada com o volume livre. O parâmetro utilizado, neste caso, é a diferença de densidades relativa. Tratando-se de soluções muito diluídas esta quantidade estará muito mais relacionada com as alterações na estrutura global do solvente do que com o efeito nas co-esferas e da substituição das moléculas de solvente por iões. Isto é importante na medida em que a quantidade de lacunas é um factor preponderante no modelo dos saltos para a viscosidade e naturalmente se traduzirá na densidade.

De momento, não parece possível aprofundar muito mais este tipo de análise, apontando-se, no entanto, para uma interpretação mais orientada no sentido estrutural e que poderá ser formulada em termos

mais consentâneos com os conhecimentos da estrutura dos líquidos que a atitude semiempírica que conduz à equação de Jones-Dole.

Parece dever assinalar-se que a concordância com a equação (6) tem particular significado e importância para estes electrólitos tipo 1 : 3 onde os tratamentos derivados das teorias de distribuição de cargas são menos aplicáveis.

REFERÊNCIAS

- [1] JONES, G. e DOLE, M. J., *Am. Chem. Soc.*, **51**, 2950 (1929).
 [2] FALKENHAGEN, «Electrolytes», Oxford University Press, Oxford (1965).
 [3] ONSAGER, L. e FUOSS, R., *J. Phys. Chem.*, **36**, 2689 (1932).
 [4] POSKOZIN, S., *J. Chem. Educ.*, **46**, 384 (1969).
 [5] SMITH, L. C., KLEINBERG, J. e CRISWOLD, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75** 449 (1953).
 [6] GURNAY R. W., «Ionic Processes on Solution», Mc. Graw-Hill Book Company, New York (1953).

Recebido. 25 Fev. 1976.

ABSTRACT

Viscosities of aqueous solutions of electrolytes 1:3 were determined. There is agreement between the experimental results and the calculations made through Jones-Dole equation, the parameters being determined by the squared minimums method. The experimental results were analysed by relating them to properties which are connected with the free volume.

TERENCE J. KEMP

Department of Molecular Sciences
University of Warwick
CONVENTRY CV4 7AL
Warwickshire
England

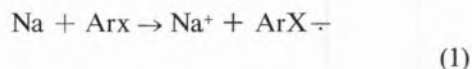


ELECTRON SPIN RESONANCE STUDIES OF REACTIVE INTERMEDIATES IN THE REDUCTION OF ORGANIC MOLECULES BY METAL-AMMONIA SOLUTIONS

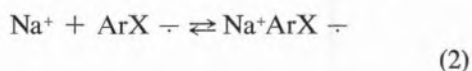
Methods of preparation of radical anions of organic substrates in solution are reviewed briefly with particular relevance to the study of e.s.r. spectra, and it is shown that one valuable preparative route involves reduction of substrates by solvated electrons generated by dissolving alkali metals in liquid ammonia. The reaction is carried out in the cavity of the e.s.r. spectrometer using a flow system, and well resolved spectra are observed. A variety of species have been reduced in this way including substituted benzoic acid and benzamides, vinylaromatics, acetylenic compounds, aliphatic ketyl radicals, nitriles and heteroaromatic compounds, and valuable information has been obtained on both the spectra and reactivity of transient species.

1 — INTRODUCTION

The ready transfer of electrons from an alkali metal film or alloy to either an aromatic hydrocarbon (ArH) or a substituted derivative (ArX) dissolved in an aprotic, normally ethereal solvent, equation (1)



has enabled an impressive compilation to be made both of e.s.r. [1, 2] and optical [2] data of the radical-anion species ArX^- . These function as essential intermediates in the facile reductions by dissolving metals of a great variety of organic substrates [3], the alkali metal/liquid ammonia system constituting one of the premier reductants in synthetic organic chemistry. More recently radical-anions have come to be used as reagents in their own right [4]. The spectroscopic data for ArX^- provide useful tests of the scope and accuracy of the various semi-empirical molecular orbital methods which have been developed over the last ten years [5]. Again, the low dielectric media customarily employed in the reduction step (1) promote extensive ion-pairing [1c] (2),



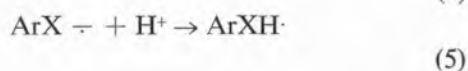
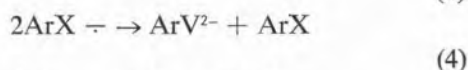
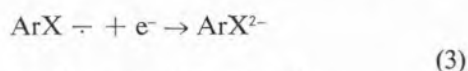
which can affect the e.s.r. spectrum of the organic moiety either by introducing clearly resolved additional hyperfine coupling characteristic of the alkali metal nucleus or, in some cases, merely by broadening certain spectral lines of ArX^- , both of these factors have contributed greatly to our understanding of the structure and dynamics of ion-pairs [1c].

An interesting development concerns the use of solutions of sodium in hexamethylphosphoramide by Szwarc's group. In this solvent radical anion-counterion interactions are diminished, enabling measurements on free ions rather than ion-pairs [6a] and, related to this, dimerisation processes are reduced (for example, with pyridine radical-anion [6b], a key intermediate in the commercial production of herbicides of the «Paraquat» type) or even eliminated (as in the cases of quinoline, acridine [6b], etc.). In tetrahydrofuran solvent, by contrast, dimerisation of all three of these heterocyclic radical-anions is fast and quantitative [6b].

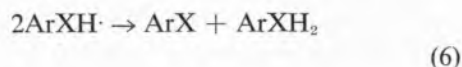
When X is appreciably electronegative, then the reduction can often be effected by a less powerful reducing agent, such as alkoxide ion in alcoholic or, preferably, dimethyl sulphoxide solution [7], or aqueous dithionite ion. Examples of ArX^- which have been particularly extensively studied include semi-reduced quinones, nitroaromatics and ketones [1c] and, in the aliphatic series, semi-diones [7].

Additionally, it has proved possible to electrolytically reduce a wide variety of organic substrates to give radical-anions, although these persist at levels detectable by e.s.r. only if they are relatively unreactive; the maintenance of low temperatures alleviates this problem of reactivity to some extent, but by no means entirely [8a] (see below). Suitable electrolytic media include solutions in weakly protic solvents such as dimethylformamide [8a], 96% dioxan-water mixture [8b], acetonitrile [8c] and dimethylsulphoxide containing a supporting salt such as tetra *n*-butylammonium perchlorate.

Despite these successes, radical-anions of a significant number of important aliphatic and aromatic molecules of simple structure have hitherto evaded characterisation. This is hardly surprising as these species are highly reactive [1a, 3b, c] undergoing such processes as further reduction (3), disproportionation (4) or, in the presence of a source of protons such as ethanol or NH_4^+ , protonation (5), *viz.*

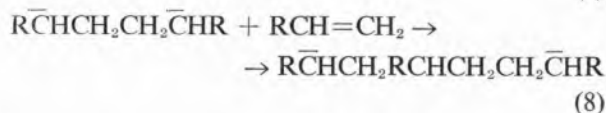
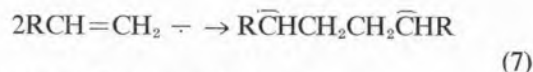


$\text{ArXH} \cdot$ corresponds to the addition of one H atom to ArX , *i.e.* to the production of a neutral free radical of usually even higher reactivity, normally undergoing disproportionation (6) at a rate approaching that of diffusion control, to yield the parent molecule ArX and its dihydro derivative, a frequent end-product of metal ammonia reduction.



In the olefin series, addition of one electron to $\text{RCH}=\text{CH}_2$ gives the radical-anion $\text{RCH}=\text{CH}_2^-$

which is capable of undergoing rapid coupling (7) followed by efficient anionic polymerisation from the carbonionic centres [3b] (8)



giving ultimately, in some cases, a «living» diamagnetic polymeric carbanion, *e.g.* of polystyrene.

Attempts to overcome this transient nature of many of the radical-anions of simple structure in the liquid phase have included the following

(i) Low temperature electrolysis. This has been successfully applied by LEVY and MYERS to the semi-reduction of butadiene [9] and by TALCOTT and MYERS in the cases of pyridine and pyrimidine and certain of their homologues [10]. However, it has failed in a number of cases, *e.g.* those of some simple, unsubstituted α , β -unsaturated ketones [8a].

(ii) Continuous high-energy electron irradiation. The classic experiments of SCHULER and FESSENDEN [11] on hydrocarbon systems have been extended to aqueous systems [12], the irradiation promoting ionisation of the solvent to give, as the principal reducing species, the hydrated electron, e_{aq}^- , which attacks unsaturated systems to give, at least initially, the corresponding radical-anion. One drawback is that many radical-anions are highly basic and are rapidly protonated by neighbouring solvent molecules to give, instead, a neutral radical [12c] (see below).

(iii) Continuous flow reduction by solvated electrons in liquid ammonia. In this particular form of the technique of constant renewal of the reactants in a very fast redox reaction in solution, the initial development of which was largely due to NORMAN and colleagues [13b], the problem of the transience of the species is tackled by

- continuous renewal of the sample at a high rate,
- operation at low temperatures to diminish the rates of secondary reactions,
- employment of an extremely basic solvent to reduce the importance of protonation, and

d) the development of very high initial concentration of radicals by the use of correspondingly high concentrations of the two reactants, e^-_{amm} and solute, which react together at rates $> 10^8 \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ for the substrates selected in this work.

This approach has now been applied to a wide variety of aromatic, ethylenic, ketonic and acetylenic systems of a fundamental nature and details of experimentation and of some of the species examined are set out below. A brief reference to this work has been made previously in the context of an article covering more general aspects of solvated electrons and their reactions [13c].

One should mention the several most ingenious methods which have been devised for synthesis of radical-anions in solid matrices at cryogenic temperatures, such as the rotating cryostat technique

the flow system (an identical section is positioned behind the one displayed), the whole being mounted on a trolley. Each of the flasks contains *ca.* 2 l of liquid ammonia and the CO_2 chips provide cooling to nearly -78°C (ammonia freezes at -75°C , but only occasionally have we encountered freezing during a run). To one flask is added the substrate in question (typically to $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ concentration, but anywhere in the range 3×10^{-4} to 0.1 M if necessary and to the other a two-fold excess of sodium. The solutions are then driven by applying a pressure of nitrogen, through 6 m of coiled tubing standing in a refrigerant (normally methanol/ CO_2) in a large dewar vessel. The emergent solutions are finally led to the mixing chamber. The latter consists of a bunch of capillary rods inside a glass tube: one solution is driven through the capillaries, the other *via* a side arm, flows

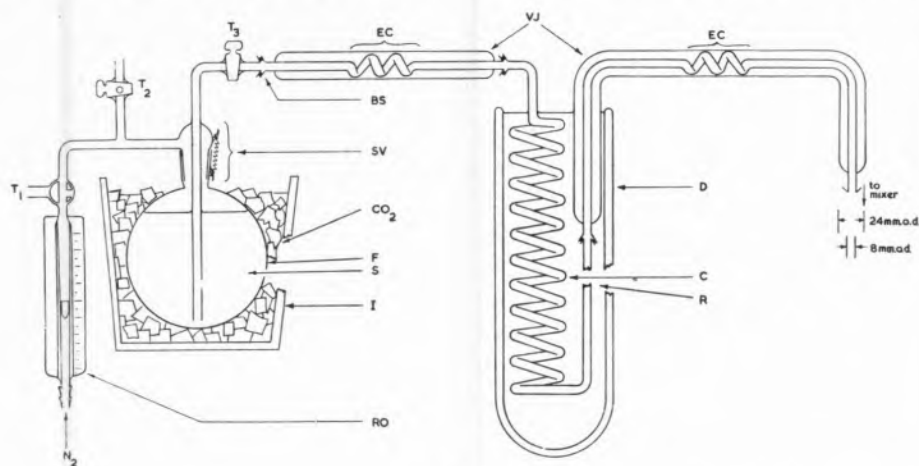


Fig. 1

Continuous flow apparatus for the reduction of compounds in liquid ammonia at temperatures down to 200 K by e^-_{amm} (one section only displayed). VJ, vacuum jacketing; EC, extension coils; BS, ballsocket joint; SV, safety valve; F, 2-litre flask; S, solution; I, igloo; RO, rotameter; D, dewar vessel; C, coil; R, refrigerant

of BENNETT and MILE [14] and the photogeneration of electrons in argon matrices developed by KASAI [15]. However, excellent though these are for molecules bearing only a few nuclei, the inherently poor resolution associated with solid-state e.s.r. studies inhibits application to more complex molecules of the type dealt with here.

2—TECHNIQUE

The current version of our apparatus is depicted in fig. 1, which shows one of the two sections of

down the interstices and they meet for the first time at the end of the bunch of capillaries in a zone of cross-section 2 mm . Experiments with acids, bases and indicators showed that mixing is complete within 1 mm of the end of the capillaries, which under the conditions of maximum flow rate of 8 ml s^{-1} corresponds to a mixing time of *ca.* 2 ms .

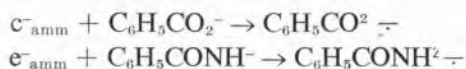
The mixing device is positioned in the resonant cavity of the e.s.r. spectrometer at a point yielding maximum resonance intensity. Although the total duration of runs is only 500 s , it is often possible

to scan the complete spectrum in 300 s, obtaining quite adequate resolution: in some instances a rather slower flow-rate resulted in little or no diminution of signal intensity and a longer scan time became possible.

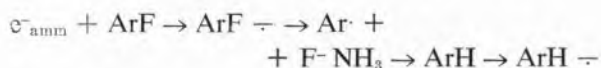
The temperature is monitored by means of a thermocouple placed in the eluate immediately below the mixing point in the cell.

3 — REDUCTION OF BENZOIC ACID AND BENZAMIDE AND THEIR HOMOLOGUES

Although pulse radiolysis work indicates e_{aq}^- to react rapidly with both of these substrates [17], production of free radical-anions had previously been achieved only when the aromatic ring bore a second electronegative substituent such as —CN or —NO₂¹⁸. However, reduction in the liquid ammonia flow system produces strong resonance in both cases [19], the well-resolved hyperfine structure being fully interpretable on the basis of electron attachment to the ionised substrate to give dianion-radicals 1 and 3 *viz.*



With both sets of compounds, substitution of one or more ring positions with groups such as CH₃-, CH₃O-, C₂H₅O-, HO- or F- brings about a modification of the spectrum compatible with the changed situation as regards spin density distribution and additional opportunities for coupling of the electron to substituent nuclei, although 2-fluorobenzamide yielded a spectrum of ArCONH₂^{·-}. 4-fluorobenzoic acid and 4-fluorobenzamide yield spectra consisting of a mixture of the expected radical-anion together with peaks from the unsubstituted parent compound, indicating extremely rapid loss of nuclear fluorine. Imposition of a gap of 2 m between the mixing point and the recording of the spectrum in both of these cases results in complete loss of the fluorinated radical, and enhancement of the signal due to the unsubstituted compound, implying the reaction sequence



This result contrasts with those obtained on reduction of nitrobenzene substituted by F, Cl and Br at the position *para* to —NO₂, when a relatively stable halogenated radical-anion results [20a, 21a], although I⁻ is eliminated from the iodo-analogue [21]. However, BOWERS [22] reports the facile elimination of F⁻ from *ortho*- and *p*-fluoroanisole radical-anions at —100 °C and a similar situation prevails with 4-halobenzonitriles: electrolytic reduction of 4-fluorobenzonitrile gives the anion radical of 4, 4'-dicyanobiphenyl radical-anion, whilst 4-chlorobenzonitrile gives no paramagnetic species [18a]. In the liquid ammonia flow system, however, the spectrum of a mixture of the radical-anions of 4-fluorobenzonitrile and benzonitrile is obtained [13a] which yields $a_F = 22.96$, $a_N = 2.08$, $a_{H(2)} = 4.38$, $a_{H(2)} = 0.84$ G. Chloro-, bromo- and iodobenzoic acids yield only the spectrum of 1 even on production in the cavity, signifying even faster loss of halide from the radical-anion.

One highly contrasting feature to emerge from a comparison of the spectra of 1 and 3 is their relative degrees of complexity. The spectra of the radical-anions of benzoic acid and 4-substituted benzoic acids reveal that (i) the two *ortho*-protons are equivalent and (ii) the two *meta*-protons are equivalent, affording in the case of benzoic acid itself, for example, a doublet of triplets of triplets. However, the spectra of benzamide, N-methylbenzamide and 4-substituted benzamide radical-anions are far more complex, indicating inequivalence of all the protons present. This implies that the —CONH^{·-} substituent is not freely rotating as in the benzoate radical-anion but is «locked» in a conformation whereby the plane defined by its C, N and O atoms is approximately coplanar with the aromatic ring. The picture is further complicated by the result with N, N-dimethylbenzamide radical-anion, 5 which displays $a_2 = a_6$ and $a_3 = a_5$ for the ring protons.

The situation with the thio-analogues is quite parallel: thiobenzoic acid radical-anion, C₆H₅CSO^{·-}, 2, shows $a_2 = a_6$ and $a_3 = a_5$ for its protons, whilst C₆H₅CSNH^{·-}, 4, displays an asymmetric distribution of spin density due to restricted rotation about the ring-to-substituent bond, leading to a more complex spectrum (fig. 2). Such restriction has been encountered previously with the radical-anions of a number of aromatic aldehydes [20a,b] and also stilbene

[20c], and it has been rationalised in terms of the existence of either a repulsion energy between the

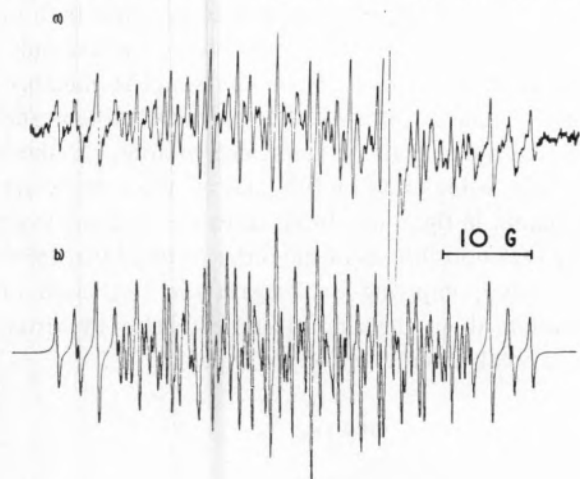
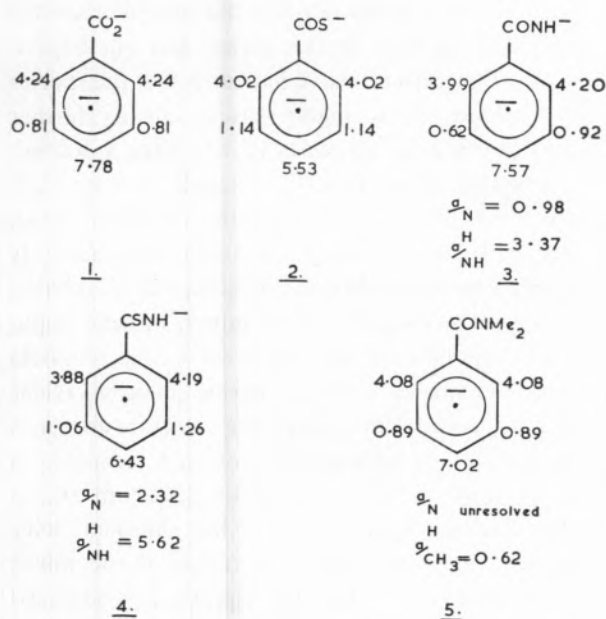


Fig. 2

(a) E. s. r. spectrum of the radical-anion of thiobenzamide.
(b) Computer simulation on coupling constants in text.

2-position and the substituent (the α effect) or a weak bond between these two centres (the β effect).

Typical of the distribution of coupling constants in these two series are the following examples:



Subsequent to our investigations, NETA and FESSENDEN [12d] observed $C_6H_5CO_2^{\cdot-}$ and related radicals in aqueous solution at high pH by means of a pulse radiolysis-e.s.r. technique. In addition to confirming our results, they were also able to deter-

mine the pK_a value for the protonated forms of these radicals, e.g. $C_6H_5CO_2H^{\cdot-}$ has a pK_a value of 12.0.

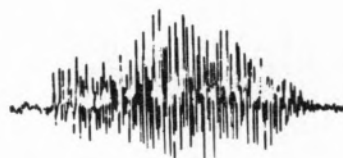
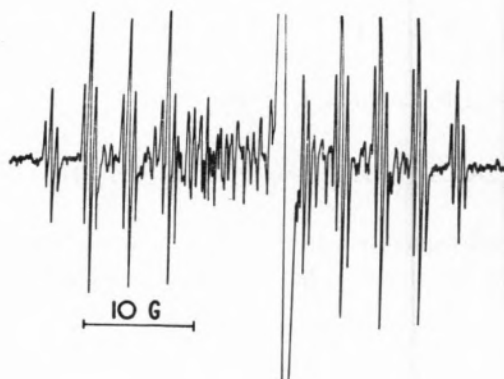


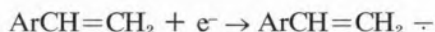
Fig. 3

(a) «Prompt» spectrum obtained on mixing solutions of phenylacetylene and e^-_{amm} in spectrometer cavity.
(b) Computer simulation of component of (a) due to $PhC \equiv CH^{\cdot-}$ based on coupling constants in text.
(c) «Delayed» spectrum obtained on mixing phenylacetylene and e^-_{amm} outside cavity before recording (approximately 1 second delay).

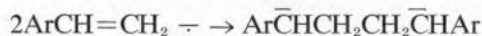
4 — PRIMARY SPECIES IN THE ALKALI METAL POLYMERISATION OF VINYLAROMATICS

SZWARC and his colleagues [3b] have investigated in detail the polymerisation of such molecules as sty-

rene and α -methylstyrene by alkali metals or sodium salts of aromatic hydrocarbons. The first step is the uptake of an electron by the vinyl monomer, *viz.*



followed by coupling to give a dianion



and subsequently carbonionic polymerisation. Although HAMILL [23] has obtained the optical spec-

investigation to many ring- and vinyl-substituted homologues. The spectra, though well-resolved, are very complicated owing to non-equivalence both of the *ortho*- and of the *meta*-protons, for example, styrene radical-anion, **6**, as the simplest member, yields couplings from six non-equivalent protons and the equivalent pair of methylene protons, *i.e.* there are a possible total of 192 lines of which many are apparent in fig. 3 (d). In all cases the coupling from one *ortho*-position is of the order of twice that from the other, implying once again the restriction of rotation about the ring-substituent bond by virtue of a weak interaction of the type,

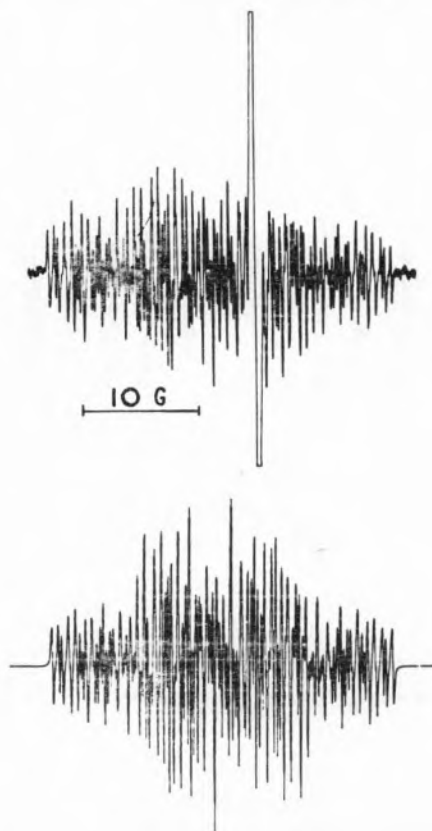
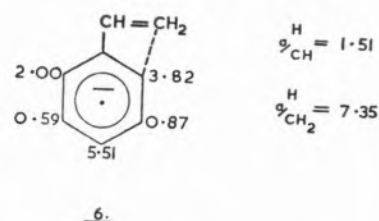


Fig. 3 (cont.)

(d) «Prompt» spectrum obtained on mixing styrene and e^-_{amm} in cavity.

(e) Computer simulation of (d) based on couplings for $\text{PhCH}=\text{CH}_2 \dot{-}$ given in text.

trum of styrene radical-anion ($\text{sty} \dot{-}$ in a low temperature glass, and WILLIAMS *et al.* [24] have recorded the poorly resolved e.s.r. spectrum under similar conditions, a high resolution spectrum of $\text{sty} \dot{-}$ could be realised [25] by reacting styrene with e^-_{amm} continuously, and it was found possible to extent the



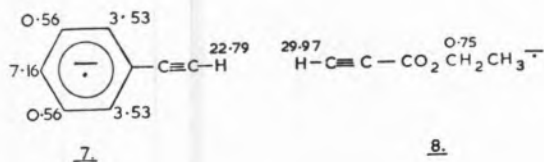
5 — ACETYLENIC COMPOUNDS

With the notable exception of diphenylacetylene (or tolan) [20c, 26], rather few free radical-anion spectra have been reported in this series, and our experiments with acetylenes have indicated that the species $\text{ArC}=\text{CH} \dot{-}$, **7**, is highly susceptible to further reduction by e^-_{amm} in times of less than a second. Particularly informative is phenylacetylene [25]: reduction *in the cavity* yielded the spectrum shown in fig. 3 (a), *i.e.* consisting of a major, comparatively simple component, analysed by computer simulation in fig. 3 (b) as due to **7**, and a minor, rather complicated component, mostly apparent to the low-field side of the singlet of e^-_{amm} . Mixing phenylacetylene and e^-_{amm} some 2 m *outside* the cavity results in a delay of *ca.* 1 s between reaction and recording of the spectrum, and the «delayed» spectrum shown in fig. 3 (c) demonstrates that **7** has vanished, being replaced by a more intense version of the minor component of fig. 3 (a). This spectrum is identical with that obtained by direct mixing of e^-_{amm} and styrene in the cavity (fig. 3 (d) and its assignment to **6** is confirmed by a computer simulation shown in fig. 3 (e).

Reduction by e^-_{amm} of phenylpropionic acid $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$ at 233 K yields a spectrum iden-

tical with that found with cinnamic acid, *i.e.* the transience of this semi-reduced acetylene precludes its characterisation by our method. By contrast, ethyl propiolate, $\text{HC} \equiv \text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ gives a mixture of the spectra of ethyl propiolate and ethyl acrylate radical-anions [27].

Typical coupling constants in this series are as follows:



6 — ALIPHATIC KETYL RADICALS

The ready semi-reduction of diketones by alkoxide ions (particularly potassium tert-butoxide in DMSO) has stimulated much interest in ketyls, particularly by Russell's group [7], and some particularly valuable information concerning ring inversion processes in the cyclohexan-1,2-dione series of radicals has been forthcoming. In view of this and also the general significance of compounds such as methyl vinyl ketone, we attempted to generate the so-called ketyl radicals of simple α , β -unsaturated ketones. It is significant that RUSSELL and STEVENSON [8*a*], employing low temperature electrolytic reduction, were unable to achieve resonance from such examples as cyclohexenone, cyclopentenone and their monomethyl derivatives, and such successes as there have been in this series refer to molecules bearing several substituent alkyl groups [28].

It was found that the continuous flow system afforded spectra of a wide variety of radicals from α , β -unsaturated ketones, both cyclic and acyclic [29]. The spectra and spin density distributions of most of the cyclic radicals are unexceptional, but the ketyl of cyclohexenone displays an interesting and well-developed alternating line width effect (fig. 4). At 200 K, all the lines expected from the species appear in an almost normal distribution of intensities (although, even here, the second group of lines from either end is somewhat less intense than the end groups of lines). As the temperature is raised, the second group broadens gradually until at 230 K the peaks are completely submerged in the noise — indeed our initial (unpublished) interpretation of the

spectrum was erroneous through being deprived of one coupling constant. This effect is due to a conformational interconversion of the ring based on movement of the C_5 carbon above and below the

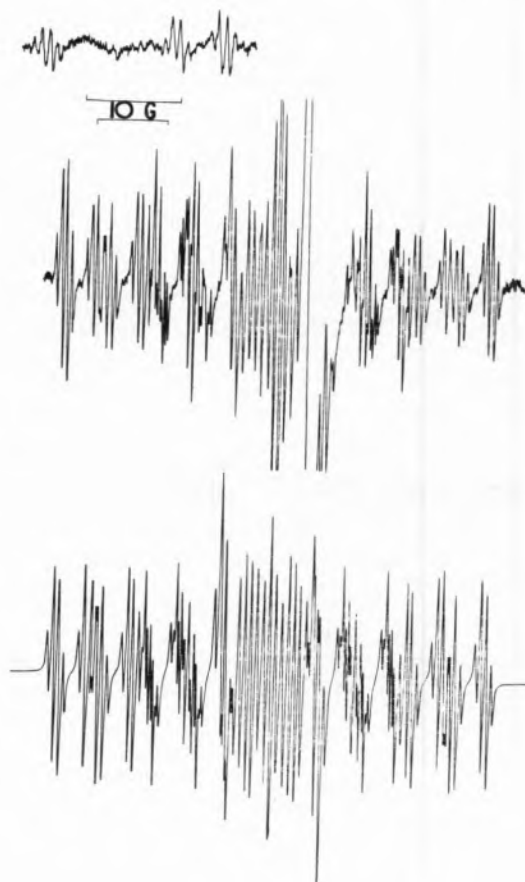


Fig. 4

E. s. r. spectra of the radical-anion of cyclohexenone.

(a) Section from spectrum at 230 K.

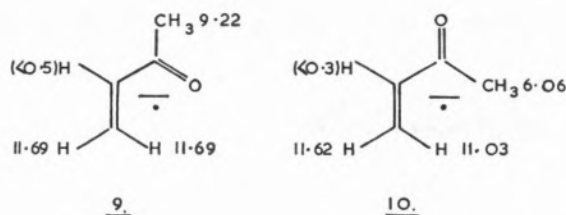
(b) Spectrum at 200 K.

(c) Computer simulation for a «locked» conformation, based on the following coupling constants; $a_2 = 0.77$, $a_3 = 12.79$, $a_{4a} = 23.26$, $a_{4e} = 6.13$, $a_{5a} = 0.77$, $a_{5e} = 0.77$, $a_{6a} = 13.15$, $a_{6e} = 4.29$ G.

plane defined by the other carbon atoms, with consequent modulation of the coupling constants of the protons at the C_4 and C_6 positions. It proved possible by an analysis of the degree of line broadening to extract conformational lifetimes at different temperatures, and hence activation data for the interchange thus $E_a = 23.6 \pm 2$ kJ mol⁻¹.

The ketyl radical of methyl vinyl ketone showed resonance from the *s-cis* 9 and *s-trans* 10 geometrical

conformations (fig. 5), with the following spin density patterns,



The resolution of such conformations in aliphatic radical-anions has been achieved previously by RUSSEL and colleagues [7] for a number of semidiones. In the case also of the radical-anion of ethyl acrylate, $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ it was found that the



Fig. 5

E. s. r. spectra of ketyls derived from methyl vinyl ketone (MVK).

- (a) Experimental spectrum of *s-cis*- and *a-trans*- MVK^- at 230 K.
 (b) Computer simulation of (a).
 (c) Computer simulation of *s-cis*- MVK^- .
 (d) Computer simulation of *s-trans*- MVK^- (simulation based on coupling constants in text).

spectrum arose from a radical mixture, in all probability a mixture of the *s-cis* and *s-trans* forms, but it was possible only to effect an analysis of the more intense component.

Reduction of diethyl maleate and fumarate again give radical mixtures [27]; the maleate ester spectrum is less well-resolved than that of the fumarate, but it is clear that the same radicals are present in both cases. The superior spectrum of the fumarate (fig. 6) yields couplings from *four* species, two major

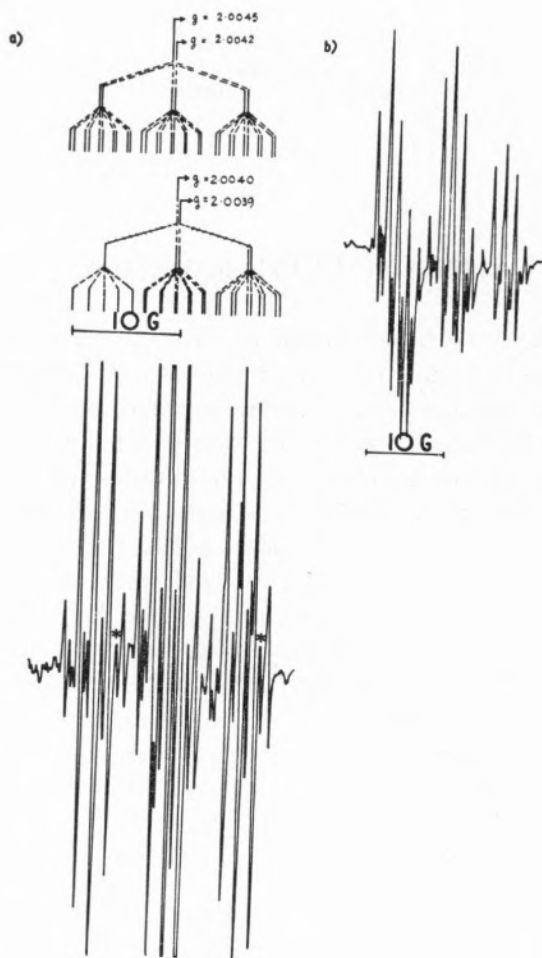
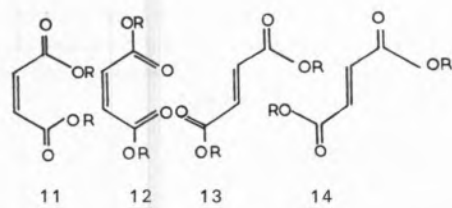


Fig. 6

- (a) *E. s. r. spectrum of the product of reduction of diethyl fumarate by e^-_{amm} , together with analysis of the four components A-D (stick diagram).*
 (b) Low resolution version of (a) illustrating misleading line intensities due to superposition of many lines. For coupling constants see text.

components ($g = 2.0040$ and 2.0039) and two minor components ($g = 2.0045$ and 2.0042). All four species show couplings from four equivalent protons and two equivalent protons. In an electrolytic reduction, NELSEN [30] was able to observe only two

species, which he attributed to the radical-anions of the two esters. The four species we observe are assigned, with assistance of theoretical calculations, to the conformations *11-14*

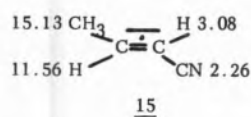


<i>g</i> -value	2.0042	2.0045	2.0039	2.0040
¹ H	6.73 G	6.73 G	6.83 G	6.62 G
¹³ CH ₂	1.35 G	1.35 G	1.39 G	1.39 G

Reduction of dimethyl maleate produces a generally similar multi-component spectrum, and the couplings from a pair of major, and one minor, species can be determined.

7 — NITRILES

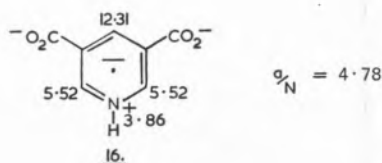
Resonance could not be obtained from acrylonitrile, and allyl cyanide and methacrylonitrile gave spectra identical to that found with crotonitrile [27] (which the former two contains as a trace impurity). The coupling constants of CH₂CH=CHCN ⁻ are as follows (in gauss):



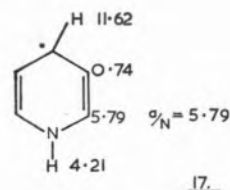
8 — HETEROAROMATIC COMPOUNDS

The technique described here was instigated in 1968 in an effort to obtain a better understanding of the processes involved in the reduction of pyridine by sodium to give ultimately 4, 4'-bipyridyl, (indeed the radical-anion of the latter is the first observable spectrum obtained during conventional alkali metal film reduction of pyridine in ethereal solution [31]). Work was barely under way when TALCOTT and MYERS [10] characterised the elusive pyridine radical-anion by means of low temperature electrolysis in liquid ammonia, and our own contribution [23] relates simply to an examination of a series of

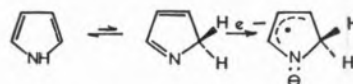
alkyl-substituted pyridines and also pyridine carboxylic acids: certain of the latter, e.g. pyridine-2, 5-pyridine-2, 6-, and pyridine-3, 5-dicarboxylic acids, display a substantial proton coupling (of 3.86 to 5.63 G) over and above that expected for the radical-anion. The magnitude of this is too great to be attributed to a carboxylic proton and it appears that the nitrogen atom must be quaternary as in *16*.



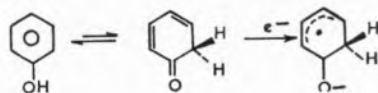
When reduction of pyridine is carried out in the presence of ethanol (by incorporating 1M ethanol into the pyridine/ammonia solution) then the e.s.r. spectrum of the pyridine radical-anion is transformed to a species bearing an extra proton coupling, attributed by us to the pyridyl radical *17* which has also been detected under conditions of low resolution in the solid state following high-energy irradiation [33].



As mentioned before, Szwarc's group has successfully prepared the radical-anion of pyridine and related heterocycles using hexamethylphosphoramide as solvent for sodium reduction [6*b*]. Electron addition to a number of heterocyclic compounds, for example, pyrrole, pyrazole, imidazole and indole has been accomplished under cryogenic conditions by photolysis of dispersed sodium atoms in a matrix containing dispersed substrate: in these instances addition of an electron is to the (extremely minor) imine form, for example



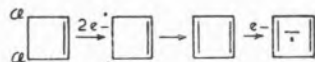
This situation compares with that found for phenol [15c] under similar experimental conditions, viz.



9 — COMPLETE (AND INCOMPLETE) FAILURES

A number of compounds of high electron affinity have failed to give sufficient resonance for analysis, often for no immediately apparent reason. For example, whilst acrylic acid gives a rather small, but adequately resolved signal, acrylonitrile and acrylamide give no detectable resonance. With other compounds it appears that very low solubility of the substrate in ammonia (or even 90% NH₃—10% tetrahydrofuran) precludes production of adequate radical concentrations. The inability to perform scans of long duration (or to accumulate scans) inhibits resolution of highly complex systems of several hundred lines (although we could resolve ca. 140 lines of the spectrum from N-ethylnicotinamide [16]), and our spectrum from benzoylferrocene [34a] is inferior to that of ELSENbroich and CAIS [34b]. Attempts to protonate radical-anions by addition of ethanol or ammonium ion met with success only in a few cases, e.g. pyridine [32] and 3, 5, 5-trimethylcyclohexenone [29] (resonance from cyclohexenone itself was completely suppressed by this treatment).

Several attempts were made [35] to produce cyclobutadiene radical-anion by reacting 2,3-dichlorobut-1-ene with e⁻_{amm} following PETTIT [36], viz.



but only a disappointingly weak 1:4:6:4:1 quintet was apparent ($a_H \sim 5.5$ G) with the lines partly obscured by the much greater singlet spectrum of unreacted e⁻_{amm}.

ACKNOWLEDGEMENTS

I thank Dr. T. J. Stone of this Department for many useful discussions during the formative period of this work. Drs. A. R. Buick and G. T. Neal who pioneered the system, and Dr. I. H. Elson who refined it to its present low temperature form, are sincerely thanked. Imperial Chemical Industries Ltd. provided financial support from 1968 and the Science Research Council purchased the e. s. r. spectrometer and provided maintenance grants for the students.

Received 18-Fev. 1976.

REFERENCES

- [1] a M. T. Jones in «Radical Ions» ed. E. T. Kaiser and L. Kevan, Interscience, New York (1968) Chapter 6.
b P. B. Ayscough, «Electron Spin Resonance in Chemistry», Methven, London (1967), Chapter 8.
c N. Hirota, Reference 1 (a), Chapter 2.
d S. P. Solodovnikov and A. I. Prokof'ev, *Russ. Chem. Revs.*, 39, 591 (1970).
- [2] B. J. McClelland, *Chem. Rev.*, 64, 301 (1964).
- [3] a H. Smith, «Organic Reactions in Liquid Ammonia», Interscience, New York, 1963.
b M. Szwarc, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 6 (1968).
c N. L. Holy and J. D. Marcum, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 10, 115 (1971).
- [4] J. F. Garst in «Free Radicals», Vol. 1, ed. J. K. Kochi, Wiley, New York (1973), Chapter 9.
- [5] a J. R. Bolton, Reference 1 (a), Chapter 1.
b J. A. Pople and D. L. Beveridge, «Approximate Molecular Orbital Theory», McGraw-Hill, New York (1970).
- [6] a T. L. Staples, J. Jagur-Grodzinski and M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 3721 (1969).
b J. Chaudhuri, S. Kume, J. Jagur-Grodzinski and M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 6421 (1968).
- [7] G. A. Succell, Reference 1 (a), Chapter 3.
- [8] a G. A. Russel and G. R. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 2432 (1971).
b A. C. Aten and G. J. Hoijtink, *Z. physik Chem. (Frankfurt)*, 21, 192 (1959).
c A. H. Maki and D. H. Geske, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1852 (1961).
- [9] D. H. Levy and R. J. Myers, *J. Chem. Phys.*, 41, 1062 (1964).
- [10] C. Talcott and R. J. Myers, *Mol. Phys.*, 12, 549 (1967).
- [11] R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 39, 2147 (1963).
- [12] a E. C. Avery, J. R. Remko and B. Smaller, *J. Chem. Phys.*, 49, 951 (1968).
b K. Eiben and R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 75, 1186 (1971).
c P. Neta and R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 76, 1957 (1972).

- d* P. Neta and R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, **77**, 620 (1973).
- [13] *a* A. R. Buick, T. J. Kemp, G. T. Neal and T. J. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, 666 (1969).
b R. O. C. Norman, *Chem. Soc. Special Publication*, **24**, 117 (1970).
c T. J. Kemp and T. J. Stone, *Chem. Soc. Special Publication*, **24**, 365 (1970).
- [14] B. Mile, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **7**, 507 (1968).
- [15] *a* P. H. Kasai, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 329 (1971).
b P. H. Kasai and D. McLeod Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 27 (1973).
c P. H. Kasai and D. McLeod Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 6872 (1972).
- [16] I. H. Elson, T. J. Kemp and T. J. Stone, *J. C. S. Faraday II*, **68**, 1452 (1972).
- [17] M. Anbar and E. J. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5633 (1964).
- [18] *a* P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth and G. K. Fraenkel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 683 (1963).
b R. D. Allandoerfer and P. H. Rieger, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3266 (1967).
- [19] A. R. Buick, T. J. Kemp, G. T. Neal and T. J. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, 2227 (1970).
- [20] *a* A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, **35**, 761 (1961).
b P. H. Rieger and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2811 (1962).
c C. S. Johnson Jr. and R. Chang, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3183 (1965).
d P. L. Kolker and W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1136 (1964).
- [21] *a* T. Fujinaga, Y. Deguchi and K. Umemoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 822 (1964).
b D. E. Bartak, W. C. Danen and M. D. Hawley, *J. Org. Chem.*, **35**, 1206 (1970).
- [22] K. W. Bowers, Reference 1 (*a*), p. 211.
- [23] W. H. Hamill, Reference 1 (*a*), p. 404.
- [24] J. Lin, K. Tsuji and F. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2896 (1968).
- [25] A. R. Buick, T. J. Kemp and T. J. Stone, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3439 (1970).
- [26] *a* J. G. Broadhurst and E. Warhurst, *J. Chem. Soc. (A)*, 351 (1966).
b R. E. Sioda, D. O. Cowan and W. S. Koski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 230 (1967).
- [27] I. H. Elson, T. J. Kemp and (in part) D. Greatorex and H. D. B. Jenkins, *J. C. S. Faraday II*, **69**, 1402 (1973).
- [28] *a* K. W. Bowers, R. W. Giene, J. Grimshaw, H. O. House, N. H. Kolodny, K. Kronberger and D. K. Roe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2783 (1970).
b J. Harbour and A. V. Guzzo, *Mol. Phys.*, **20**, 565 (1971).
- [29] I. H. Elson, T. J. Kemp and (in part) D. Greatorex and H. D. B. Jenkins *J. C. S. Faraday II*, **69**, 665 (1973).
- [30] S. F. Nelsen, *Tetrahedron Letters*, 3795 (1967).
- [31] R. L. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3623 (1971).
- [32] A. R. Buick, T. J. Kemp, G. T. Neal and T. J. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, 1609 (1969).
- [33] C. Chacaty, *J. Chim. Phys.*, **64**, 608 (1967).
- [34] *a* J. M. Lister and T. J. Kemp, unpublished observation.
b C. Elsenbroich and M. Cais, *J. Organometallic Chem.*, **18**, 135 (1969).
- [35] D. J. Benton, I. H. Elson and T. J. Kemp, unpublished observation.
- [36] J. S. McKennis, L. Brener, J. R. Schweiger and R. Pettit, *Chem. Comm.*, 365 (1972).

RESUMO

Faz-se uma breve revisão crítica dos métodos de preparação de aniões radicais de moléculas orgânicas utilizadas na obtenção de espectros de r.p.e. em solução. Um dos processos mais válidos envolve a redução das moléculas por electrões solvatados gerados pela solubilização de metais alcalinos em amónia líquida sendo a reacção levada a cabo na cavidade do espectrómetro de r.p.e. através de um sistema de fluxo. Nestas condições obtêm-se em geral espectros bem resolvidos que permitem obter informações espectroscópicas e de reactividade dos radicais formados numa grande variedade de compostos, tais como ácidos benzóicos substituídos, benzamidas, vinil-aromáticos, compostos acetilénicos, radicais do tipo cetilo em hidrocarbonetos alifáticos, nitrilos e hidrocarbonetos heteroaromáticos.



ESTUDO CONDUTIMÉTRICO DE SOLUÇÕES DE TETRAFENILBORATO DE SÓDIO EM ACETATO DE ISOAMILO

Analisa-se, por via condutimétrica, o comportamento do tetrafenilborato de sódio dissolvido em acetato de isoamilo, com concentrações de 10^{-5} a 10^{-1} M. Discutem-se as curvas de variação da condutibilidade equivalente com a concentração. Calculam-se as constantes de associação de pares de iões e iões triplos que se comparam com os dados para misturas isodielétricas.

1 — INTRODUÇÃO

Uma melhor compreensão dos fenómenos de equilíbrio em processos extractivos necessita por vezes de investigações complementares. Assim aconteceu com o estudo da extracção de sais de céσιο pelo tetrafenilborato de sódio.

Como é sabido, o tetrafenilborato é um reagente especial muito útil pela sua grande solubilidade, tanto em solventes polares como em solventes não polares, o que o torna utilizável tanto em solução aquosa como em solução orgânica.

A influência da força iónica da solução aquosa e os altos rendimentos em céσιο por nós observados [1] na extracção daquele ião alcalino pelo tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo revelam algumas contradições em relação ao que alguns autores afirmam [2]. Neste processo o comportamento do céσιο em concentração indicador radioactivo dependerá da forma iónica ou molecular do tetrafenilborato de sódio na solução aquosa ou na solução orgânica.

Na verdade as reacções que conduzem àqueles equilíbrios heterogéneos principalmente em solventes de baixa constante dielétrica tal como é o caso estudado, podem envolver além de iões, pares de iões ou ainda partículas maiores.

A via condutimétrica foi a que usámos para estudar o estado iónico do tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo.

A ausência de dados na bibliografia, respeitantes a este solvente, levou-nos a considerar conveniente a divulgação dos resultados obtidos, comparando também as constantes de equilíbrio calculadas, com outras em meios semelhantes.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

As medidas de condutibilidade foram realizadas com uma ponte Wayne Kerr (Autobalance Universal Bridge B641), trabalhando com a frequência de 1592 ciclos/s.

Como vaso de condutibilidade usou-se uma célula Shedlowsky com eléctrodos de platina e de constante $0,308 \text{ cm}^{-1}$, obtida experimentalmente com solução padrão de cloreto de potássio. Todas as medidas foram efectuadas à temperatura de $25 \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$.

O tetrafenilborato de sódio (Merck) apresenta-se, por vezes, ligeiramente amarelado e foi, por isso, sempre purificado [3]. As soluções foram preparadas por pesagem e as suas densidades determinadas pelo método do picnó-

metro de duas hastes, previamente calibrado com água. O acetato de isoamilo (Carlo Erba), de constante dielétrica (~ 5)⁽¹⁾, foi sempre usado purificado por destilação a pressão reduzida. Para a condutibilidade específica deste solvente determinou-se o valor de $2,56 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

3 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Na Tabela 1 indicam-se as concentrações (em mol. l⁻¹) das soluções de tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo, os valores das densidades (d) e das respectivas condutibilidades equivalentes (λ , em $\Omega^{-1} \text{eq}^{-1} \text{cm}^2$), sendo cada valor numérico a média de três medidas.

Tabela 1

$c \times 10^{-3}$	λ	d
0,01	10,70	—
0,10	4,42	—
0,25	2,92	0,871
0,50	2,18	0,871
1,00	1,77	0,871
2,00	1,37	0,872
3,00	1,32	0,872
5,00	1,37	0,872
6,00	1,44	0,872
8,00	1,53	0,872
10,0	1,70	0,873
20,0	2,30	0,874
50,0	3,94	0,877
60,0	4,25	0,878
80,0	4,81	0,878

A curva da fig. 1 traduz a variação da condutibilidade equivalente das soluções com \sqrt{c} . Nela se observa um mínimo próximo do valor de concentração $3 \times 10^{-3} \text{M}$ e, para além deste mínimo, um aumento linear da condutibilidade com a concentração em tetrafenilborato de sódio. Este comportamento em acetato de isoamilo revelou-se análogo a outros detectados por vários autores, com outros sais [4, 5, 6, 7, 8] e também em solventes de baixa constante dielétrica.

Como é sabido, para a interpretação dos fenómenos que se passam em solução, a grandeza ϵ é

considerada como um dos principais factores influente no comportamento dos sais dissolvidos, traduzindo a capacidade do solvente de interaccionar ou não com os iões.

A equação de Fuoss-Onsager [9 a 11] só se revela utilizável para soluções em solvente de ϵ elevado ($\epsilon > 25$), ou seja por exemplo em soluções aquosas, em soluções em acetonitrilo, em metanol, em acetona, etc. Em muitos casos, a introdução do conceito de associação é indispensável e, portanto, há que considerar um termo, na respectiva equação, que permita o cálculo da constante de associação (K_A).

Com soluções em solventes de constantes mais baixas ($\epsilon < 25$) FUOSS e KRAUS [10] adoptam uma expressão mais simplificada. No entanto, para solventes de $\epsilon < 10$, a associação de iões revela-se tão pronunciada que essa equação já não traduz o comportamento das soluções [12].

Efectivamente, uma teoria completa aplicável a estes casos continua ainda por desenvolver, e somente têm sido feitas aproximações do problema [13, 14]. Na realidade, em meios de tão baixas constantes dielétricas, as interações iónicas com o solvente tornam-se demasiado pequenas e o comportamento dos electrólitos nestas condições tem sido interpretado pelas leis limites aplicáveis a electrólitos fracos. Assim, entrando em linha de conta com a lei de Ostwald [12] pode-se chegar ao cálculo da constante de associação que, como é óbvio, depende do valor de λ_0 extrapolado do diagrama ($\lambda - \sqrt{c}$).

A existência de agregados maiores do que dois iões é a conclusão a que alguns autores têm chegado pela interpretação de curvas análogas à curva A por nós obtida. Assim FUOSS, KRAUS e outros [5, 7] consideram a existência de iões triplos em equilíbrio com pares de iões, em soluções de concentração próxima do valor correspondente ao mínimo de condutibilidade. Os primeiros autores estabeleceram um tratamento matemático a partir do qual se pode chegar ao cálculo das constantes de dissociação dos iões triplos (k) e dos pares de iões (K) [5, 15].

Atendendo a que o sistema estudado parece comportar-se de forma análoga pode-se, extrapolando o valor λ_0 do diagrama (curva A), e considerando

(1) O valor mais exacto não foi possível determinar.

as aproximações atrás referidas, calcular o valor da constante de associação para o tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo.

Além disto, segundo vários autores, constitui prova irrefutável de associação em pares de iões um coeficiente angular de $-1/2$ para a função linear $\log \lambda$ e $\log c$, [4, 5, 16, 17, 18]. O valor experimen-

tamento do tetrafenilborato de sódio em solventes de baixa constante dielétrica, tentamos comparar os nossos resultados com os de outros autores, baseando-nos no comportamento de alguns electrolitos em solventes de constantes dieléctricas próximas da que usamos, ou seja, na lei dos solventes isodieléctricos.

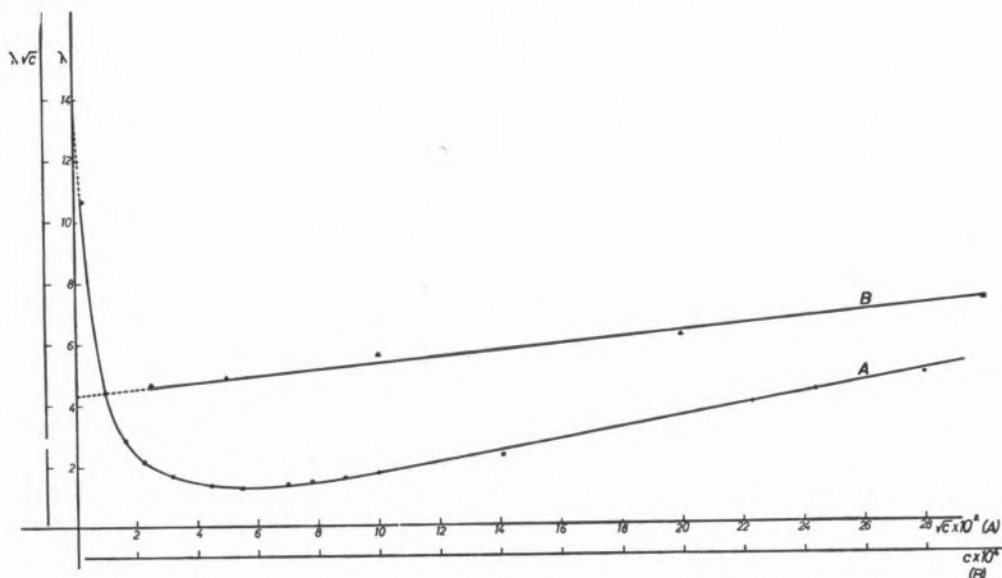


Fig. 1
Condutibilidade equivalente das soluções de tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo

tal por nós determinado, $-0,44$, significa necessariamente uma contribuição de outras formas iónicas [7] na condutibilidade.

A recta B, que traduz a variação de $\lambda \sqrt{c}$ com c , para valores da condutibilidade na zona do mínimo, permitiu-nos o cálculo das constantes de dissociação referentes a pares de iões e a iões triplos, segundo as aproximações de FUOSS e KRAUS [5].

Os valores obtidos são respectivamente:

$$K = 9,67 \times 10^{-6} \quad (K_A = 1,03 \times 10^6)$$

$$k = 1,30 \times 10^{-3}$$

A variação linear de λ com \sqrt{c} (curva A) para concentrações superiores à do mínimo de condutibilidade torna evidente a formação de iões triplos, cada vez em maior número, em equilíbrio com pares de iões [7].

Tendo em conta o pequeno número de trabalhos que encontramos na bibliografia sobre o compor-

Contudo é de não esquecer que se conhecem muitos desvios [19] a essa lei, porque possivelmente entram em jogo fenómenos diversificados ligados à estrutura do solvente e do dissolvido.

Assim, dos trabalhos de ACCASCINA e outros, em misturas de acetonitrilo e tetracloreto de carbono [12] abrangendo valores de constantes dieléctricas compreendidas entre 36 e 4,8, aproveitamos valores das constantes de associação K_A para os tetrafenilboratos de catiões orgânicos:

$$\epsilon = 7,2 \quad K_A = 4,09 \times 10^4 \quad k = 7,2 \times 10^{-3}$$

$$\epsilon = 4,8 \quad K_A = 2,96 \times 10^6 \quad k = 1,0 \times 10^{-3}$$

sendo k o valor das constantes de dissociação dos iões triplos calculados pelos mesmos autores. Também BERNES e FUOSS [20] usaram idênticas misturas mas não atingiram tão baixos valores de constante dieléctrica. Os valores de K_A determinados por

FUOSS e HIRCH [9, 10] em soluções de nitrobenzeno e tetracloreto de carbono são também da mesma ordem de grandeza das anteriores referidas.

Os valores por nós calculados, $1,03 \times 10^5$ e $1,3 \times 10^3$ para as duas constantes referidas são aceitáveis, atendendo ao baixo valor de ϵ .

Para demonstrar a importância da estrutura do solvente nos fenómenos em solução indicam-se os valores obtidos por CARVAJAL, TOLLE e outros [21] ao usarem como solventes dos tetrafenilboratos alcalinos, dimetoxietano ($\epsilon = 7,2$) e tetrahidrofurano ($\epsilon = 7,39$) para as constantes de dissociação do tetrafenilborato de sódio a saber $K = 5,45 \times 10^{-5}$ e $K = 8,8 \times 10^{-5}$, respectivamente.

Os poucos valores das constantes da associação encontrados na bibliografia para o tetrafenilborato de céσιο [21] são superiores aos correspondentes para o sal de sódio. É natural pensar, portanto, que também a constante de associação para o tetrafenilborato de céσιο em acetato de isoamilo será mais elevada do que aquela por nós agora calculada para o sal de sódio. A dimensão do ião é um factor importante a considerar nas propriedades relativas dos iões em geral e aqui em particular para os iões alcalinos, o aumento do raio iónico favorece a associação de iões. KAY e outros [22] encontraram de facto que, de entre os tetrafenilboratos dos metais alcalinos, somente o de céσιο se encontra associado em acetonitrilo ($\epsilon = 36,0$).

Podemos, portanto, atribuir ao sal de céσιο uma maior tendência para associação no solvente estudado do que no caso do sal de sódio e interpretar, com base nesta hipótese, os melhores rendimentos no processo extractivo do céσιο quando o tetrafenilborato de sódio se encontra na solução orgânica.

É nossa intenção prosseguir no estudo do comportamento condutimétrico doutros tetrafenilboratos neste e noutros solventes isodieléctricos.

Recebido. 24 Maio 1976

BIBLIOGRAFIA

- [1] MARTINS, H. M. A. e GRADE, M. R. S., *Rev. Port. Quím.*, **16**, 72 (1974).
- [2] SEKINE, T., DYRSSEN, D., *Anal. Chem. Acta.*, **45**, 433 (1969).
- [3] KUNZE, R. W., FUOSS, R. M., *J. Phys. Chem.*, **67**, 385, (1963).
- [4] KRAUS, C. A., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 21, (1933).
- [5] FUOSS, R. M., KRAUS, C. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 2387, (1933).
- [6] STRONG, L. E., KRAUS, C. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 166, (1950).
- [7] KRAUS, C. A., *J. Chem. Ed.* **35**, 324 (1958).
- [8] IMHOF, J., WESTMORLAND, T. D., DAY, M. C., *J. Sol. Chem.*, **3**, 83 (1974).
- [9] FUOSS, R. M., HIRSCH, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1013 (1960).
- [10] HIRCH, E., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1018 (1960).
- [11] CUNNINGHAM, G. P., EVANS, D. F., KAY, R. L., *J. Phys. Chem.*, **70**, 3998 (1966).
- [12] ACCASCINA, F., PETRUCCI, S., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1301 (1959).
- [13] FUOSS, R. M., BERKOWITZ, J. B., HIRSCH, E., PETRUCCI, S., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **44**, 27 (1958).
- [14] FUOSS, R. M., ACCASCINA, F., *Electrolytic Conductance*, Intersc. Publishers (1959), N. York.
- [15] FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2659 (1959).
- [16] LUDER, W. F., KRAUS, P. B., KRAUS, C. A., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 255 (1936).
- [17] ELLIOTT, M. A., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 294 (1939).
- [18] MC INTOSH, R. L., MEAD, D. J., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 506 (1940).
- [19] FUOSS, R. M., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **71**, 4491 (1974).
- [20] BERNS, D. S., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5585 (1960).
- [21] CARVAJAL, C., TOLLE, K. J., SMID, J., SZWARC, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5548 (1965).
- [22] KAY, R. L., HALES, CUNNINGHAM, G. P., *J. Phys. Chem.*, **71**, 3925, (1967).

ABSTRACT

Conductance measurements are reported for sodium tetraphenylborate in isoamylacetate at concentrations ranging from 10^{-5} to 10^{-1} M. Since the dielectric constant of the solvent is about 5, the ion pair and triple ion association constants are calculated and compared to data for isodielectric mixtures.

M. LUSA BARREIRA

Centro de Electroquímica e Cinética
das Universidades de Lisboa
Faculdade de Ciências
Lisboa 2



MEDIDAS DA RADIOACTIVIDADE ATMOSFÉRICA NATURAL

Apresenta-se uma colecção de tabelas com medidas de radioactividade atmosférica efectuadas de 1969 a 1973.

Na sequência da publicação das medidas da radioactividade atmosférica natural, efectuadas de Maio de 1956 a Dezembro de 1968, dá-se, agora publicação às observações feitas de 1969 a 1973 no Núcleo de Química-Física do antigo Instituto de Alta Cultura, instalado na Faculdade de Ciências de Lisboa, sob a orientação de Fernando Barreira.

Entende-se, também, vantajosa a publicação de alguns dados até agora inéditos, referentes à massa de poeiras retidas e à densidade do filtro utilizado, dado o seu interesse para futuros trabalhos científicos.

Estas publicações tiveram início em 1964 e estendem-se até 1972 e 1973, respectivamente; as determinações agora apresentadas são vantajosas para o estudo, não só da radioactividade natural, mas também da poluição da atmosfera, em sentido lato.

As tabelas onde se agrupam os resultados, publicados adiante, nas págs. 310 a 319, apresentam falhas

N. do E. — A publicação deste trabalho, só agora possível devido às dificuldades por que tem passado a Revista Portuguesa de Química, não pode deixar de ser assinalada com uma nota especial.

O desaparecimento prematuro do Prof. Fernando Carvalho Barreira e o abandono da carreira científica por parte da Dr.^a Maria Lusa Barreira teriam contribuído para que a colecção de dados que se apresenta permanecesse inédita, não fora a decisão de os publicar no estado actual, mesmo sem inclusão em trabalho mais elaborado. Efectivamente tratando-se de resultados de medidas efectuadas no laboratório dirigido pelo Prof. Barreira, impunha-se a sua publicação, tanto mais que a sua recolha seria hoje impossível em condições semelhantes.

O confronto dos valores apresentados com as observações meteorológicas suas contemporâneas permitirá, certamente, tirar conclusões acerca da radioactividade natural e da poluição da atmosfera a ela devida. Por outro lado, a observação de certas oscilações verificadas ao longo do período de colheita de amostras, em concordância com as datas de explosões nucleares na atmosfera, em experiências a que então se procedia em diferentes partes do mundo, poderá, também, permitir tirar algumas conclusões sobre fenómenos meteorológicos, naturais ou artificiais.

A utilização para fins científicos dos dados agora publicados será afinal uma forma de homenagear a memória do Prof. Fernando Carvalho Barreira cuja falta tanto tem sido sentida por todos quantos se têm dedicado a esta Revista.

motivadas por interrupções nas leituras provocadas quer por avarias no equipamento quer devido a ausência de pessoal (domingos, feriados, férias, etc.). As observações realizaram-se na Faculdade de Ciências de Lisboa, estando as observações meteorológicas publicadas nos Anais do Instituto Geofísico do Infante D. Luís da mesma Faculdade [1].

O método usado nestas determinações consiste na fixação das poeiras, contendo derivados do radão, sobre papel de filtro, por aspiração de um volume conhecido de ar e medida de actividade β acumulada. Este método original foi já descrito em pormenor em trabalho anterior [2] e apresenta como vantagens a possibilidade de permitir detectar o grau de equilíbrio da atmosfera quando se procede à montagem. A determinação da massa de poeiras depositas sobre o filtro faz-se por pesagem, antes e depois da amostragem, segundo técnicas descritas noutra trabalho [3].

O mesmo se passa com a densidade óptica medida nos filtros e que permite colher informações relativas à massa de poeiras e às suas dimensões, avaliada por enegrecimento dos filtros [3].

Desprezaram-se os resultados das medições efectuadas sempre que a atmosfera se não encontrava em equilíbrio. Quando nas tabelas aparece o valor 0 deve entender-se que a concentração do radão ou a quantidade de poeiras estava abaixo da sen-

sibilidade do método utilizado que no caso do radão é de 10^{-4} C.mole $^{-1}$.

As tomas de ar foram, no período indicado, feitas todas no exterior à mesma altura do solo (20 cm até Dezembro de 1960) e 6 m no intervalo do tempo subsequente. As observações foram todas efectuadas às 10 h e 30 m locais. Os resultados apresentados são expressos em 10^{-4} C.mole $^{-1}$.

Na realização das medidas intervieram os Senhores José João Coelho e José Fernandes Lousa, a quem se agradece a eficiência do trabalho efectuado.

Recebido em 7 Jul. 1976

BIBLIOGRAFIA

- [1] *An. Inst. Geof. Infante D. Luís*, Univ. Lisboa, Faculdade de Ciências de Lisboa.
- [2] BARREIRA, F., LARANJEIRA, M. — *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, **4B**, 23 (1955).
- [3] BARREIRA, F., MACHADO, J. M. — *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, **7**, 57 (1959).

ABSTRACT

Tables are presented with atmospheric radioactivity measurements for the period 1969-1973.

1964

Dia	Densidade óptica do filtro de papel Whatman											
	Jan.	Fev.	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1		0,140			0,120	0,180	0,120			0,200		
2					0,080	0,140	0,110			0,140	0,170	0,080
3	0,100	0,180				0,100	0,170			0,120	0,260	0,130
4	0,120	0,180				0,110			0,150		0,240	0,200
5		0,270			0,110	0,100			0,060		0,160	0,080
6	0,060	0,110			0,180	0,150				0,280	0,310	
7	0,140	0,110			0,110		0,160		0,150	0,170		0,180
8	0,120	0,090			0,020	0,100	0,180		0,180	0,150	0,165	
9	0,080				0,080	0,100			0,120	0,150	0,230	0,070
10	0,130	0,070							0,180	0,110	0,240	0,140
11	0,190				0,200	0,100			0,170		0,150	0,040
12		0,030				0,040			0,300	0,080	0,240	0,160
13	0,100	0,030			0,150		0,140			0,120	0,100	
14	0,110	0,090			0,100				0,170	0,260		0,320
15	0,110	0,020			0,150	0,080			0,140	0,210		0,150
16	0,110					0,100	0,120		0,170	0,155	0,180	0,190
17	0,190	0,050							0,190		0,230	0,090
18	0,070	0,020			0,050	0,040					0,220	0,130
19		0,050			0,020				0,180	0,270	0,220	0,230
20	0,080	0,140			0,180					0,155	0,250	
21	0,100	0,070			0,070		0,100		0,170	0,310	0,240	0,100
22	0,080	0,080			0,030		0,110		0,200	0,220		0,200
23					0,050		0,130		0,120	0,175	0,050	0,130
24	0,130	0,050							0,090		0,100	
25	0,130	0,110			0,050				0,130		0,120	
26		0,040			0,070				0,120	0,310	0,100	
27					0,060					0,200		
28	0,060	0,030								0,185	0,080	0,100
29	0,060	0,030			0,130		0,100		0,140	0,210		0,120
30	0,060				0,110		0,060		0,120	0,175	0,160	
31	0,110						0,090			0,195		

1965

Dia	Densidade óptica do filtro de papel Whatman											
	Jan.	Fev.	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1		0,185		0,130	0,270	0,290			0,185	0,185	0,175	
2				0,105		0,230	0,160		0,110	0,160	0,135	0,280
3		0,220	0,150	0,100	0,195	0,190	0,180		0,140		0,160	0,150
4	0,090	0,165	0,150		0,205	0,175			0,115		0,230	0,280
5	0,110	0,180	0,210	0,140	0,190	0,180					0,315	
6	0,120	0,230	0,145	0,090	0,200		0,125		0,145	0,240		
7	0,370			0,175	0,160	0,230	0,090		0,160	0,200		
8	0,255	0,220	0,075	0,175	0,180	0,165	0,150		0,175	0,170		
9	0,260	0,260	0,200	0,110		0,200	0,120			0,230		0,160
10		0,200	0,230	0,160	0,180				0,235			0,190
11		0,190	0,195		0,195	0,125			0,130	0,300		0,160
12	0,275	0,200	0,235	0,140	0,210	0,115	0,105			0,220		
13	0,395	0,260	0,165	0,080	0,170		0,135		0,165	0,190	0,205	
14				0,110		0,115	0,165		0,310	0,180		0,250
15		0,210	0,175		0,120	0,125	0,115		0,275	0,190	0,225	
16	0,365	0,170	0,310			0,225	0,120		0,225	0,120		0,340
17		0,175	0,175		0,225		0,150		0,110			
18	0,215	0,240	0,185			0,155			0,115	0,215	0,215	
19	0,220	0,165	0,225	0,095	0,140	0,235	0,120			0,245	0,210	
20	0,190	0,245	0,225				0,120			0,200		0,290
21	0,250			0,150	0,155	0,100	0,130		0,205	0,225		0,305
22	0,180	0,205	0,190	0,205	0,160	0,130	0,160		0,320	0,190	0,175	0,220
23	0,155	0,200	0,185	0,155			0,195		0,230	0,205	0,125	
24		0,245	0,175	0,180	0,165	0,100			0,200		0,145	
25	0,255	0,255	0,245		0,135	0,080			0,150	0,250	0,230	
26	0,250	0,245	0,120	0,175	0,140	0,120	0,130			0,255	0,450	
27					0,120		0,170		0,120			
28	0,240			0,115					0,120	0,135		0,250
29	0,520		0,150		0,150	0,145	0,130			0,160	0,180	0,130
30	0,565		0,140			0,090	0,070		0,155		0,160	0,160
31			0,140		0,320							

1966

Dia	Densidade óptica do filtro de papel Whatman											
	Jan.	Fev.	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1			0,100						0,140			
2		0,190		0,050		0,117			0,092			0,156
3	0,320	0,260			0,033						0,088	0,200
4	0,240	0,220			0,046	0,012					0,148	
5	0,150	0,180		0,132	0,120		0,091		0,110		0,084	0,081
6	0,195			0,150	0,100	0,043	0,072		0,168		0,079	0,135
7						0,097			0,220		0,100	0,096
8	0,370	0,090				0,031			0,190		0,172	
9		0,150									0,079	0,250
10					0,119						0,220	0,130
11	0,220	0,150			0,142							
12	0,200	0,140			0,058				0,220		0,200	0,150
13	0,190										0,110	0,260
14	0,360	0,080				0,155	0,083		0,260		0,050	0,084
15	0,250	0,150	0,060			0,172	0,130			0,250	0,015	0,172
16		0,150	0,070			0,127			0,295	0,360	0,005	0,150
17	0,300		0,130		0,092					0,200	0,085	0,085
18	0,200				0,068		0,110			0,420		
19	0,230	0,060		0,135	0,085				0,240	0,290	0,280	0,110
20	0,150			0,116	0,090		0,093		0,220		0,160	0,160
21	0,250		0,070	0,150		0,110	0,219		0,310		0,188	0,200
22	0,160		0,100	0,142			0,250		0,230	0,250	0,190	0,132
23		0,150		0,170	0,020	0,143			0,300	0,195	0,130	
24	0,195	0,160	0,060		0,135				0,140		0,085	
25	0,150			0,016	0,100		0,130					
26	0,190	0,200		0,118	0,105		0,135		0,220		0,155	
27											0,290	
28	0,060			0,031		0,138	0,078				0,220	
29	0,100		0,050	0,022		0,168			0,184			
30				0,039	0,106							
31	0,170				0,035							

1967

Dia	Densidade óptica do filtro de papel Whatman											
	Jan.	Fev.	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1		0,200	0,165	0,140	0,155	0,130			0,330			
2		0,210	0,158		0,135	0,090			0,205	0,095	0,200	
3		0,160	0,208	0,151	0,050	0,089	0,120			0,140	0,360	
4		0,180	0,221	0,100	0,154		0,075		0,130	0,150	0,155	
5				0,142	0,105	0,060	0,102		0,120			
6			0,150	0,135	0,150	0,075	0,104		0,140	0,100	0,475	
7			0,110	0,220		0,125	0,110		0,150	0,160	0,185	0,320
8		0,220	0,095	0,160	0,085	0,081	0,125		0,190		0,210	
9		0,238	0,108		0,310	0,100			0,190	0,155	0,150	0,200
10		0,180	0,220	0,150	0,135		0,065			0,190	0,195	
11		0,195	0,340	0,182	0,210		0,130		0,230	0,210	0,200	0,210
12	0,124			0,070	0,190	0,135	0,140		0,180	0,215		0,185
13	0,149	0,215	0,199	0,140			0,165		0,140	0,055	0,280	0,480
14	0,099	0,200	0,178	0,220		0,141	0,108		0,155	0,125	0,225	0,280
15		0,180	0,250	0,130	0,195	0,262	0,130		0,175		0,180	0,300
16	0,258	0,140	0,145		0,140	0,087			0,160	0,190	0,270	0,330
17	0,380	0,115	0,190	0,170	0,095	0,215	0,145			0,180	0,190	
18	0,390	0,210	0,165	0,163	0,080		0,225		0,195	0,295		0,318
19	0,300			0,120	0,135	0,162	0,300		0,218	0,440	0,245	0,460
20	0,380	0,190		0,285	0,130	0,155	0,180		0,125	0,140	0,225	0,260
21		0,400		0,150		0,175	0,105		0,180	0,180	0,295	0,395
22		0,180		0,140	0,105		0,120		0,185			0,190
23	0,230	0,235			0,075	0,295			0,340	0,090		0,260
24	0,390	0,360		0,165	0,075		0,119			0,140		
25	0,187	0,150		0,145			0,140		0,230	0,145		
26	0,310			0,172	0,090		0,130		0,225	0,230		
27	0,250	0,170	0,160	0,158	0,130		0,098		0,195	0,240		
28	0,239	0,260	0,160	0,195			0,128		0,325	0,110		
29				0,135	0,130		0,330		0,250			
30	0,290		0,122						0,275	0,140		
31	0,170		0,160		0,120		0,075			0,150		

1968

Dia	Densidade óptica do filtro de papel Whatman											
	Jan.	Fev.	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1	0,165	0,080	0,085	0,080	0,065	0,135	0,065			0,170		
2	0,170	0,195	0,120	0,060	0,075	0,049			0,071	0,192	0,079	0,150
3	0,160	0,120		0,055	0,062	0,129				0,280		0,335
4	0,290		0,210	0,075	0,115	0,140			0,105	0,310	0,205	0,100
5	0,285	0,120	0,165	0,065		0,130	0,032		0,145		0,140	0,165
6		0,120	0,180	0,030	0,110	0,110	0,121		0,099		0,200	0,130
7	0,150	0,119	0,185		0,088	0,240			0,030	0,260		0,180
8	0,180	0,050	0,105		0,160	0,211	0,140			0,155	0,070	
9		0,085	0,120		0,070		0,135		0,270	0,200	0,190	0,200
10	0,250	0,125			0,090		0,099		0,059	0,360		0,075
11	0,320		0,129		0,072	0,150	0,010		0,085	0,239	0,180	0,140
12	0,205	0,075	0,065			0,175	0,022		0,195	0,305	0,180	0,195
13		0,080	0,182		0,085		0,101		0,085		0,200	0,120
14	0,260	0,140	0,185		0,145	0,190			0,105	0,265	0,155	0,180
15	0,240	0,075	0,160	0,035	0,150	0,135	0,045			0,360	0,170	
16	0,095	0,130	0,060	0,015	0,135		0,050		0,110	0,135	0,130	0,115
17	0,155	0,175		0,055	0,355	0,165	0,085		0,095	0,165		0,135
18	0,230		0,160	0,125	0,189	0,120	0,135		0,190	0,220	0,130	0,165
19	0,425	0,100	0,230	0,120		0,140	0,118		0,160	0,200	0,220	0,340
20		0,132	0,160	0,084	0,150	0,105	0,085		0,260		0,170	0,120
21	0,200		0,110		0,300	0,130			0,250	0,175	0,165	0,150
22	0,225		0,190	0,048	0,160	0,140	0,120			0,170	0,130	
23	0,240	0,095	0,181		0,208		0,180		0,120	0,270	0,169	0,340
24	0,360	0,080			0,210	0,161	0,200		0,161	0,190		
25	0,550		0,084		0,280	0,111	0,190		0,151	0,179	0,110	
26	0,400	0,160	0,135	0,172		0,115	0,240		0,310	0,280	0,135	
27		0,090	0,125	0,090	0,135	0,105	0,100		0,180		0,165	
28	0,160	0,190	0,180		0,150	0,140			0,090	0,218	0,110	
29	0,250	0,160	0,195	0,080	0,151	0,180	0,150			0,220	0,125	
30	0,152		0,145	0,075	0,130		0,205		0,135	0,218	0,235	
31					0,135		0,140			0,155		

1969

Dia	Densidade óptica do filtro de papel Whatman											
	Jan.	Fev.	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1		0,160	0,238		0,053		0,130		0,135	0,145		
2	0,170				0,055	0,250	0,205		0,092	0,120		0,217
3	0,164	0,109	0,080		0,145	0,195	0,190		0,128	0,221	0,220	0,150
4	0,170	0,051	0,120			0,170	0,250		0,105	0,138	0,325	0,157
5		0,091	0,190		0,090		0,155		0,117		0,225	0,140
6	0,224	0,200	0,150		0,100	0,130			0,122	0,135	0,307	0,152
7	0,206	0,139	0,140	0,099	0,100	0,145	0,110			0,160	0,175	
8	0,230	0,185	0,160	0,085	0,100		0,090		0,155	0,168	0,135	
9	0,200			0,075	0,125	0,220	0,195		0,145	0,200		0,137
10	0,218	0,172	0,100	0,120	0,095		0,090		0,198	0,207	0,270	0,135
11	0,176	0,150	0,155	0,115		0,220	0,100		0,150	0,202	0,125	0,199
12		0,140	0,121	0,068	0,100	0,180	0,139				0,260	0,279
13	0,164	0,150	0,065		0,185					0,141	0,220	0,340
14	0,170	0,115	0,100	0,079	0,089	0,175	0,280			0,209	0,221	
15	0,089	0,140	0,140	0,085	0,045		0,165		0,150	0,227	0,319	0,257
16	0,206			0,130	0,035	0,145	0,200		0,155	0,299		0,258
17	0,093	0,150	0,130	0,130	0,061	0,170	0,270		0,150	0,272	0,400	0,261
18	0,108	0,121	0,130	0,075		0,162	0,365		0,165	0,238	0,266	0,238
19		0,130	0,150	0,100	0,031	0,135	0,270				0,159	0,218
20	0,171	0,149	0,195		0,170	0,120			0,160	0,199	0,155	0,187
21	0,174	0,120	0,140	0,125	0,160	0,135	0,235			0,182	0,260	
22	0,353	0,135	0,135	0,051	0,110		0,220		0,089	0,260	0,200	0,202
23	0,164			0,061	0,105	0,185	0,230		0,128	0,222		0,245
24	0,218	0,300	0,160	0,109	0,125	0,140	0,260		0,148	0,248	0,331	
25	0,183	0,270	0,160	0,128		0,181	0,145		0,107	0,239	0,720	
26		0,150	0,210	0,111	0,150	0,195			0,127		0,405	
27	0,208	0,170			0,120	0,215	0,130		0,155	0,248	0,270	
28	0,168	0,110	0,105	0,080	0,130	0,298				0,128	0,307	
29	0,266		0,100	0,073	0,081		0,320		0,160	0,324	0,390	
30	0,260			0,060	0,120	0,131	0,275		0,130	0,440		
31	0,184				0,089					0,370		

1970

Dia	Densidade óptica do filtro de papel Whatman											
	Jan.	Fev.	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1				0,228	0,207	0,238	0,108		0,160	0,310		
2	0,218	0,210	0,218	0,173	0,167	0,132	0,145		0,161	0,151	0,213	0,239
3	0,245	0,168	0,125	0,157		0,152	0,118		0,170	0,150	0,250	0,255
4		0,280	0,185	0,113	0,190		0,217		0,185		0,321	0,290
5	0,285	0,246	0,105		0,122	0,170			0,282		0,298	0,220
6	0,270	0,180	0,200	0,173	0,130	0,140	0,230			0,157	0,338	
7	0,280	0,209	0,190	0,090	0,170		0,153		0,140	0,163	0,261	0,323
8	0,259			0,122	0,311	0,138	0,190		0,144	0,127		
9	0,218	0,135	0,081	0,138	0,175	0,209	0,168		0,147	0,134	0,221	0,243
10	0,189		0,092	0,082			0,203		0,306	0,148	0,243	0,230
11		0,162	0,185		0,185	0,160	0,303		0,138		0,280	0,420
12	0,302	0,170	0,177		0,200	0,165			0,123	0,171	0,278	0,259
13	0,250	0,191	0,195	0,282	0,182		0,122			0,298	0,308	
14	0,198	0,117	0,221	0,140	0,175		0,153		0,076	0,188	0,241	0,370
15	0,261			0,198	0,220	0,140	0,255		0,113	0,218		0,300
16	0,390	0,190	0,138	0,186	0,200	0,179	0,160		0,154	0,239	0,292	0,359
17	0,339	0,267	0,160	0,100		0,137	0,242		0,250	0,193	0,248	0,221
18		0,185	0,174	0,130	0,184	0,130	0,322		0,306		0,259	0,223
19	0,620	0,191	0,131		0,162	0,140			0,320	0,208	0,290	0,232
20	0,575	0,256	0,290	0,100	0,220	0,178	0,125			0,327	0,238	
21	0,518	0,318	0,228	0,113	0,300		0,147		0,200	0,173	0,450	0,245
22	0,410			0,207	0,198	0,127	0,117		0,323	0,167		0,295
23	0,225	0,170		0,178	0,208	0,162	0,204		0,125	0,191	0,310	0,200
24	0,358	0,202		0,200		0,135	0,158		0,185	0,190	0,381	
25		0,240		0,070	0,145	0,168	0,152		0,254		0,308	
26	0,330	0,092			0,330	0,130			0,141	0,200	0,266	
27	0,415	0,200		0,075	0,162	0,168	0,168			0,204	0,378	
28	0,379	0,258		0,105			0,198		0,211	0,167	0,278	
29	0,340			0,063	0,310	0,189	0,103		0,208	0,235		
30	0,350				0,367	0,170			0,211	0,222	0,380	
31	0,390						0,162			0,267		

1971

Dia	Densidade óptica do filtro de papel Whatman											
	Jan.	Fev.	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1		0,150	0,171	0,400	0,150	0,098	0,310		0,235	0,221	0,260	
2	0,321	0,250	0,279	0,166		0,126	0,210		0,340	0,120	0,185	0,210
3		0,150	0,150	0,210	0,275	0,189	0,207		0,300		0,157	0,175
4	0,290	0,219	0,141		0,225	0,155			0,258	0,141	0,215	0,170
5	0,570	0,161	0,200		0,161	0,170	0,191				0,155	
6	0,270	0,155	0,165		0,150		0,191		0,272	0,135		0,230
7	0,230				0,220	0,200	0,225		0,285	0,146	0,169	0,210
8	0,239	0,361	0,225		0,167	0,275	0,290		0,225	0,145	0,115	
9	0,300	0,350	0,319			0,127	0,270		0,250	0,302	0,161	0,190
10		0,307	0,160		0,143		0,300		0,155		0,202	0,160
11	0,338	0,195	0,181		0,161	0,139			0,240	0,302	0,260	0,190
12	0,298	0,160	0,151	0,550	0,130	0,200	0,350			0,205	0,313	
13	0,246	0,210	0,110	0,410	0,160		0,280		0,159	0,215		0,185
14	0,272			0,555	0,178	0,145	0,240		0,195	0,267	0,225	0,270
15	0,540	0,238	0,090	0,320	0,220	0,157	0,339		0,183	0,350	0,235	0,170
16	0,365	0,191	0,179	0,140			0,260		0,238	0,190	0,190	0,218
17		0,275	0,119	0,920	0,150	0,262	0,265		0,219		0,243	0,298
18	0,390	0,171	0,152		0,190	0,172			0,222	0,195	0,147	0,185
19	0,180	0,155	0,231	0,675	0,250	0,170	0,280			0,282	0,185	
20	0,220	0,310	0,081	0,191	0,220		0,219		0,210	0,307		0,420
21	0,195			0,220	0,242	0,175	0,170		0,325	0,195	0,172	0,280
22	0,238	0,225	0,161	0,159	0,220	0,125	0,280		0,238	0,179	0,230	0,230
23	0,230	0,141	0,110	0,150	0,215	0,133	0,298		0,322	0,301	0,140	0,239
24		0,120	0,139	0,245	0,168	0,141	0,258		0,440		0,215	
25	0,270	0,250	0,132			0,102			0,160	0,190	0,112	
26	0,242	0,239	0,191	0,215	0,230	0,192	0,225			0,185	0,205	
27	0,335	0,204	0,095	0,165	0,248		0,240		0,225	0,270		
28	0,498			0,210	0,240	0,164	0,290		0,300	0,410	0,303	
29	0,300		0,202	0,216		0,155	0,280		0,245	0,205	0,180	
30	0,170		0,191	0,268	0,128	0,410	0,300		0,221	0,173		
31			0,620				0,239					

1972

Dia	Densidade óptica do filtro de papel Whatman											
	Jan.	Fev.	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1		0,240	0,100		0,230		0,150		0,218			
2		0,105	0,268		0,155				0,255	0,310	0,058	0,189
3	0,600	0,161	0,202	0,080	0,195	0,205	0,325			0,218	0,080	
4	0,260	0,189	0,155	0,175	0,170		0,221		0,318	0,241	0,080	0,205
5	0,300	0,110		0,080	0,165	0,130	0,270		0,285			0,180
6	0,490		0,150	0,165	0,175	0,150	0,150		0,260	0,279	0,095	0,240
7	0,265	0,205	0,130			0,115	0,218		0,220	0,270	0,150	0,265
8	0,318	0,212	0,135	0,120	0,225	0,219	0,260		0,240		0,141	
9		0,155	0,138		0,195	0,130			0,230	0,300	0,090	0,090
10	0,220	0,135	0,140	0,270	0,160		0,165			0,378	0,220	
11	0,280	0,220	0,152	0,221	0,160		0,174		0,245	0,265		0,200
12	0,448	0,172		0,110	0,120	0,216	0,140		0,380	0,240		0,195
13	0,240		0,218	0,087	0,155		0,219		0,338	0,260	0,230	0,222
14	0,262	0,170	0,200	0,100		0,130	0,200		0,265	0,300	0,081	0,170
15	0,160		0,208	0,500	0,170	0,230	0,208		0,220		0,080	
16		0,160	0,190		0,237	0,195			0,225	0,102	0,030	0,165
17	0,260	0,220	0,210	0,112	0,172	0,109	0,270			0,170	0,130	
18	0,205	0,195	0,205	0,090	0,280		0,203		0,258	0,111	0,032	0,170
19	0,340	0,181		0,080	0,150	0,221	0,221		0,228	0,072		0,220
20	0,450		0,260	0,122	0,182	0,140	0,182		0,280	0,099	0,052	0,165
21	0,122	0,258	0,190	0,080		0,151	0,190		0,280	0,190	0,180	0,241
22	0,218	0,202	0,155	0,085	0,180	0,180	0,112		0,350		0,071	0,278
23		0,180	0,145		0,149	0,165			0,270	0,130	0,121	0,265
24	0,190	0,215	0,090	0,185	0,208	0,159	0,150			0,111	0,192	
25	0,242	0,195	0,200	0,103	0,200		0,128		0,290	0,115	0,089	
26	0,358	0,121		0,149	0,200	0,108	0,122		0,230	0,089		
27	0,280			0,110	0,120	0,130	0,239		0,185	0,102	0,085	
28	0,160	0,212		0,300		0,150	0,358		0,220	0,125	0,172	
29	0,240	0,180		0,090	0,045	0,171	0,230		0,270		0,061	
30					0,115	0,150			0,370	0,152	0,050	
31	0,245									0,165		

1973

Dia	Densidade óptica do filtro de papel Whatman											
	Jan.	Fev.	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Set.	Out.	Nov.	Dez.
1		0,160			0,047	0,055	0,110					
2	0,169	0,335		0,250	0,062	0,039	0,120					
3	0,082	0,220		0,220	0,102		0,150					
4	0,170			0,164	0,203	0,029	0,100					
5	0,240	0,205		0,190	0,070	0,120	0,064					
6	0,210	0,260		0,260		0,096	0,071					
7		0,160		0,180	0,089	0,199						
8	0,220	0,380			0,105	0,131	0,060					
9	0,263	0,215	0,205	0,149	0,122	0,149	0,053					
10	0,205	0,205	0,248	0,058	0,130		0,205					
11	0,200			0,048	0,121	0,089	0,089					
12	0,250	0,270	0,160	0,175	0,125	0,178	0,139					
13	0,160	0,180	0,155	0,159								
14		0,200	0,140	0,102	0,149	0,155						
15	0,221	0,160			0,180	0,149	0,160					
16	0,180	0,122			0,101	0,139	0,100					
17	0,258	0,360	0,200		0,140		0,051					
18	0,250				0,176	0,075						
19	0,245	0,150	0,220		0,150	0,080	0,055					
20	0,168	0,185	0,218			0,082						
21		0,115	0,210		0,100							
22	0,240		0,179		0,135	0,093						
23	0,140		0,215	0,075		0,086						
24	0,165		0,140	0,189	0,100							
25	0,268			0,099	0,249	0,140	0,061					
26	0,155		0,175	0,125	0,170	0,158	0,098					
27	0,190		0,205	0,082		0,110	0,130					
28			0,131	0,039	0,101	0,161	0,140					
29			0,190		0,060	0,159						
30			0,218	0,098	0,119	0,110	0,121					
31			0,280		0,170		0,141					

