

Carlos Eduardo M. Carvalho e Ira M. Brinn

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - C.P. 68.563 - Ilha do Fundão - 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 16/4/93; cópia revisada em 13/8/93

A review of excited state acidity is given, with special emphasis on the difference between ground and excited states. The special character of intramolecular proton transfer is pointed out, and potential applications of this phenomenon in laser dyes and computer memories are shown.

Keywords: proton transfer; excited states; lasers.

I. DESCRIÇÃO

A. Estados Excitados

Absorção de luz conduz à excitação eletrônica do composto de interesse do seu estado fundamental (S_0), para um estado meta-estável. São vários, os possíveis estados excitados que poderão ser alcançados e a sua identidade depende do comprimento de onda da luz utilizada para a excitação (Fig.1).

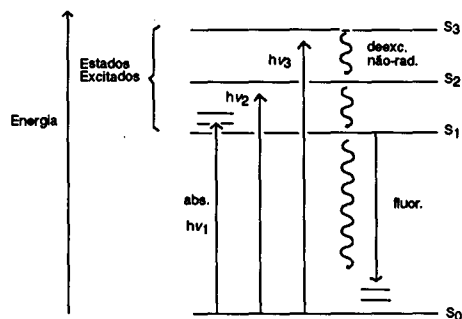


Figura 1. Os processos de absorção, deexcitação não-radiativa e fluorescência.

Felizmente, para os químicos, independente do estado inicialmente povoado, o sistema rapidamente (em menos do 10^{-12} segundos, i.e., 1 ps) cai para o primeiro estado excitado (S_1), onde poderá ficar por um tempo mais "longo", tipicamente 10^{-8} s (10 ns). Durante este tempo as moléculas poderão sofrer uma série de processos, tal como reorientação de solvente, ou cruzamento intersistema, que as leva para um estado tripleto, bem como processos que as reconduzem para o estado S_0 , entre eles a conversão interna, que envolve a perda da energia de excitação sob a forma de calor, e a fluorescência, que envolve a conversão da energia de excitação em luz, porém de menor energia em relação o processo de excitação. Um terceiro caminho aberto para as moléculas no estado S_1 é uma reação química. O fato de ser tão curto o tempo de vida deste estado, faz com que reações químicas muito complicadas não ocorram. Portanto, basta considerar somente as reações mais simples e rápidas. Não há reação química mais simples, nem mais rápida, do que a dissociação e a reassociação protônica, que pode alcançar velocidades de 10^{11} Mol s^{-1} , ou mais. É esta reação que consideramos mais detalhadamente abaixo.

B. Transferência Protônica

A transferência protônica (TP) é um processo tão fundamental ao estudo de química que é apresentada em disciplinas tão diversas como físico-química, química orgânica, bioquímica, química analítica, e química inorgânica. Os fatores envolvidos neste processo, no caso do estado fundamental, são bem compreendidos. No estado excitado, o caso é outro¹, porém sabemos que haverá diferenças de acidez entre diferentes estados eletrônicos, o que é uma consequência da diferença de distribuição eletrônica, o que modifica a força de certas ligações entre os átomos. Como exemplos, podemos citar hidroxilamidas (fenóis, naftóis, etc.) e aminoarilas (anilinas, naftilaminas, etc.) que são ácidos bem mais fortes no primeiro estado excitado, muitas vezes por um fator de 10^6 , ou mais, e ácidos carboxílicos aromáticos (ácidos benzóicos, ácidos naftóicos, etc.) e grupos piridínicos (piridina, quinolinas, etc.) que são ácidos bem mais fracos no seu primeiro estado excitado, em relação ao seu estado fundamental, pelo mesmo fator. Várias implicações destas modificações de acidez sob excitação foram dadas num artigo² recente de revisão.

O estudo dessas grandes diferenças de acidez entre estados eletrônicos diferentes de um mesmo composto, conhecidas há muito tempo, talvez ainda pertenceria ao campo de trivialidades interessantes se não fossem as questões que surgem ao se utilizar como substrato compostos bifuncionais.

C. Compostos Bifuncionais

Em termos gerais, a existência de dois grupos funcionais dentro de um mesmo composto levanta uma série de questões interessantes. Se os dois grupos não interagem, o composto se comportaria, quimicamente, como a soma de dois compostos, cada um com um dos grupos funcionais. Porém, na medida que a interação dos grupos aumenta, aumenta também a possibilidade de um controle mais apurado da reatividade de um dos grupos, através da manipulação da identidade e/ou posição do segundo grupo. Por exemplo, no caso do grupo ácido ser localizado perto de um grupo básico, a dissociação protônica não necessariamente será uma função da acidez do primeiro, mas também uma função da basicidade do segundo grupo. Mais especificamente, no caso da presença, dentro de um mesmo composto, de um grupo funcional que é um ácido cuja acidez é maior no estado S_1 em relação ao estado S_0 , e um grupo que é uma base cuja força também é maior no estado eletrônico S_1 , será facilitada a transferência protônica intramolecular (TPIM) sob excitação. Esta possibilidade é

importante por que, sendo um processo intramolecular³, não depende do alinhamento simultâneo de várias moléculas do solvente, e, portanto poderá acontecer num tempo bem menor do que o processo de transferência de próton intermolecular⁴. Tempos típicos para o primeiro processo são da ordem de poucos picossegundos, i.e., bem mais rápido do que os processos de conversão interna e/ou fluorescência, permitindo a predominância do processo de transferência de próton, se esse for intramolecular.

II. APLICAÇÕES

A. Lasers de Corante

Os lasers de corantes já são conhecidos desde 1966 quando foi descoberto⁵ o fenômeno de emissão estimulada numa solução de ftalocianina de alumínio e cloro, colocada na cavidade de um ressonador ótico. A partir de então, inúmeras outras substâncias vêm sendo testadas para serem usadas em lasers de corante, de tal forma que hoje toda a região do espectro do ultravioleta ao infravermelho está disponível. A versatilidade destes lasers, capazes de modificar o comprimento de onda de emissão em função das condições dentro da cavidade ou pela troca do corante no interior da cavidade, tornou-os muito populares. Os lasers de corante são lasers líquidos, isto implica em possuírem alta qualidade ótica do meio ativo e alta taxa de repetitividade pela facilidade de resfriamento. Eles funcionam bombeados por uma fonte que pode ser uma lâmpada de flash ou um outro laser (normalmente de nitrogênio, 337nm, ou cloreto de xenônio, 308nm).

Diferentemente dos lasers sólidos, eles não estão sujeitos a danos irreparáveis causados por altos fluxos de fótons dentro da cavidade. Comparado aos lasers de gás, eles podem produzir altas concentrações de espécies ativas, gerando intensidades de emissão elevadas por unidade de comprimento da cavidade. A capacidade de gerar pulsos bastante rápidos (10^{-12} a 10^{-14} s), aliado ao seu baixo custo consagrou seu uso por químicos, físicos e biólogos.

Infelizmente a maior parte dos corantes de laser disponíveis apresenta algumas desvantagens, como eficiência ou energia de saída baixa e apreciável fotodecomposição, além da maioria dos corantes ser solúvel apenas em solventes orgânicos, muitas vezes tóxicos e inflamáveis. Estes inconvenientes fazem com que a busca de novos corantes mais eficientes seja a meta de muitos grupos de pesquisa. Milhares de corantes orgânicos foram sintetizados nos últimos cem anos, e centenas deles apresentam forte fluorescência (alto rendimento quântico de fluorescência), mas apenas alguns poucos exibem a atividade de laser. A seleção dos corantes que mostram ação como laser é até então feita por tentativa e erro, mas as informações extraídas dos estudos espectroscópicos e cinéticos poderão ser de grande valia para avaliação dos processos, servindo de base para um futuro desenvolvimento de corantes de laser por modelagem molecular.

Com o desenvolvimento das técnicas espectroscópicas e consequente possibilidade de medição de várias constantes cinéticas dos processos fotoquímicos das moléculas orgânicas, está tendo início uma nova fase do desenvolvimento dos lasers de corante.

A previsão⁶ de que moléculas capazes de TPIM poderiam se enquadrar num esquema de laser de quatro níveis (fig. 2) foi comprovada nos casos da 3-hidroxi-flavona⁷ e salicilamida⁸. Estes sistemas têm se mostrado bastante eficientes e devem ser considerados como verdadeiros lasers químicos, já que a molécula que é excitada eletronicamente sofre uma modificação estrutural (fototautomerização) com TPIM, transformando-se na estrutura que vai emitir a radiação do laser.

A velocidade de TP no estado excitado tem sido medida na faixa de ps em temperatura ambiente. Esta rapidez, em rela-

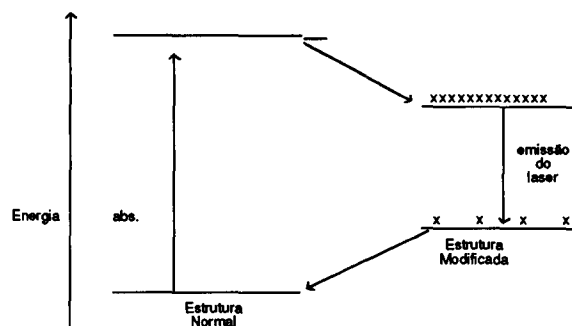


Figura 2. Esquema energético para um laser de quatro níveis.

ção a velocidade do processo de emissão (ns), permite um acúmulo de moléculas no estado excitado da estrutura modificada, em relação a população do estado fundamental da espécie com esta estrutura, por que as moléculas que atinjam esta última voltam rapidamente à estrutura normal. Esta condição, pouco encontrada na natureza, é chamada de Inversão de População, uma condição absolutamente necessária para o processo de "lasing". Pelo fato de serem as TPIM's desprovidas de controle por difusão, isso torna os processos químicos competitivos bastante improváveis nesse nível.

B. Armazenamento de Memória Óptico-Digital

O desenvolvimento de técnicas de preparação de monocamadas tem permitido que novas aplicações potenciais das reações de TP se tornem possíveis. Um sistema molecular que possui a capacidade de fazer TPIM pode ser considerado um exemplo de um sistema binário, onde as estruturas, normal e com o próton transferido, podem ser associadas com os números inteiros zero e um, respectivamente. Pela Fig. 2 vemos que tais sistemas têm, preferencialmente, o valor zero no estado fundamental e o valor de um no estado excitado. A principal vantagem de tal sistema de armazenamento de dados binários é a alta densidade de informação (sendo elementos de memória de tamanho molecular) de até 10^{21} bits por cm^3 . Isto permite memórias de computador com capacidades de armazenamento muito maiores ocupando um espaço muito menor do que as conhecidas atualmente e capazes de transferência de informação ultrarrápida, devido as menores distâncias percorridas. Além disso pesam a favor o fato da leitura ser não destrutiva, podendo permitir a regravação. Atualmente, já está em andamento um projeto⁹ para o desenvolvimento de um artefato para armazenamento de 1 trilhão de bits/ cm^2 , a nível molecular.

REFERÊNCIAS

1. Weller, A.; *Progr. React. Kin.*, (1961), 1, 189.
2. Wan, P.; Shukla, D.; *Chem. Rev.*, (1993), 93, 571.
3. Brinn, I.M.; Carvalho, C.E.M.; Heisel, F.; Miehle, J.A.; *J. Phys.Chem.*, (1991), 95, 6540.
4. Brinn, I.M.; Heisel, F.; Miehle, J.A.; *J. Photochem. Photobiol.*, (1993), 73, 121.
5. Sorokin, P.P.; Lankard, J.R.; *IBM J. Res. Develop.*, (1966), 10, 162.
6. Khan, A.U.; Kasha, M.; *Proc. Nat'l Acad. Sci., USA*, (1983), 80, 1767.
7. Chou, P.-T.; McMorro, D; Aartsma, T. J.; Kasha, M.; *J. Phys. Chem.*, (1984), 88, 4596.
8. Costela, A.; Muñoz, J.M.; Douhal, A.; Figuera, J.M.; Acuña, A.U.; *Appl. Phys.*, (1989), B49, 545.
9. Esener, S.; Rentzepis, P.M.; *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, (1991), 1499, 144. *Chem. Abs.*, (1991), 115, 194057k.