Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

TÓPICOS EM QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

Fotoquímica e Fotofísica Inorgânica

- Absorção de luz ↑E da molécula, levando a mesma ao **estado excitado** (caracterizado por um **tempo de vida**, $t_{1/2}$)

- Estado excitado deve decair!
- **Decaimento**: dissipação da energia de excitação

- Perda por "calor" (relaxação vibracional) **DECAIMENTO NÃO RADIATIVO)** – não está sujeito às regras de seleção eletrônicas

- Perda por emissão de luz – **DECAIMENTO RADIATIVO -** está sujeito às regras de seleção eletrônicas

DEFINIÇÕES:

- **Tempo de vida**: tempo necessário para que a população do estado excitado decaia pela metade.
- Decaimentos NÃO radiativos: por se tratarem de processos de natureza vibracional, não estão sujeitos às regras de seleção

Conversão interna: transição (no caso decaimento), entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin.

Cruzamento intersistemas: transição (no caso decaimento), entre estados eletrônicos de multiplicidade de spin diferentes.

DEFINIÇÕES:

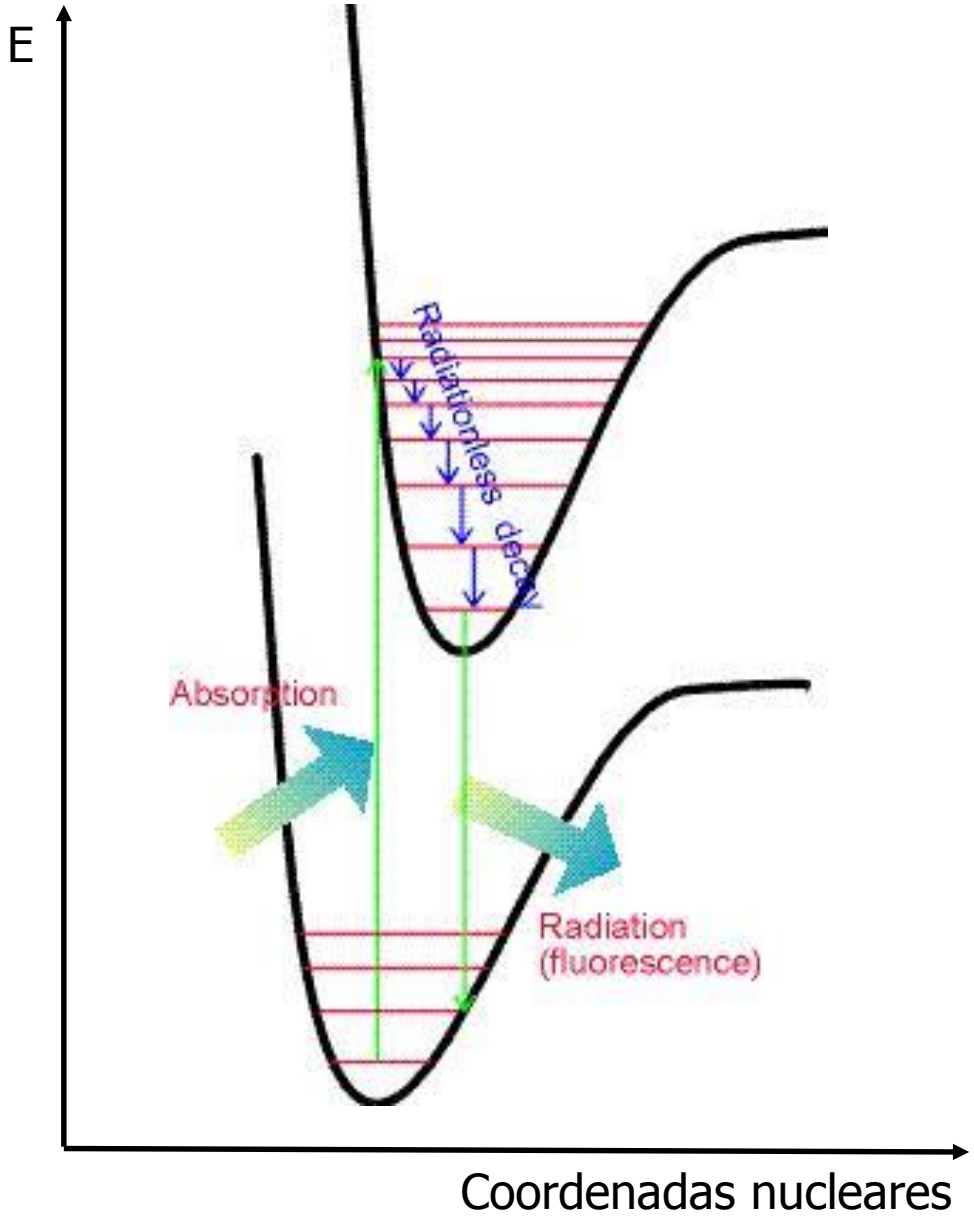
- Decaimentos radiativos: por se tratarem de processos de natureza eletrônica, estão sujeitos às regras de seleção, são transições eletrônicas. Neste caso chamadas de **EMISSÃO**

fluorescência: emissão de luz a partir de estado excitado de **mesma multiplicidade de spin** do estado fundamental; é um tipo de decaimento rápido, POR SER UMA TRANSIÇÃO PERMITIDA ($t_{1/2}$ curto) e normalmente apresentam-se como bandas de emissão com energia alta, com λemi próximo ao valor do λ máx de absorção (esta última proposição é válida no caso específico de moléculas orgânicas onde não há efeitos que levem ao cruzamento intersistemas)

fosforescência: emissão de luz a partir de estado excitado de **multiplicidade de spin diferente do estado fundamental**; é um tipo de decaimento lento, POR SER UMA TRANSIÇÃO PROIBIDA ($t_{1/2}$ longo) e normalmente apresentam-se como bandas de emissão com energia baixa, com λemi distante do valor do λmáx de absorção (esta última proposição é válida no caso de moléculas orgânicas onde pode ocorrer cruzamento intersistemas)

- Os decaimentos radiativos levam à observação do **espectro de emissão** (gráfico de intensidade de emissão vs comprimento de onda)

Princípio de Frank-Condon



- Transição eletrônica é *vertical*
- absorção 10^{-16} a 10^{-15} s (vibrações demoram um pouco mais, 10^{-12} a 10^{-10} s) – Born-Oppenheimer

Absorção e emissão de luz de cromóforos em solução

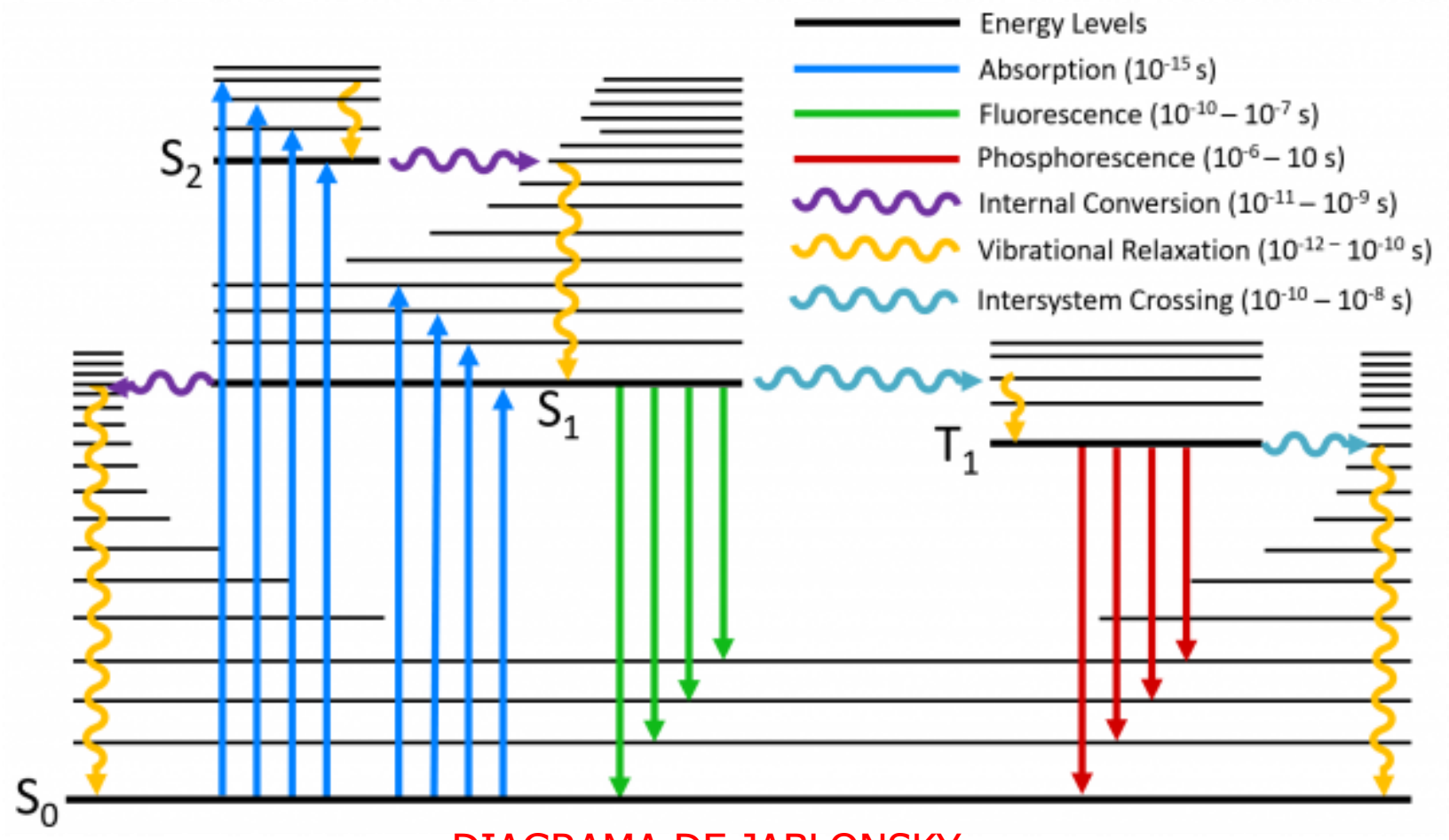
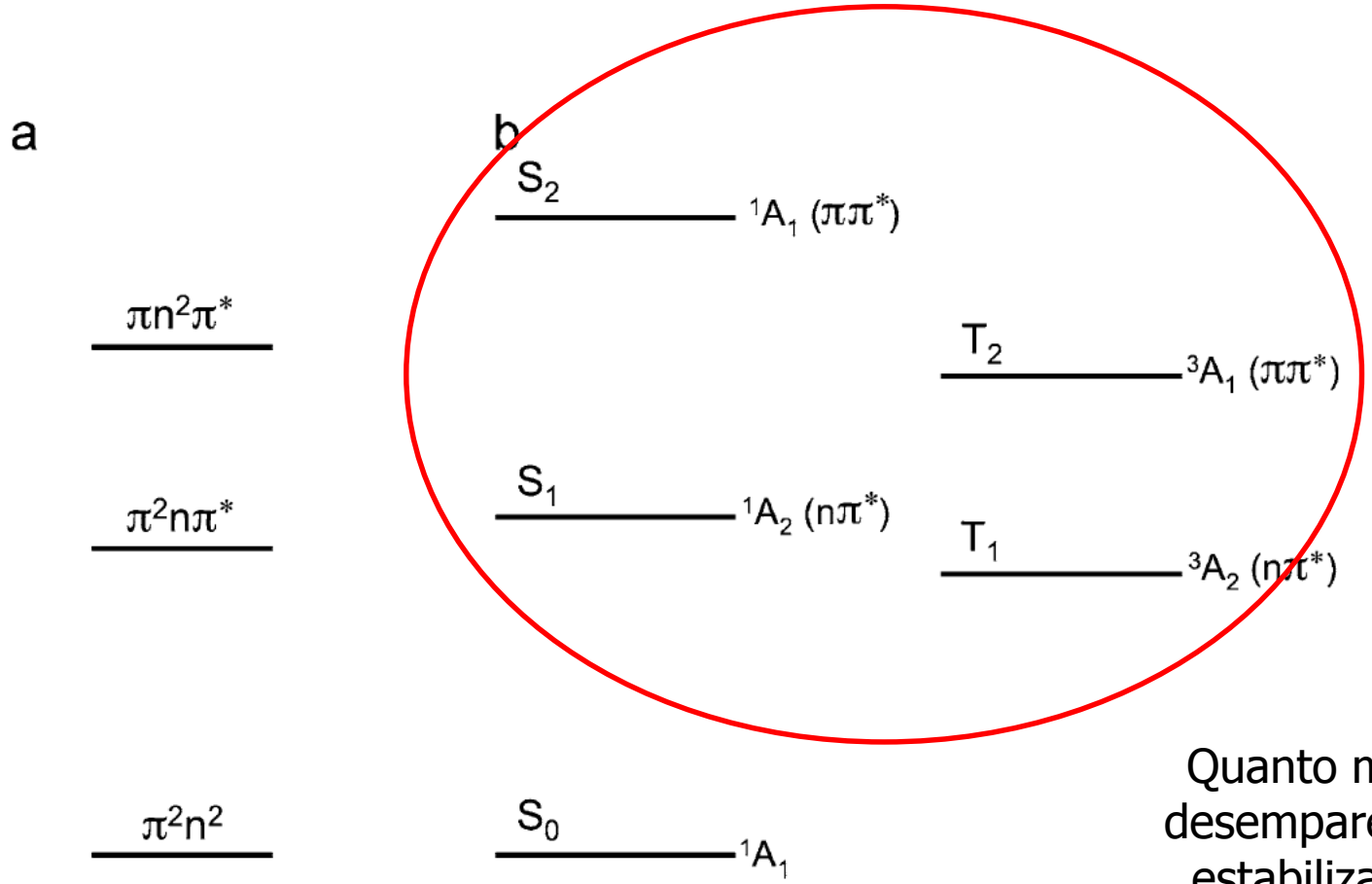


DIAGRAMA DE JABLONSKY

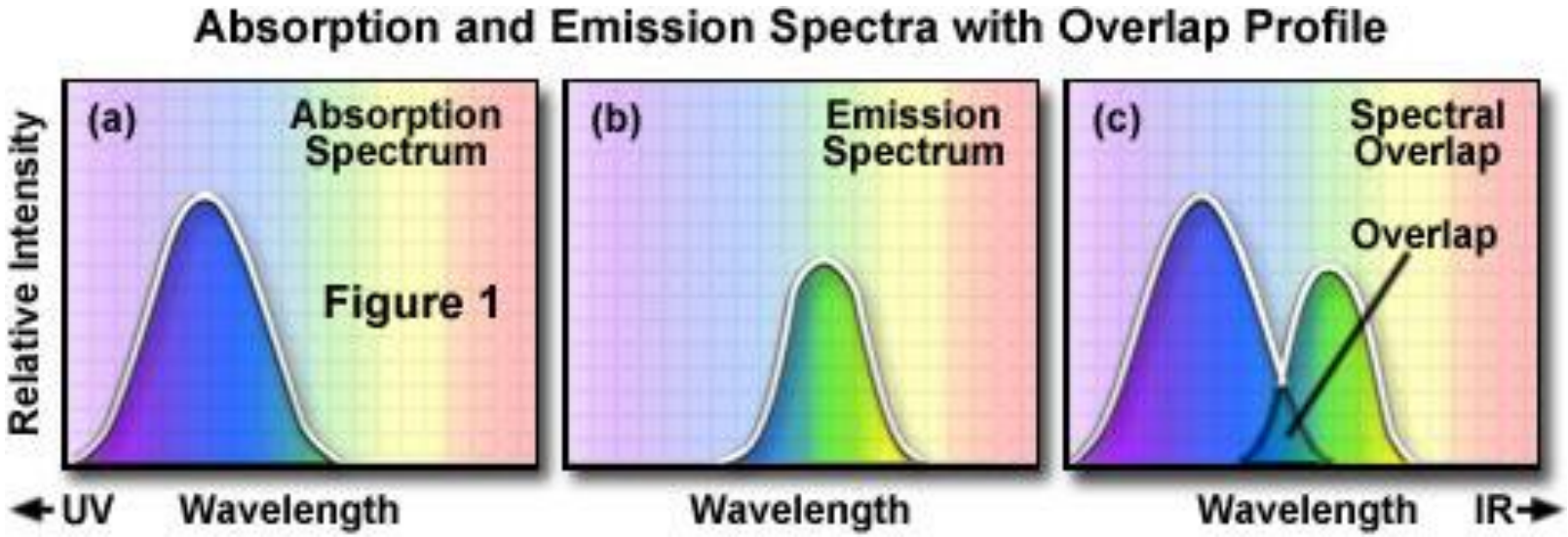
- thexi – termal equilibrated excited state
- as emissões seguem regras de seleção iguais (são transições eletrônicas)

Por que os estados triplete tem sempre energia menor que os singlete?



Configurations (**a**) and states (**b**) diagrams for formaldehyde

Quanto mais elétrons desemparelhados, mais estabilizado é o nível (princípio de Pauli e integral de troca)



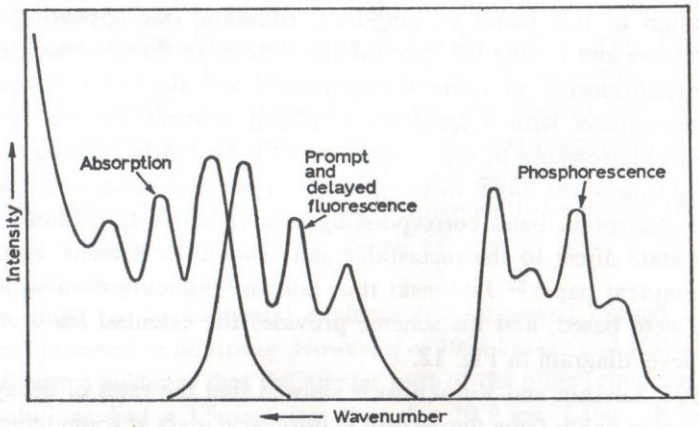
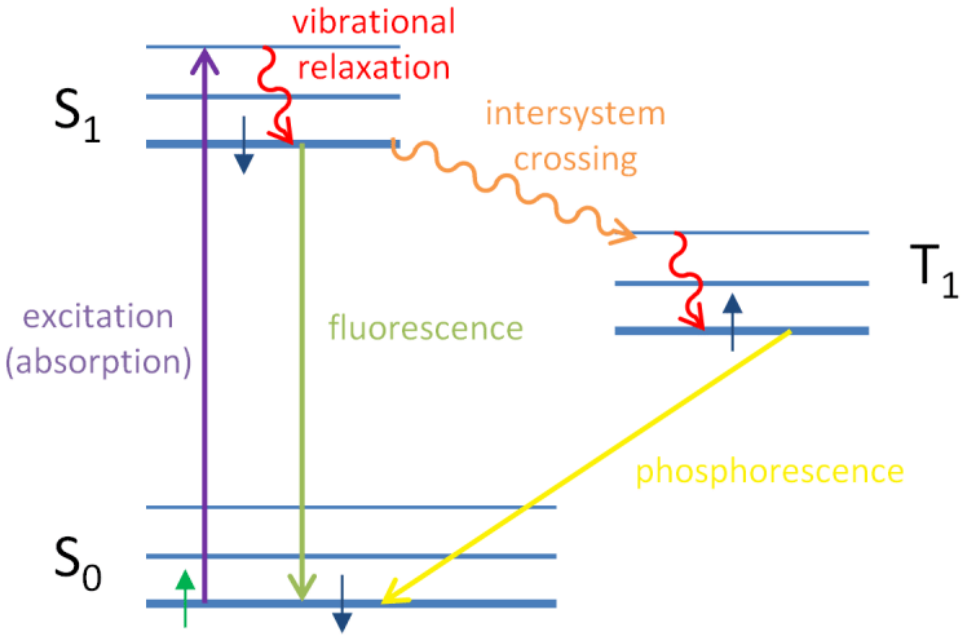
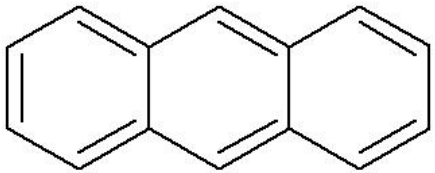


Fig. 14. Relative spectral positions of absorption, fluorescence and phosphorescence spectra.
The intensity of delayed fluorescence rarely exceeds a few percent of that of prompt fluorescence.

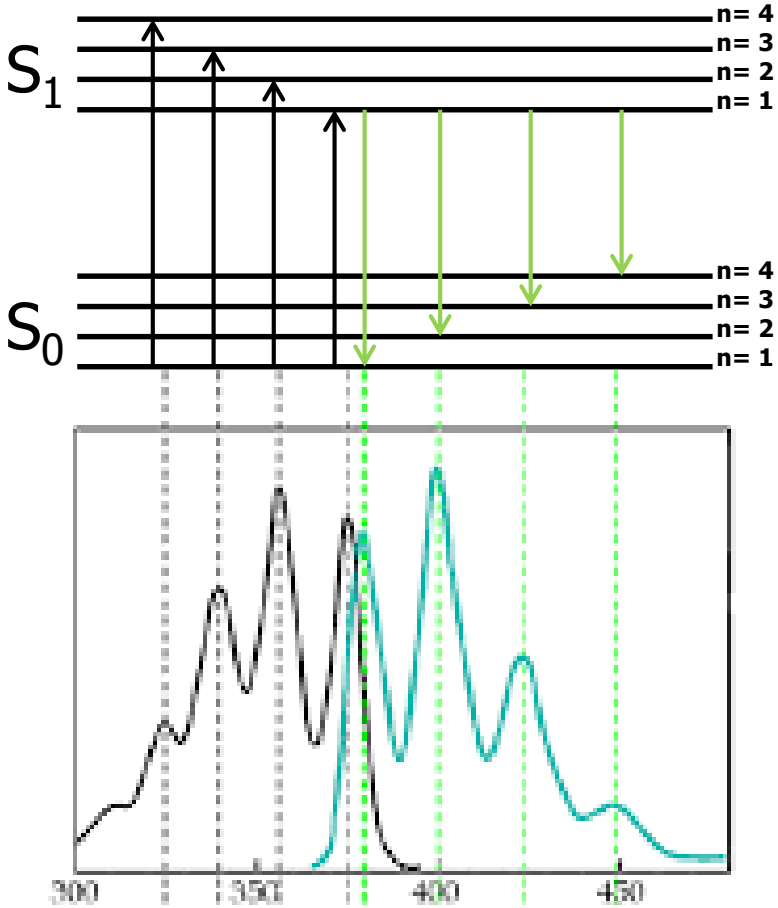


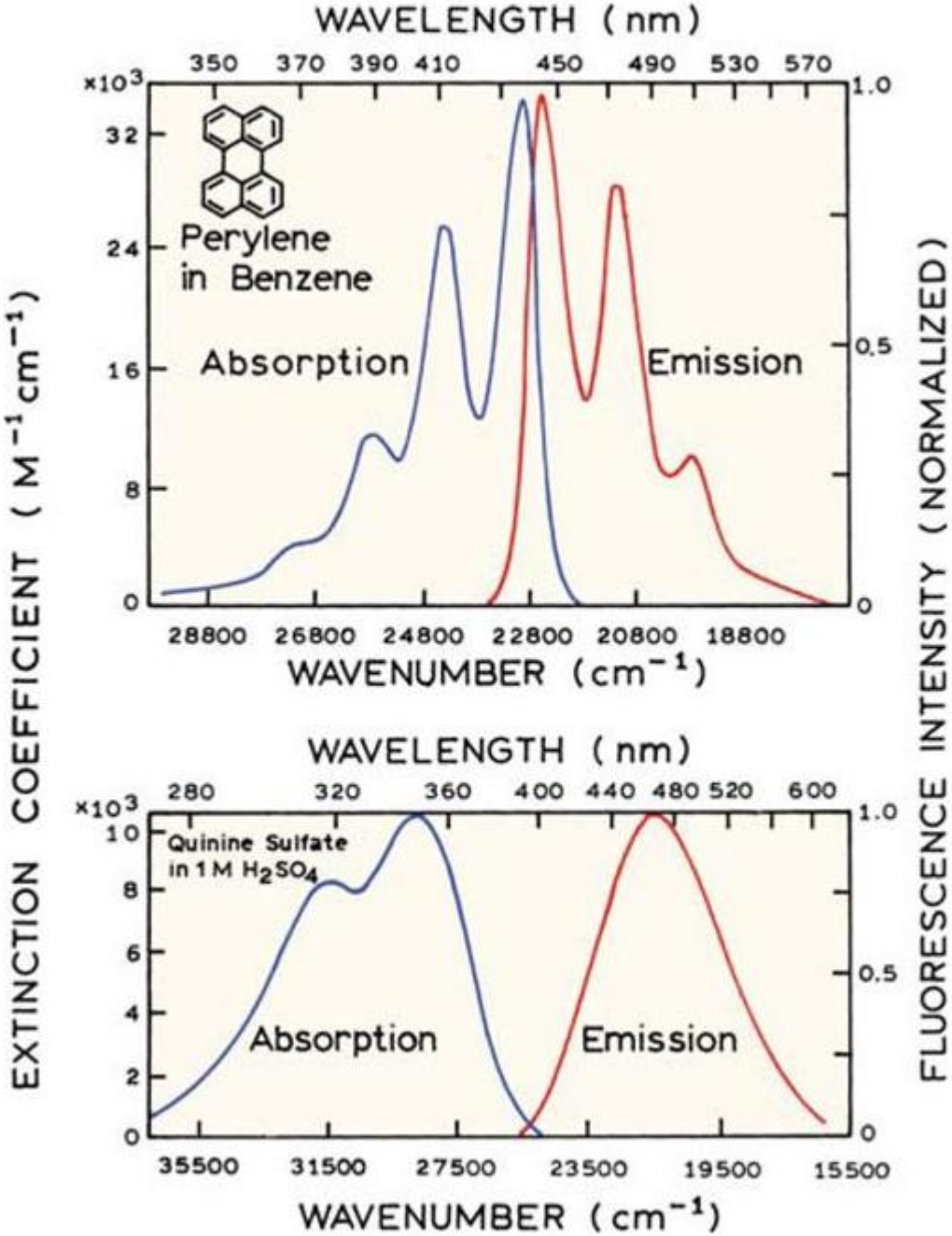
- $E_{abs} > E_{emi}$: deslocamento de Stokes

RELAÇÃO ENTRE DIAGRAMA DE NÍVEIS E ESPECTROS (RESOLUÇÃO VIBRACIONAL)



antraceno





- pouca distorção das coordenadas nucleares do estado fundamental e excitado;

- muita distorção das coordenadas nucleares do estado fundamental e excitado;

FOTOQUÍMICA

- Reações fotoquímicas são aquelas que ocorrem com o ***estado excitado*** da molécula em questão
- Ocorrem na escala de tempo da difusão das moléculas em solução (10^{-9} s), pois dependem da colisão entre duas espécies em solução
- Portanto, o estado excitado envolvido deve ter tempo de vida **maior**!

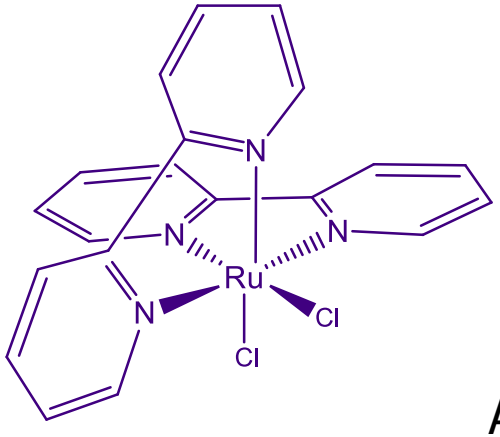
- ESTADOS REATIVOS EM COMPLEXOS DE TRANSIÇÃO: estado d-d e TC
- Um complexo de coordenação pode ser inerte no estado fundamental, porém lábil no estado excitado considerando-se reações de substituição de ligantes
- Portanto, é prudente manter as soluções de complexos de coordenação ao abrigo da luz!!!!

Reações de fotosubstituição: mesma lógica de análise das reações em estado fundamental. Porém agora confronta-se as EECL do estado fundamental *vs* do estado excitado

Exemplo: EECL para fotosubstituição em complexos d^6 spin baixo

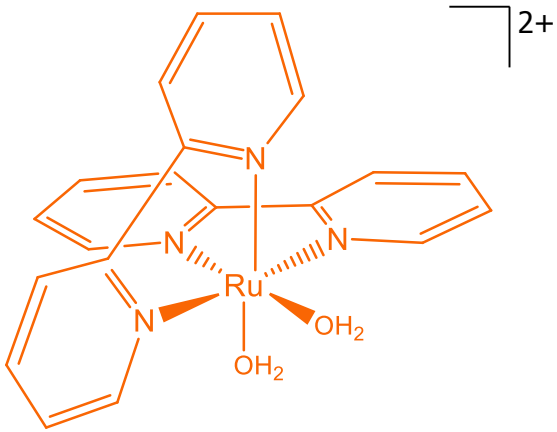
$[M^{II}L_6]^{2+}$	EECL Oh	EECL C_{4v}	EECL D_{5h}	
$^1A_{1g}$ $(t_{2g}{}^6)$	24Dq-2P	20Dq-2P	15Dq-2P	inerte
$^1T_{1g}$ $(t_{2g}{}^5e_g)$	14Dq-2P	20Dq-2P	15Dq-2P	lábil

Exemplo de reação de fotosubstituição em complexo de coordenação



$h\nu$, H_2O

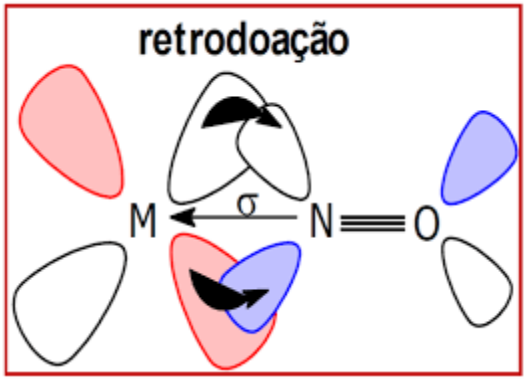
$- Cl^-$



A irradiação com luz na região do visível gera um **estado excitado d-d** cuja distribuição eletrônica tem **menor valor de EECL** para ligante π-doador que o estado fundamental, de modo que o **estado excitado é LÁBIL**

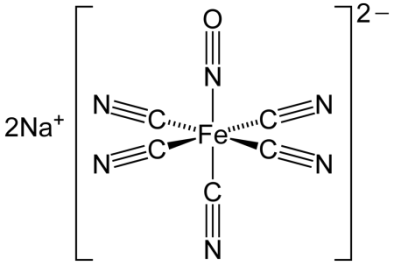
Exemplo de reação de fotosubstituição em complexo de coordenação

Nitroprussiato de sódio



Irradiação numa banda TC M-NO^+

Potente efeito hipotensor e citotóxico contra células de câncer de pele **(terapia fotodinâmica)**

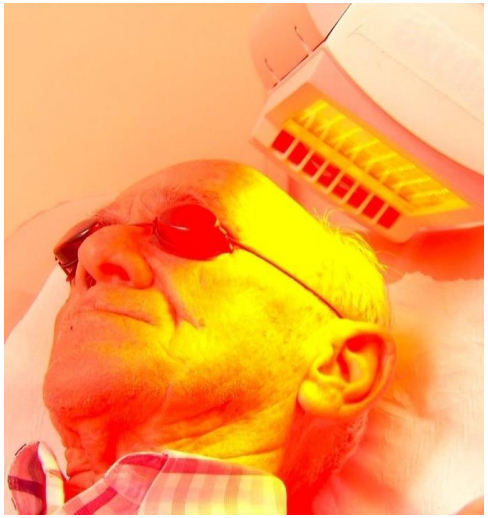


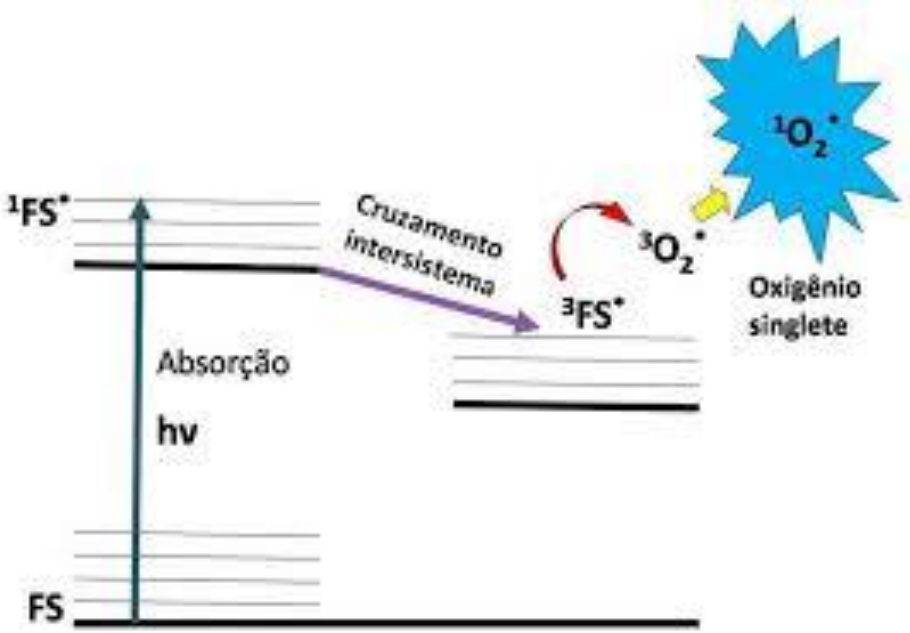
$$[Fe(CN)_5(H_2O)]^n + NO$$

$h\nu$, H_2O → ou redutor endógeno

photoNORMs
(photoCORMS)

TERAPIA FOTODINÂMICA – sensibilizadores a base de complexos de rutênio



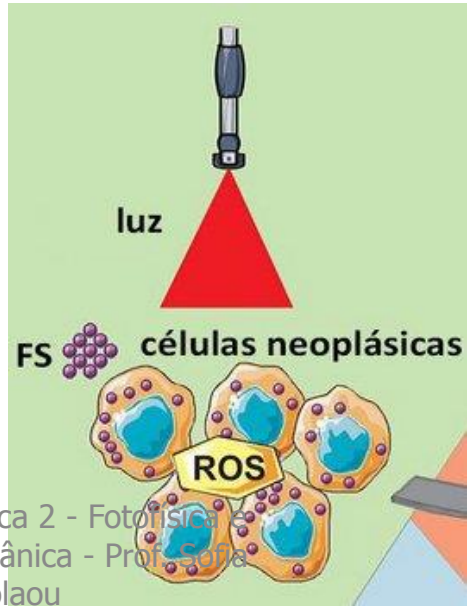


$^3O_2 \xrightarrow{h\nu} {}^1O_2$ transição proibida por spin

$^1FS \xrightarrow{h\nu} {}^1FS^* \xrightarrow{CIS} {}^3FS^*$

$^3FS^* + {}^3O_2 \rightarrow {}^1FS + \boxed{{}^1O_2}$

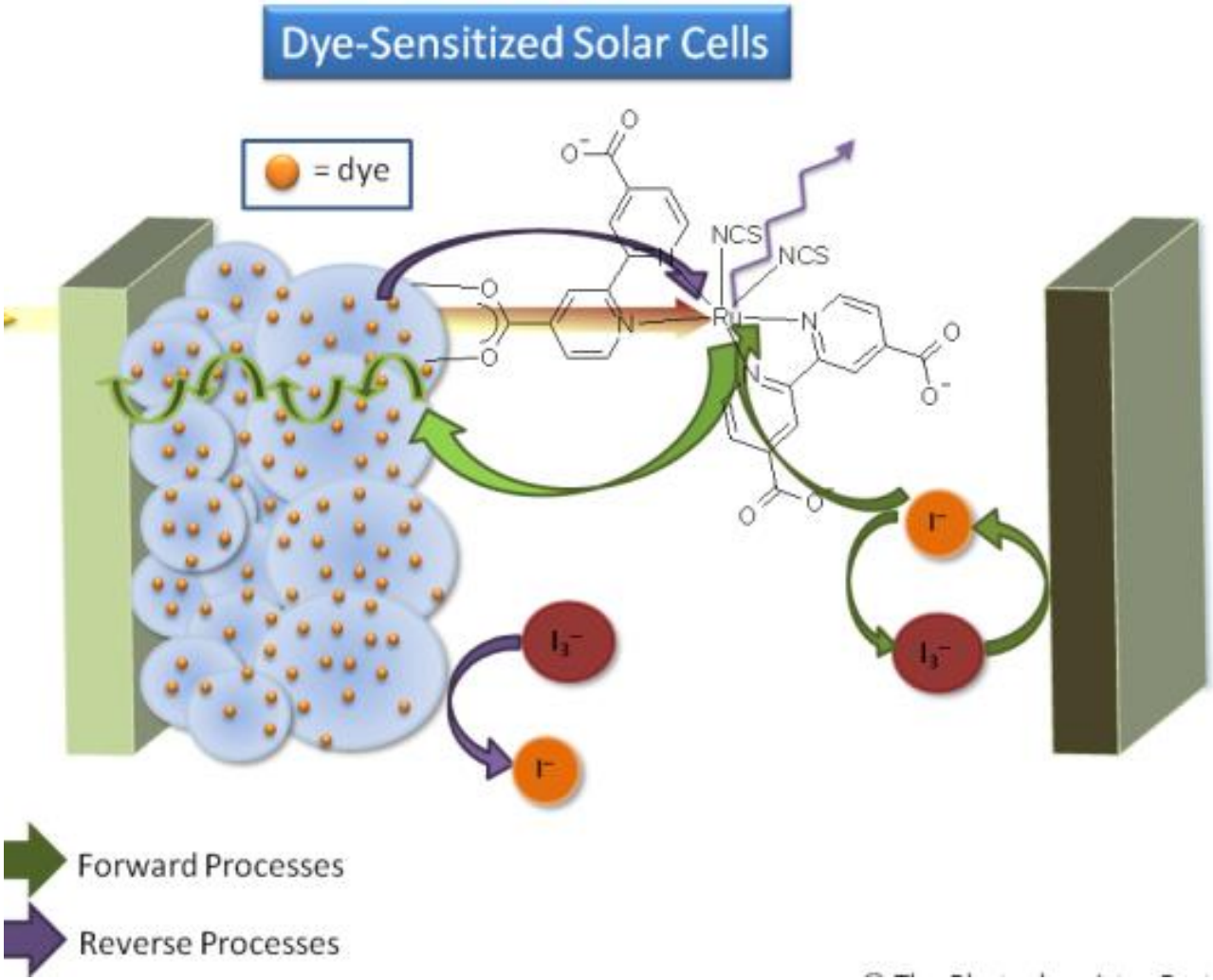
Transferência de energia de excitação (SENSIBILIZAÇÃO)



ROS – espécies reativas de oxigênio, entre elas o $^1O_2$

FS: porfirinas metaladas, substituídas e complexos de Rutênio

Quando a reação de fotosubstituição em complexo de coordenação NÃO interessa...

CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR

Numa célula sensibilizada por corante, por exemplo, tanto a emissão de luz pelo corante (fotofísica) quanto a dissociação de um dos seus ligantes (fotoquímica) compromete o bom desempenho da célula