



SABRINA GRACIA DOS SANTOS

**LIGANTES DIPIRROMETENOS MESO-SUBSTITUÍDOS COMO BLOCOS DE
CONSTRUÇÃO EM QUÍMICA SUPRAMOLECULAR**

**CAMPINAS
2014**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

SABRINA GRACIA DOS SANTOS

LIGANTES DIPIRROMETENOS MESO-SUBSTITUÍDOS COMO BLOCOS DE
CONSTRUÇÃO EM QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

ORIENTADOR: PROF. DR. ANDRÉ LUIZ BARBOZA FORMIGA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR SABRINA GRACIA DOS SANTOS, E ORIENTADA PELO PROF.DR. ANDRÉ LUIZ
BARBOZA FORMIGA.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS
2014
iii

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

Santos, Sabrina Gracia dos, 1989-
Sa59l Ligantes dipirrometenos meso-substituídos como blocos de construção
em química supramolecular / Sabrina Gracia dos Santos. – Campinas, SP : [s.n.],
2014.

Orientador: André Luiz Barboza Formiga.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Química.

1. Dipirrometeno. 2. Química supramolecular. 3. Ligantes. I. Formiga, André
Luiz Barboza. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Meso-substituted dypirrin ligands as building blocks in
supramolecular chemistry

Palavras-chave em inglês:

Dipyrin

Supramolecular chemistry

Ligands

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

André Luiz Barboza Formiga [Orientador]

Regina Buffon

Maurício Lanznaster

Data de defesa: 18-02-2014

Programa de Pós-Graduação: Química

“The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds the most discoveries, is not 'Eureka!' (I found it!) but 'That's funny...' ”

– Isaac Asimov

Agradecimentos

Primeiramente aos meus pais, Roberto e Teresa, por serem meu porto seguro e me ensinarem desde pequena o valor do estudo. Aos meus irmãos, Beatriz e Daniel, pelas conversas, brigas, risadas e por não deixarem nunca eu cair. Ao restante da minha família, pelo incentivo, e dedico esta dissertação aos meus padrinhos, que me fazem tanta falta: Jorge Alves dos Santos e Marlene Alves dos Santos.

Aos meus amigos que me acompanham desde o primeiro dia de UNICAMP, Emille Martinazzo e Rafael Porto. Obrigada por simplesmente estarem lá quando eu mais precisei, com palavras de conforto e choques de realidade, quando necessário. Aos meus amigos “tardios” – Eduardo Arruda e Sergio Januzzi – obrigada também pelos desabafos, pelas risadas e pelos incentivos.

Aos meus amigos “virtuais” – principalmente Wagner Schiffler, Matheus Menucci, Marcos Murad, Iuri Patias, Júlio Rodrigo Meira, Leandro Rafael Cunha – que apesar de não estarem presentes fisicamente, por muitas vezes foram meus psicólogos da madrugada, e sempre me incentivaram a seguir em frente, por mais difícil me parecesse, e cujo suporte nos últimos meses do mestrado foi essencial.

Ao Prof. André Formiga, que demonstrou confiança em mim ao me aceitar no grupo, e por ter acreditado em mim até o final. Muito obrigada, de coração.

À nossa técnica e salvadora Cintia Saito. Sem ela, grande parte deste trabalho não

teria sido possível.

Ao Prof. Pedro Corbi e à todos dos grupos LQC e LQBM durante estes dois anos – Irlene, Helen, Daniel, Enoque, Camilla, Suelen, Ricardo, Fernando e Paula – pelas dicas (profissionais e pessoais) e pela convivência.

Ao Instituto de Química/UNICAMP, que me acolhe desde 2007, e seus funcionários, pelas análises, conversas e ajudas em momentos de necessidade.

Ao centro de processamento CENAPAD.

Às agências de fomento pelo financiamento e pela bolsa: Capes, CNPq e Fapesp.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Sabrina Gracia dos Santos

Filiação: Roberto Alves dos Santos e Teresa Cristina Gracia dos Santos

Data de Nascimento: 12/09/1989

Formação Acadêmica

1. Mestrado em Química – 03/2012 - 02/2014

Título: Ligantes Dipirrometenos Meso-Substituídos como Blocos de Construção em Química Supramolecular

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga

Bolsa: CAPES

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas/SP, Brasil.

2. Graduação: Bacharelado em Química – 03/2007 - 12/2011

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas/SP, Brasil.

3. Iniciação Científica – 08/2009 - 03/2010

Título do projeto: Utilização de Complexos de Paládio em Reações de Acoplamento C-C Heterogêneas: Reação de Sonogashira

Orientadora: Profa. Dra. Regina Buffon

Bolsa: PIBIC/CNPq (08/2008 – 07/2009); SAE/UNICAMP (08/2009 – 03/2010)

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas/SP, Brasil.

Estágios Docentes

1. QI445 - Introdução à Espectroscopia Vibracional

PED C – 2º Semestre/2013

Supervisor: Prof. Dr. Juliano Bonacin

2. QI345 - Química de Coordenação

PED C – 1º Semestre/2013

Supervisor: Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga

Resumo

Foram sintetizados dois ligantes, 5-fenildipirrometeno (2) e 5-(4-piridil)dipirrometeno (4), através da oxidação de seus respectivos intermediários (1) and (3). Um terceiro intermediário, bisdipirrometano (5), foi sintetizado e oxidado, resultando no ligante bisdipirrometeno (6) parcialmente oxidado. Essas moléculas foram caracterizadas através das técnicas de ^1H RMN e MS. Realizou-se a síntese do complexo $[\text{CuL}_2^{(4)}]$ que foi caracterizado por FT-IR, espectroscopia no UV-Vis e MS. Comparando-se os dados de UV-Vis com os resultados de TD-DFT, um modelo de quatro orbitais moleculares de simetria π foi proposto para a interpretação dos espectros eletrônicos dos ligantes (2), (4) e (6) e do complexo, similar ao já existente para porfirinas. Também foram estudadas via modelagem molecular três supermoléculas distintas derivadas dos ligantes sintetizados, duas lineares e uma em forma de grade. As estruturas e distâncias entre os centros metálicos (entre 12,6 Å e 20,2 Å) foram então comparadas. Uma tentativa de síntese de um MOF linear com fórmula geral $\{[\text{CuL}_2^{(4)}]\text{Ag}\}_\infty$ foi realizada.

Abstract

Two ligands were synthesized, 5-phenildipyrromethene (2) and 5-(4-pyridil)dipyrromethene (4), through the oxidation of their respective intermediates (1) and (3). A third intermediate, bisdipyrromethane (5), was synthesized and oxidized, resulting in the ligand bisdipyrromethene (6) partially oxidized. These molecules were characterized by ^1H NMR and MS techniques. The complex $[\text{CuL}_2^{(4)}]$ was synthesized and characterized by FT-IR, UV-Vis spectroscopy and MS. Comparing the UV-Vis data with TD-DFT results, a model with four π symmetry molecular orbitals was proposed for the interpretation of the electronic spectra of (2), (4) and (6) ligands and the complex, similar to the already existing porphyrin model. Three distinct supermolecules derived from the synthesized ligands were also studied by molecular modeling, two linear and one grid-shaped. The structures and distances between the metallic centers (12.6 Å to 20.2 Å) were compared. An attempt to synthesize a linear MOF with general formula $\{[\text{CuL}_2^{(4)}]\text{Ag}\}_\infty$ was performed.

Sumário

Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos	xxi
Lista de Tabelas	xxv
Lista de Figuras	xxxiii
1 Introdução	1
1.1 Complexos	5
1.1.1 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno – BODIPY . . .	5
1.1.2 Complexos com Metais de Transição	6
1.2 Aplicações de Complexos com Ligantes Dipirrometenos	9
1.2.1 <i>Photoinduced Electron Transfer</i> (PET), Células Solares e Sensores	9
1.2.2 Polímeros de Coordenação (CPs) e <i>Metal Organic Frameworks</i> (MOFs)	11
2 Objetivos	21
3 Parte Experimental	23
3.1 Análises	23

3.1.1	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	23
3.1.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	23
3.1.3	Espectrometria de Massas	24
3.1.4	Espectroscopia no IV	24
3.2	Modelagem Molecular	24
3.3	Reagentes	26
3.4	Síntese dos Intermediários	27
3.4.1	5-fenildipirrometano (1)	27
3.4.2	5-(4-piridil)dipirrometano (3)	28
3.4.3	1,4-bis(2,2'-dipirrometil)benzeno (5)	29
3.5	Oxidação dos Intermediários – Obtenção dos Dipirrometenos	31
3.6	Síntese de Complexos Metálicos	33
3.6.1	Síntese do Complexo de Cobre(II)	33
3.6.2	Tentativa de Síntese do MOF utilizando o complexo Cu(4-pyrdpm) ₂	33
4	5-fenildipirrometano	35
5	5-(4-piridil)dipirrometano	43
6	Bisdipirrometano	51
7	Estrutura Eletrônica dos Dipirrometenos	59
7.1	Geometrias	59
7.2	Orbitais Moleculares	62
7.3	UV-Vis e TD-DFT	73

8	Complexo de Cobre e Estruturas Supramoleculares	83
8.1	Complexo Cu(4-pyrdpm) ₂	89
8.1.1	Síntese e Caracterização	89
8.1.2	Estrutura Eletrônica do Complexo	91
8.2	Estruturas Supramoleculares	98
8.2.1	Tentativa de síntese – Ag/Cu(4-pyrdpm) ₂	102
9	Conclusão e Perspectivas	105
	Referências Bibliográficas	106
A	Resultados – TD-DFT	113

Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos

AAS	Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos
AgNO ₃	Nitrato de Prata
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CP	Polímero de Coordenação
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CHCl ₃	Clorofórmio
DDQ	2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
Et ₃ N	Trietilamina
HCl	Ácido clorídrico
KOH	Hidróxido de potássio
MeOH	Metanol
MOF	Metal Organic Frameworks
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TFA	Ácido trifluoroacético
UVVis	Ultravioleta visível

Lista de Tabelas

3.1	Reagentes utilizados, respectivas marcas e purezas.	26
4.1	Deslocamentos e integrações obtidos no RMN de ^1H para o produto (1).	38
4.2	Deslocamentos e integrações obtidos no RMN de ^1H para o produto (2)(CDCl_3 ; 600 MHz).	41
5.1	Deslocamentos e integrações obtidos no RMN de ^1H para o produto (3).	45
5.2	Deslocamentos e integrações obtidos no espectro de RMN de ^1H para (4).	47
6.1	Deslocamentos e integrações obtidos no RMN de ^1H para o produto (5).	53
7.1	Distâncias de ligação (angstroms) obtidas via DFT para os dipirro- metanos tendo como origem o carbono <i>meso</i>	60
7.2	Comprimentos de ligação (angstroms) obtidos via DFT para os di- pirrometenos tendo como origem o carbono <i>meso</i>	61
7.3	Medidas de ângulos nas estruturas dos dipirrometenos.	62

7.4	Tabela de caracteres para o grupo C_2	64
7.5	Tabela resultante dos orbitais p_x após a aplicação das operações de simetria do grupo C_2	64
7.6	Tabela resultante dos orbitais p_x após a aplicação das operações de simetria do grupo C_2	65
7.7	Contribuição de cada unidade formadora da estrutura para os orbitais de fronteira dos dipirrometenos (%).	73
7.8	Estados encontrados para as transições mais intensas, e respectivas energias dos ligantes Hdpm, (2), (4) e (6).	76
7.9	Atribuição de simetria aos orbitais de fronteira envolvidos nas principais transições eletrônicas dos dipirrometenos.	77
8.1	Contribuição do ligante e do metal na composição dos orbitais moleculares formados a partir dos orbitais d do metal.	99
A.1	Distâncias obtidas via DFT para o pirrol.	113
A.2	Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para Hdpm. . . .	114
A.3	Transições eletrônicas calculadas para Hdpm e respectivas atribuições. .	114
A.4	Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (1).	116
A.5	Transições eletrônicas calculadas para (1) e respectivas atribuições. .	117
A.6	Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (2).	121
A.7	Transições eletrônicas calculadas para (2) e respectivas atribuições. .	121
A.8	Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (3).	126
A.9	Transições eletrônicas calculadas para (3) e respectivas atribuições. .	126
A.10	Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (4).	131

A.11 Transições eletrônicas calculadas para (4) e respectivas atribuições. .	132
A.12 Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (5).	136
A.13 Transições eletrônicas calculadas para (5) e respectivas atribuições. .	136
A.14 Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (6).	141
A.15 Transições eletrônicas calculadas para (6) e respectivas atribuições. .	141
A.16 Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (7).	144
A.17 Transições eletrônicas calculadas para (7) e respectivas atribuições. .	144

Lista de Figuras

1.1	Estrutura de uma porfirina.	2
1.2	Numeração dos carbonos em um dipirrometeno de acordo com a recomendação da IUPAC. ¹	2
1.3	Ligante 3,3',5,5'-tetrametilpirrometeno-4,4'-dicarboxilato de etila. .	3
1.4	Ligante 5'-bromo-3,4',5-trimetilpirrometeno-3',4'-dicarboxilato de etila.	4
1.5	Esquematização da primeira rota de síntese do composto BODIPY. ²	5
1.6	Esquematização da segunda rota de síntese do composto. ²	6
1.7	M=Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) ³⁻⁵	7
1.8	(a) ⁶ M = Fe(II), R = H; (b) ⁷ M = Ga(III) ou In(III), R = CH ₃ -. . . .	7
1.9	Complexo de Ru(II) com o ligante substituído com ferrocenil. ⁸ . . .	7
1.10	Três das 14 estruturas sintetizadas com Re(I), para exemplificação. ⁹	8
1.11	Tentativa de organizar as diferenças entre CPs e MOFs. ¹⁰	12
1.12	Esquema da formação do polímero de coordenação utilizando-se o Cu(4-pyrdpm)(acac) como unidade monomérica. ¹¹	13
1.13	Ligantes utilizados no estudo da interação Ag → π na formação de redes poliméricas 2D.	14
1.14	Ligantes utilizados para a formação de redes 1D. ¹²	15

1.15	Exemplos dos complexos formados e indicação da interação Ag(I) $\rightarrow \pi$ no complexo com o ligante Z-syn. ¹²	16
1.16	Esquematização da síntese do MOF. ¹³	17
1.17	Ligantes derivados de dipirrometenos utilizados na formação dos MOFs Fe/Ag e Co/Ag. ¹⁴	18
3.1	Reação de condensação para a formação de (1).	28
3.2	Reação de condensação para a formação de (3).	29
3.3	Reação de condensação para a formação de (5).	31
3.4	Reação de oxidação para a formação de (2), (4) e (6).	32
4.1	Espectro de massas EI de (1).	36
4.2	Espectro de RMN de ¹ H do produto (1)(CDCl ₃ ; 600 MHz).	37
4.3	Espectro de RMN de ¹ H do produto (2)(CDCl ₃ ; 600 MHz).	40
4.4	Comparação dos espectros de RMN de ¹ H de (1) e (2).	42
5.1	Espectro de RMN de ¹ H do produto (3)(CDCl ₃ ; 500 MHz).	44
5.2	Espectro obtido no IV para o ligante (4).	46
5.3	Espectro de ¹ H RMN do (4)(CDCl ₃ ; 600 MHz).	46
5.4	Espectro de ¹⁵ N RMN do ligante (4), correlacionado aos hidrogênios.	48
5.5	Comparação dos espectros de RMN de ¹ H de (3) e (4).	49
6.1	Espectro de massas do ligante 1,4-bis(2,2'-dipirrometil)benzeno.	52
6.2	Espectro de ¹ H RMN do ligante (5)(CDCl ₃ ; 500 MHz).	53
6.3	Espectro de massas do ligante (6).	55
6.4	Diferenças estruturais entre as estruturas moleculares propostas.	56

6.5	Espectro de RMN de ^1H do ligante (6).	57
6.6	Espectro de RMN de ^1H da nova tentativa de síntese do ligante (6). .	58
7.1	Dipirrometeno sem substituintes <i>meso</i> (Hdpm).	60
7.2	Estrutura do pirrol indicada sobre os eixos (esquerda) e com os átomos numerados e a indicação do plano de simetria σ_{xz} (direita).	63
7.3	Estrutura do dpm^- indicada sobre os eixos (esquerda) e com os átomos numerados e a indicação do plano de simetria σ_{xz} (direita). .	64
7.4	Orbitais de fronteira do pirrol: (a) Orbital HOMO; (b) Orbital LUMO.	66
7.5	Orbitais de fronteira do dipirrometeno sem substituições <i>meso</i> : (a) Orbital HOMO; (b) Orbital LUMO.	66
7.6	Orbitais de fronteira para o 5-fenildipirrometano (1): (a) Orbital HOMO; (b) Orbital LUMO.	67
7.7	Orbitais de fronteira do 5-fenildipirrometeno (2) em diversas posições de modo a facilitar a identificação do sistema π : (a) Orbital HOMO – Vista frontal; (b) Orbital HOMO – Vista lateral; (c) Orbital LUMO – Vista frontal; (d) Orbital LUMO – Vista lateral.	68
7.8	Orbitais de fronteira do 5-(4-piridil)dipirrometano (3) em diversas posições de modo a facilitar a identificação do sistema π : (a) Orbital HOMO; (b) Orbital LUMO – Vista frontal; (c) Orbital LUMO – Vista lateral.	69

7.9	Orbitais de fronteira do 5-(4-piridil)dipirrometeno (4) em diversas posições de modo a facilitar a identificação do sistema π : (a) Orbital HOMO – Vista frontal; (b) Orbital HOMO – Vista lateral; (c) Orbital LUMO – Vista frontal; (d) Orbital LUMO – Vista lateral.	70
7.10	Orbitais de fronteira do 1,4-bis(2,2'-dipirrometil)benzeno (5) em diversas posições de modo a facilitar a identificação do sistema π : (a) Orbital HOMO – Vista frontal; (b) Orbital HOMO – Vista lateral; (c) Orbital LUMO – Vista frontal; (d) Orbital LUMO – Vista lateral.	71
7.11	Orbitais de fronteira do bisdipirrometeno (6) em diversas posições de modo a facilitar a identificação do sistema π : (a) Orbital HOMO – Vista frontal; (b) Orbital HOMO – Vista lateral; (c) Orbital LUMO – Vista frontal; (d) Orbital LUMO – Vista lateral.	72
7.12	Espectros eletrônicos teóricos obtidos para o pirrol e o Hdpm.	74
7.13	Comparação entre os espectros eletrônicos experimental e teórico.	75
7.14	Orbitais π de fronteira do sistema dipirrometeno, em sua visão frontal, para a análise e atribuição dos espectros eletrônicos dos mesmos: (a) Orbital φ_1 (HOMO -1) – a_2 ; (b) Orbital φ_2 (HOMO) – a_2 ; (c) Orbital φ_3 (LUMO) – b_1 ; (d) Orbital φ_4 (LUMO + 1) – a_2	78
7.15	Representação gráfica das energias dos orbitais de fronteira para o ligante Hdpm, acompanhada da representação dos orbitais do modelo proposto.	79

7.16	Representação gráfica das energias dos orbitais de fronteira para o ligante 5-fenildipirrometeno (2), acompanhada da representação dos orbitais do modelo proposto. Presença de dois orbitais π incluídos entre o LUMO e o LUMO +3 devido ao substituinte $-R = \text{fenil}$	80
7.17	Representação gráfica das energias dos orbitais de fronteira para o ligante 5-(4-piridil)dipirrometeno (4), acompanhada da representação dos orbitais do modelo proposto. Presença de dois orbitais π incluídos entre o LUMO e o LUMO +3 devido ao substituinte $-R = \text{piridil}$	81
8.1	Esquema do MOF bimetálico, em forma de grade, reportado ¹⁵ após uma síntese <i>one-pot</i>	84
8.2	Esquema demonstrativo dos MOFs desejados utilizando os dois ligantes: 5-(4-piridil)dipirrometeno (4) e bisdipirrometeno (6).	85
8.3	Geometrias dos estados fundamentais para os complexos hipotéticos utilizando-se o Hdpm como ligante com (a) Cu(II); (b) Pd(II); (c) Pt(II) e (d) Au(III). Visão superior para facilitar a visualização do ângulo entre os ligantes.	86
8.4	Curva de energia obtida ao variar-se o ângulo entre os ligantes no complexo Cu(Hdpm) ₂	87
8.5	Curvas de energia obtidas ao variar-se os ângulos entre os ligantes nos complexos hipotéticos Au(4-pyrdpm) ₂ ⁺ , Pd(4-pyrdpm) ₂ e Pt(4-pyrdpm) ₂	88

8.6	Espectro no IV do complexo formado em comparação com o espectro do ligante (4) na região de 2000 a 500 cm^{-1} para melhor visualização das diferenças entre as bandas.	89
8.7	Espectro de massas do complexo formado.	90
8.8	Espectro de fragmentação do ácido fórmico. ¹⁶	91
8.9	Geometria otimizada via DFT do complexo formado.	92
8.10	Representação da distribuição dos spins orbitais α e β resultante de cálculos para moléculas de camada aberta (<i>Unrestricted Hartree-Fock</i> (UHF)).	93
8.11		94
8.12	Espectro no UV-Vis experimental do ligante (4) (linha preta) em comparação ao complexo Cu(4-pyrdpm)_2 (linha vermelha).	95
8.13	Espectro no UV-Vis experimental do complexo (7) (vermelho) em comparação com o previsto por TD-DFT (preto).	96
8.14	Orbitais d majoritariamente do metal participantes da formação do complexo. Com exceção do orbital β mais energético, que é vazio, todos estão ocupados com um único elétron. Representações organizadas na mesma ordem do diagrama.	98
8.15	Estrutura otimizada via DFT para uma unidade dimérica do MOF desejado, contendo duas unidades do complexo Cu(4-pyrdpm)_2 conectadas por um átomo de prata.	99
8.16	Estrutura otimizada via DFT para uma unidade de um MOF contendo o ligante bisdipirrometeno (6) e homometálico, possuindo cobre(II) nos dois sítios de coordenação do ligante.	100

8.17	Estrutura otimizada via DFT um MOF 2D contendo unidades Cu(4-pyrdpm) ₂ conectadas por platina coordenada ao sítio piridínico. . . .	101
8.18	Espectro no UV-Vis obtido para a tentativa de MOF. Solvente utilizado: MeOH.	102
8.19	Espectro de massas obtido para a tentativa de MOF.	103

Capítulo 1

Introdução

Sistemas biomiméticos são vastamente estudados em ciência visando o melhor entendimento dos processos biológicos e respectivas melhorias dos mesmos para usos nas mais diversas aplicações, como sensores e células solares. Um exemplo que podemos citar é o de porfirinas (Figura 1.1), unidades presentes em sistemas como clorofilas das plantas e grupos Heme do sangue humano,¹⁷ muito estudadas por Hans Fischer,^{18,19} rendendo-lhe o prêmio Nobel em 1930. Durante o estudo e síntese de porfirinas, percebeu-se a formação de subprodutos cinéticos que, por vezes, complexavam-se com metais utilizados na síntese, por exemplo como visto na síntese de Rothemund.²⁰ Estes subprodutos eram os dipirrometenos (Figura 1.2), unidades bipirrólicas formadoras de porfirinas e intermediários da síntese das mesmas.

Assim como a porfirina, o dipirrometano e seus complexos são chamados de cromóforos, isto é, são moléculas capazes de absorver fótons em vários comprimentos de onda, incluindo no infravermelho. Portanto, devido à grande importância da porfirina e da relação intrínseca da mesma com os dipirrometenos, estes foram vas-

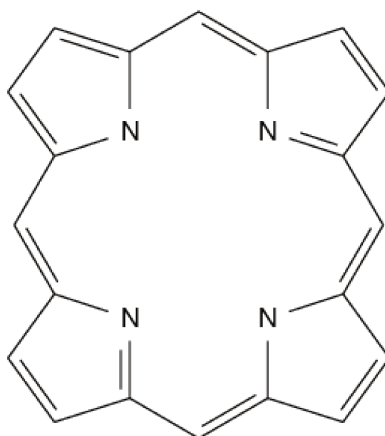


Figura 1.1: Estrutura de uma porfirina.

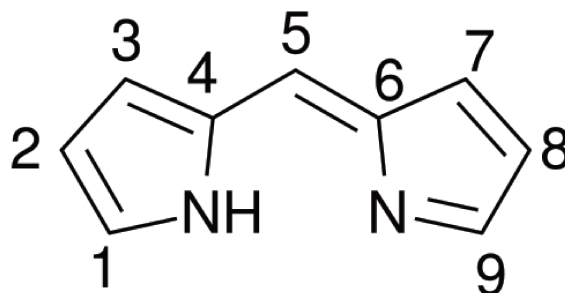


Figura 1.2: Numeração dos carbonos em um dipirrometeno de acordo com a recomendação da IUPAC.¹

1 tamente estudados desde a década de 1920.

2 A primeira menção de que se tem notícia do uso de dipirrometenos em química de
3 coordenação data de 1924,¹⁸ publicado por Hans Fischer, seguido por uma publicação
4 do mesmo autor em 1926¹⁹ sobre estes ligantes complexados com níquel, cobalto,
5 cobre e zinco. Alguns pesquisadores começaram então a voltar a sua atenção para o
6 dipirrometeno como ligante de interesse, e não mais apenas como intermediário para
7 a síntese de porfirinas, e novas rotas de síntese foram desenvolvidas especialmente
8 para a obtenção dos mesmos. Os primeiros estudos investigaram a planaridade da
9 molécula, devido à sua estrutura vulgarmente chamada de “meia-porfirina”, e fa-

tores estéricos causados por substituintes nos anéis pirrólicos (posições 1 e 9, que ocasionariam impedimentos estéricos no caso de uma possível coordenação) ou na posição *meso*.

O primeiro estudo envolvendo a coplanaridade de ligantes derivados do dipirrometeno em um complexo foi descrito em 1938,²¹ utilizando-se o ligante 3,3',5,5'-tetrametilpirrometeno-4,4'-dicarboxilato de etila (Figura 1.3). Os grupos volumosos nas posições α e β do ligante são grandes barreiras estéricas, e percebeu-se durante a complexação com metais que tipicamente deveriam assumir uma conformação quadrática que a geometria era distorcida para um tetraedro, devido ao impedimento estérico. Foram sintetizados para esse estudo complexos com os seguintes metais: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pd(II), e, com exceção do Pd(II), obteve-se uma estrutura tetraédrica. Para o complexo de Pd(II), a estrutura proposta é uma onde o ligante dipirrometeno está ligado ao paládio por apenas um dos anéis pirrólicos.²¹

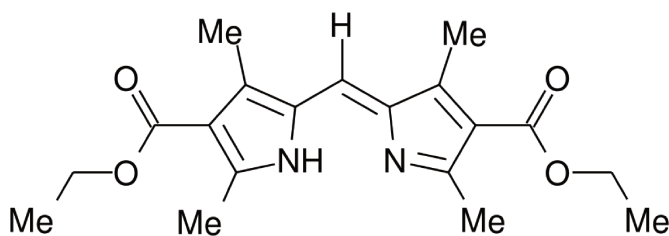


Figura 1.3: Ligante 3,3',5,5'-tetrametilpirrometeno-4,4'-dicarboxilato de etila.

Novos estudos relacionados à geometria adquirida pelo centro metálico em estruturas do tipo ML_2 foram reportados em 1965, utilizando-se dois ligantes diferentes: 3,3',5,5'-tetrametilpirrometeno-4,4'-dicarboxilato de etila e 5'-bromo-3,4',5-trimetilpirrometeno-3',4-dicarboxilato de etila (Figura 1.4). As estruturas destes ligantes foram confirmadas através de medidas de magnetismo e difração de raios

1 X (DRX) de pó³ e através da obtenção dos dados cristalográficos de um cristal do
2 complexo de cobre, concluindo-se que a estrutura planar talvez fosse possível de ser
3 obtida se não houvessem os grupos substituintes nas posições α dos anéis pirrólicos.⁴

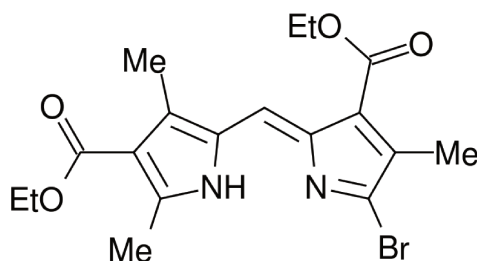


Figura 1.4: Ligante 5'-bromo-3,4',5-trimetilpirrometeno-3',4-dicarboxilato de etila.

4 As substituições no anel pirrólico podem variar de acordo com o material de
5 partida para a preparação dos ligantes dipirrometenos, podendo haver inclusive ha-
6 logênios ligados ao anel. Neste último caso, o efeito gerado devido a esta substituição
7 é uma diminuição no caráter covalente da ligação entre os nitrogênios pirrólicos, de-
8 vido ao efeito retirador de elétrons do anel. Os complexos formados com ligantes
9 possuindo tais substituições mostraram-se menos estáveis à variação de temperatura,
10 não se sabe se devido à polimerização ou decomposição do material.²²

11 Estes estudos envolvendo a geometria dos complexos formados permitiram o pla-
12 nejamento de novos complexos visando o estudo de novas propriedades para deter-
13 minadas aplicações. Pode-se, por exemplo, planejar sistemas baseados em dipir-
14 rometenos que apresentam transferência de elétrons foto-induzida, acoplando-se a
15 unidade dipirrometeno a unidades receptoras de elétrons, e polímeros inorgânicos.²³

16 A versatilidade desse tipo de ligante se confirma com as diferentes patentes re-
17 gistradas, e as variadas aplicações dos respectivos complexos. Pode-se utilizar como
18 exemplo a patente de complexos de metais de transição utilizando-se dipirrometenos

1 substituídos em camadas ópticamente sensíveis, para a gravação de dados quando
2 utilizado um laser.^{24,25}

3 1.1 Complexos

4 1.1.1 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno – BODIPY

5 O BODIPY, um sistema fluoróforo ^a, foi sintetizado pela primeira vez em 1968
6 através de duas rotas de síntese distintas: a primeira rota, esquematizada na Figura
7 1.5, consiste na condensação entre o 2,4-dimetilpirrol e o anidrido acético catalisada
8 por $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, apresentando rendimento menor do que 10%.^{2,26}

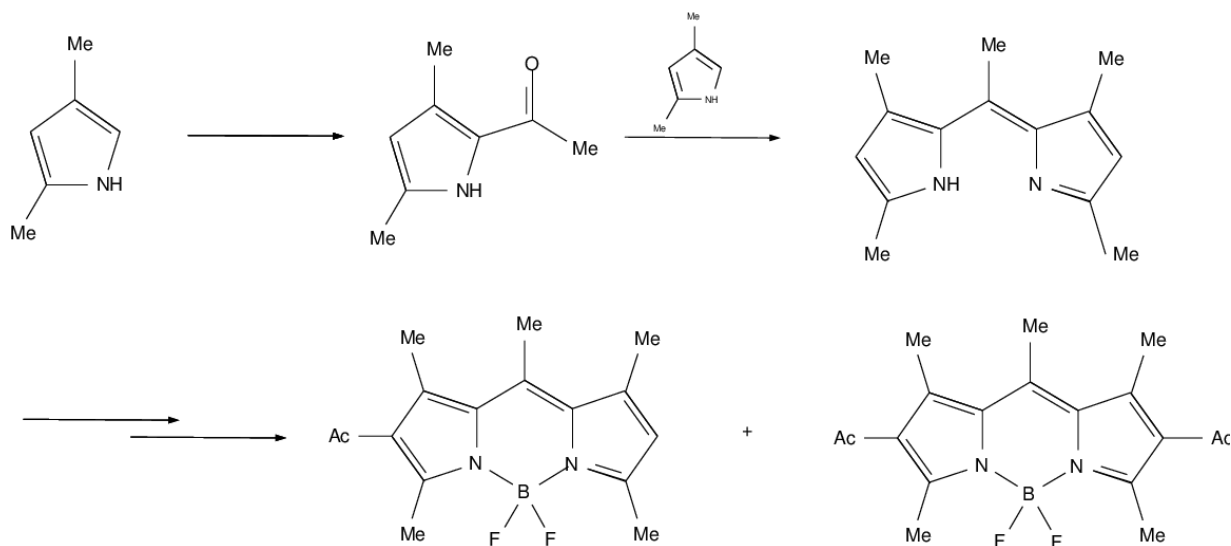


Figura 1.5: Esquematização da primeira rota de síntese do composto BODIPY.²

9 A segunda rota, cujo rendimento obtido foi de 55 a 80%,^{2,26} é a precursora para
10 o procedimento utilizado atualmente para a síntese dessas moléculas, e encontra-se
11 esquematizada na Figura 1.6. Nesta rota, parte-se do dipirrometeno já sintetizado,

^aUm composto fluoróforo é capaz de absorver a radiação eletromagnética em determinados comprimentos de onda e a re-emitir em comprimentos de onda diferentes.

sendo necessário apenas adicionar uma base capaz de desprotonar o nitrogênio do
anel pirrólico e a adição de algum sal, geralmente $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ para a formação
do BODIPY. Estudos mais aprofundados sobre as propriedades da molécula só foram
difundidos a partir da década de 1990.²⁷

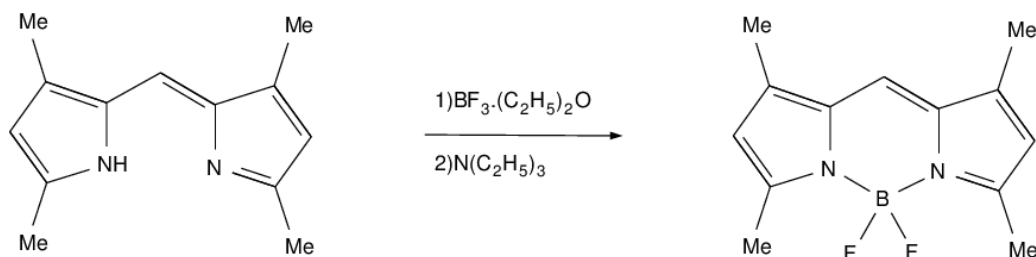


Figura 1.6: Esquemática da segunda rota de síntese do composto.²

1.1.2 Complexos com Metais de Transição

Vários complexos contendo ligantes da classe dipirrometenos foram obtidos até
hoje. Dentre estes complexos, vale citar: Complexos homoléticos^b de Co(II) ,^{3, 18, 21, 28}
 Ni(II) ,^{3, 5, 18, 21, 28} Cu(II) ,^{3, 5, 18, 21, 28} Zn(II) ,^{3, 5, 18, 21, 28–30} (Figura 1.7), Na ,³¹ K ,³¹ Li ,³¹ Fe(III) ,⁶
 Hg(II) ,²⁸ com metais do grupo 13 (Ga(III) e In(III))⁷ (Figura 1.8) e Pd(II) ,^{21, 32} além
de complexos heteroléticos^c de Cu(II) ,^{33, 34} Ru(II) ,^{8, 35} (Figura 1.9), Ir(III) ,³⁶ Pt(II) ,³⁶
 Rh(II) ,⁸ Rh(III) ,³² Re(I) ,⁹ (Figura 1.10) e MOFs^{13, 14, 37–40} e macrociclos mono⁴¹ ou
polinucleares.¹² Vemos que não há complexos homoléticos com metais tipicamente
quadrados, com exceção do paládio. Nos poucos exemplos com paládio, o único
onde é afirmado que ele assume geometria quadrática reporta uma perda de coplana-
ridade entre os ligantes, de modo a evitar repulsão entre os hidrogênios α .³² Alguns
exemplos desses complexos citados encontram-se abaixo:

^bOs ligantes presentes no complexo são iguais entre si.

^cPossui um ou mais ligantes do complexo diferentes entre si.

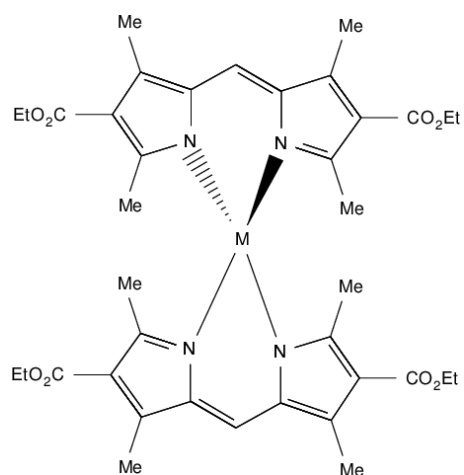


Figura 1.7: $M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}$ ³⁻⁵

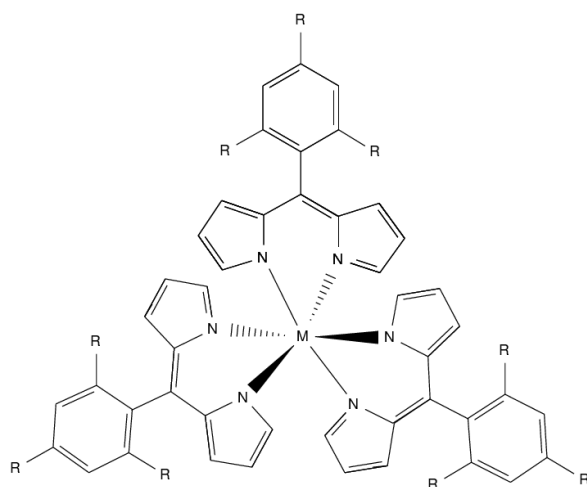


Figura 1.8: (a)⁶ $M = \text{Fe(II)}$, $R = \text{H}$; (b)⁷ $M = \text{Ga(III)}$ ou In(III) , $R = \text{CH}_3-$.

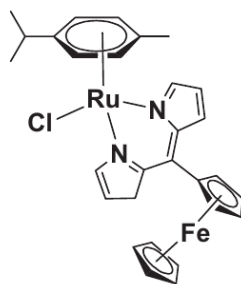


Figura 1.9: Complexo de Ru(II) com o ligante substituído com ferrocenil.⁸

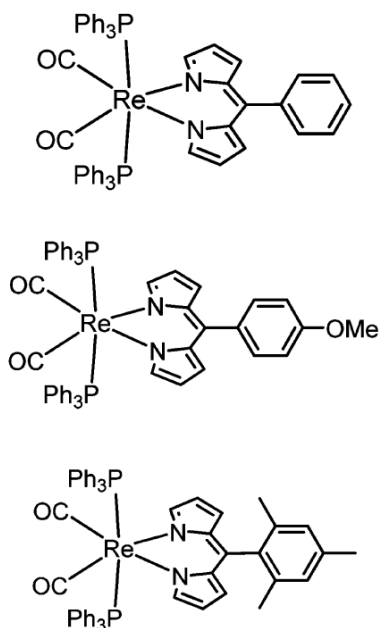


Figura 1.10: Três das 14 estruturas sintetizadas com Re(I), para exemplificação.⁹

Atualmente o procedimento para a síntese da maioria dos complexos ocorre de forma similar: caso o ligante dipirrometeno seja obtido através de oxidação, a complexação geralmente é realizada *in situ* para não haver perdas do ligante durante o processo de purificação, e por vezes sem a necessidade de adição de base, geralmente utilizada para promover a desprotonação dos anéis pirrólicos do ligante.^{6, 11, 42}

Entretanto há exceções para esta rota, em que não se consegue obter diretamente o complexo com o metal desejado na reação *in situ*, e então torna-se necessário ou a purificação do ligante ou rotas alternativas utilizando-se um complexo intermediário. Como exemplo tem-se a complexação de dipirrometenos com os íons Ga(III) e In(III), situação na qual os complexos sofrem decomposição durante o processo de purificação.⁷ Para este caso, desenvolveu-se uma rota alternativa para evitar uma coluna cromatográfica com os complexos desejados devido à decomposição: ao invés de adicionar à reação os sais dos metais desejados, adiciona-se um sal de co-

bre. O complexo de cobre então é formado, purificado e isolado, e reage-se o mesmo com KCN em quantidade estequiométrica de modo a obter-se novamente o ligante em sua forma livre. O ligante livre, por sua vez, é facilmente purificado e pode ser utilizado para uma complexação direta com os metais desejados, obtendo-se assim os complexos com um alto grau de pureza.⁷ Mais tarde, descobriu-se que ao trocar a sílica da coluna por alumina neutra desativada, o problema da decomposição dos complexos era resolvido.⁴⁰

1.2 Aplicações de Complexos com Ligantes Dipirrometenos

1.2.1 *Photoinduced Electron Transfer* (PET), Células Solares e Sensores

Photoinduced Electron Transfer (PET)

Essa aplicação é bastante difundida entre moléculas cromóforas por ser um processo biomimético, ocorrendo de maneira semelhante ao processo de fotossíntese onde a luz solar é capturada, transferida e gera um potencial eletroquímico responsável pelas semi-reações que ocorrem para a formação dos açúcares partindo de água e CO₂ como reagentes. Visto que os cromóforos possuem a capacidade de absorver a radiação eletromagnética na região do infravermelho (IV), são fortes candidatos para a síntese de antenas com a função de absorver a radiação IV proveniente da luz solar e assim gerar energia através da transferência de elétrons excitados para um grupo que possa recebê-los.⁴³

1 Células Solares

Em 2003, estudou-se a utilização de complexos bis-dipirrinatos na formação de matrizes para células solares. Para tanto, percebeu-se que apesar das porfirinas serem cromóforas, elas possuem máximo de absorção apenas na faixa do azul, e este fato se apresentou como uma limitação para uma captação efetiva de luz. Um modo de contornar este problema seria o acoplamento da porfirina utilizada a um grupo que absorvesse em regiões onde a porfirina é transparente, de preferência na região entre as bandas Soret e Q. O modo desenvolvido por este grupo consiste em unidades porfirina-dipirrometeno, visto que os dipirrometenos possuem alta absorção também na região do verde.⁴⁴ Desta forma, sintetizaram-se vários dipirrometanos *meso*-substituídos. Entretanto, apesar de haver a presença do metal complexado à porfirina, o dipirrinato utilizado é o BODIPY.

Em 2010 reportaram-se complexos de dipirrometeno associados a TiO₂, um semicondutor, de modo que quando a luz visível fosse incidida sobre o material, o complexo (cromóforo) seria excitado, culminando com a injeção de um elétron na banda de condução do óxido. Para tanto, sintetizaram-se dipirrometenos com substituintes *meso* que permitissem uma ligação entre o substituinte e o óxido, de tal maneira que o complexo ficasse ancorado.

Todos os complexos sintetizados apresentaram bandas intensas de absorção no visível, atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos cromóforos. Kolemen *et al* também reportou em 2010 a utilização de BODIPYs em células solares no estado sólido, em que o cromóforo estava ancorado a uma camada de óxido de titânio nanoporoso.⁴⁵

São poucos os exemplos que podemos encontrar na literatura sobre o uso de di-

pirrinatos complexados com metais de transição para a produção de células solares. A grande maioria das publicações tratam apenas da aplicação do BODIPY (Seção 1.1.1) para esta finalidade específica.

Sensores

As estruturas de sondas fluorescentes geralmente são compostas de um fluoróforo ligado indiretamente (via um *spacer*^d) a um receptor, em que o fluoróforo atua como receptor de elétrons e o receptor atua como doador de elétrons. O analito é então ligado ao receptor, de modo a diminuir a transferência eletrônica para o fluoróforo, fato que resulta em um “switch” ON/OFF da fluorescência.⁴⁶ Estes compostos são de grande valia em meios biológicos e para algumas aplicações bem específicas, como, por exemplo, para a detecção de açúcares⁴⁷ ou de determinados íons presentes em uma mistura complexa.⁴⁸ Novamente, a maioria dos compostos relatados até hoje para tal aplicação tem como constituinte os BODIPYs.^{49–54}

1.2.2 Polímeros de Coordenação (CPs) e Metal Organic Frameworks (MOFs)

Esta seção trata juntamente de Polímeros de Coordenação e *Metal Organic Frameworks* pois a definição de ambos, e o que oficialmente diferenciam uma estrutura da outra, não é algo bem definido.¹⁰ Uma tentativa de organizar e diferenciar MOFs de CPs está ilustrada na Figura 1.11.

^d*Spacers* são cadeias carbônicas que possuem a função de separar o fluoróforo e o receptor.

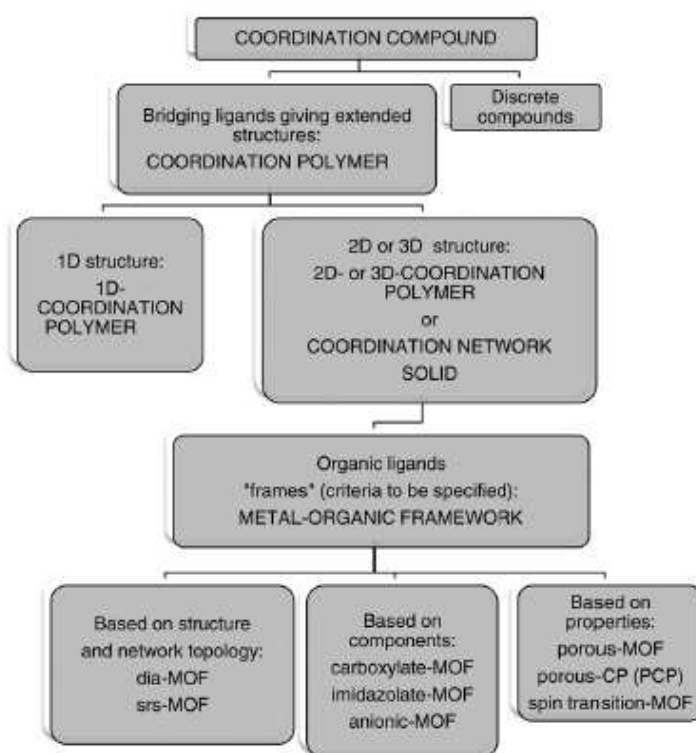


Figura 1.11: Tentativa de organizar as diferenças entre CPs e MOFs.¹⁰

Polímeros de coordenação se tornaram uma grande área de pesquisa devido às suas aplicações em, por exemplo, materiais microporosos, catálise heterogênea, sensores moleculares, *switches* magnéticos,⁵⁵ e a utilização de ligantes com diferentes sítios de coordenação permite a síntese de polímeros heterometálicos, visto que um dos sítios de coordenação pode complexar a um metal formando um complexo que possui pelo menos um segundo sítio de coordenação disponível para a coordenação com um segundo metal.⁵⁶ Partindo-se desse princípio também sintetizam-se *Metal Organic Frameworks*.

Os MOFs são materiais híbridos formados da associação de centros metálicos com ligantes que possuem a capacidade de conectar esses centros, formando uma rede. São porosos e, por consequência, com uma área superficial elevada e é o

foco de vários estudos devido às suas propriedades, diversidade estrutural e alta porosidade. Isso se deve à grande capacidade que o material possui de “aprisionar” moléculas em seu interior, podendo ser utilizado então em carregamento de fármacos, catálise heterogênea, processos de separação, entres outros.³⁹ Os MOFs heterometálicos atualmente são mais estudados devido às diferentes propriedades estruturais e físicas que o material pode apresentar devido à presença de centros metálicos de naturezas diferentes,³⁷ sendo que a grande maioria deles possui a prata como segundo metal coordenante.^{13, 14, 40, 57–59}

Descreveram-se em 2004 complexos heterolépticos com dipirrometenos na formação de polímeros inorgânicos, utilizando-os para a formação de polímeros e sólidos de coordenação.¹¹ Neste caso, o autor percebeu que partindo-se do sal $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (acac = acetilacetato) para a formação do complexo, forma-se uma variante estável $\text{Cu}(\text{pyrdpm})(\text{acac})$, que é extremamente útil na formação de polímeros de coordenação, como ilustrado na Figura 1.12.

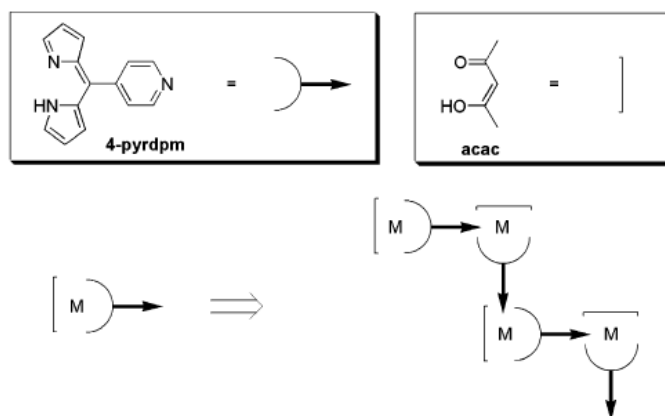


Figura 1.12: Esquema da formação do polímero de coordenação utilizando-se o $\text{Cu}(\text{4-pyrdpm})(\text{acac})$ como unidade monomérica.¹¹

Além do $\text{Cu}(\text{4-pyrdpm})(\text{acac})$, o $\text{Cu}(\text{3-pyrdpm})(\text{acac})$ e o $\text{Cu}(\text{2-pyrdpm})(\text{acac})$

também foram sintetizados para o estudo. A estrutura obtida através de difração de raios X mostra que o cobre, nos dois primeiros complexos citados, possui um número de coordenação 5, assumindo uma geometria de pirâmide de base quadrada, onde a base é formada pelo cobre ligando-se ao ligante acac e ao ligante dipirrometeno, sendo que nesse último a coordenação é feita pelos grupos pirrólicos. A ligação axial é formada pelo cobre e o grupo piridil de um ligante dipirrometeno de uma molécula adjacente, já formando, portanto, uma rede polimérica. Tentou-se o mesmo feito com o complexo Cu(acac)(2-pyrdpm), mas não se observou a formação de polímero ou de uma estrutura na rede cristalina equivalente.¹¹

Reportou-se em 2007 pela primeira vez um efeito interessante: a prata utilizada como segundo metal coordenante interagindo com as ligações C=C dos anéis pirrólicos dos ligantes. Em tal trabalho, utilizou-se dos ligantes da Figura 1.13 e foram sintetizados complexos Zn(II)/Ag(I) e Cu(II)/Ag(I).⁶⁰ Entretanto, esta foi a primeira vez que tal efeito foi observado no estado sólido, pois em solução o efeito já era conhecido em algumas metaloporfirinas.^{12,60}

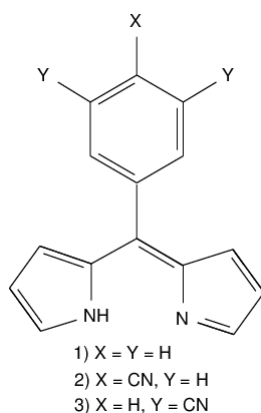


Figura 1.13: Ligantes utilizados no estudo da interação $\text{Ag} \rightarrow \pi$ na formação de redes poliméricas 2D.

O mesmo grupo publicou em 2008 novos complexos com variações dos ligantes

1 utilizados anteriormente (Figura 1.14), alterando-se o ânion do sal de prata utilizado
2 na segunda complexação e a geometria do centro metálico para verificar a presença
3 da interação $\text{Ag(I)} \rightarrow \pi$ e a formação de redes 1D.¹²

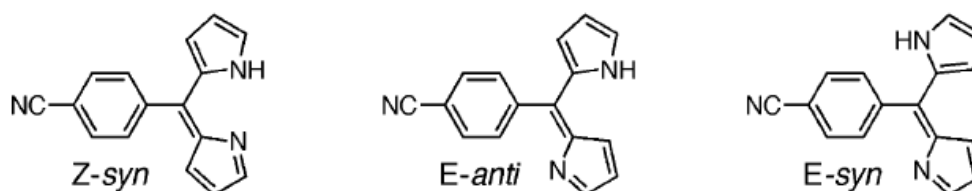


Figura 1.14: Ligantes utilizados para a formação de redes 1D.¹²

4 Na Figura 1.15 estão indicadas as estruturas de alguns dos complexos sintetizados.
5 Percebeu-se que todos os complexos formados com o ligante na conformação Z-syn
6 apresentaram a interação $\text{Ag(I)} \rightarrow \pi$ no estado sólido, independente do contra-íon
7 utilizado ou da geometria do centro metálico principal e todas as estruturas sin-
8 tetizadas foram caracterizadas por cristalografia. Entretanto, mesmo aqueles onde
9 utilizou-se apenas a prata como metal coordenante formaram redes poliméricas, além
10 do fato do íon triflato formar uma rede por si só com o ligante E-anti sem a presença
11 de um metal, devido à formação de ligações de hidrogênio.¹²

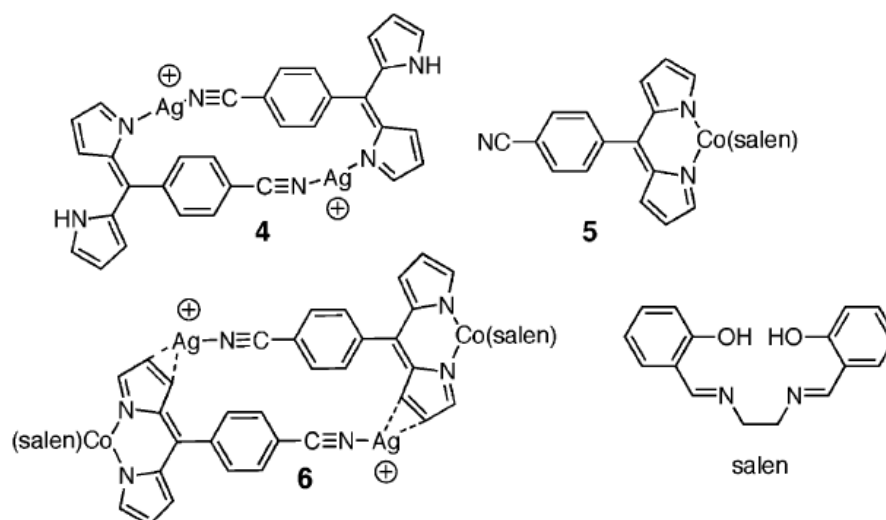


Figura 1.15: Exemplos dos complexos formados e indicação da interação $\text{Ag(I)} \rightarrow \pi$ no complexo com o ligante Z-syn.¹²

Os estudos envolvendo MOFs contendo derivados de dipirrometenos começaram a ser reportados em 2005, com a síntese de MOFs heterometálicos contendo como centro primário Fe(III) ou Co(II) e Ag(I) como centro secundário (Figura 1.16). A síntese desses complexos consiste em complexar primeiro o sítio bidentado formado pelos anéis pirrólicos por uma rota similar à descrita em 1.1.2 e posteriormente complexar o nitrogênio do grupo piridil.¹³

O mesmo grupo dos MOFs descritos acima reportou 13 novos MOFs de Co/Ag e Fe/Ag (Figura 1.17), e todas as estruturas foram elucidadas cristalograficamente. Percebeu-se também que o ânion do sal de prata utilizado pode alterar a rede a ser formada durante a reação: nos MOFs preparados a partir de AgOTf ou AgBF₄ a rede assume uma configuração (10,3) (3D) e quando utiliza-se AgPF₆ ou AgSbF₆ a rede possui configuração (6,3) (2D), indicando um efeito de molde. Visto que tanto o triflato como o tetrafluorborato produzem o mesmo tipo de rede e possuem capacidades coordenantes diferentes, conclui-se que a facilidade que o ânion tem de

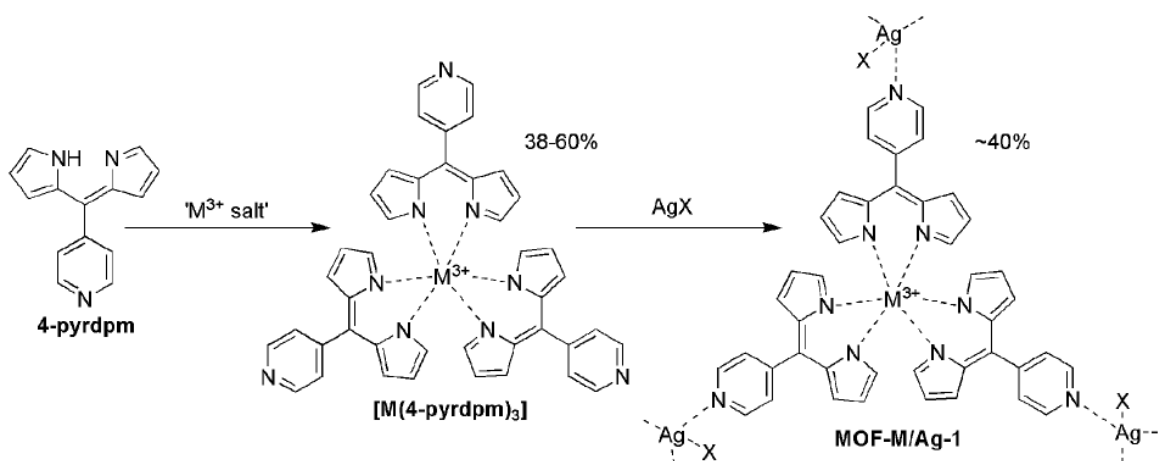


Figura 1.16: Esquemática da síntese do MOF.¹³

coordenar não tem relação com o efeito de molde. Realizaram-se estudos sobre a estabilidade dos MOFs frente à troca de contra-íons da estrutura (10,3) e da estrutura (6,3): na primeira, substituíram-se os íons OTf^- do MOF Co/AgOTf-1 por PF_6^- e não houve mudança significativa na morfologia ou estabilidade do mesmo, mantendo-se a rede (10,3). Entretanto, ao repetir o experimento de troca de íons dos MOFs de rede (6,3), houve perda de cristalinidade.¹⁴

A síntese de MOFs contendo metais de transição e metais do grupo principal juntos é interessante devido às propriedades luminescentes, eletroquímicas e catalíticas que podem surgir desta associação. Em 2007 reportou-se a síntese de MOF Ga(III)/Ag e In(III)/Ag. Como dito em 1.1.2, os complexos de Ga(III) e In(III) com dipirrometenos decompõem em colunas cromatográficas,⁷ entretanto, neste trabalho, os complexos foram sintetizados a partir do ligante sem a formação do intermediário de Cu(II) e purificados via coluna cromatográfica utilizando-se alumina neutra desativada, e não se observou decomposição. A síntese do MOF é então realizada, complexando-se o nitrogênio da piridina com prata. Novamente estudou-se o efeito

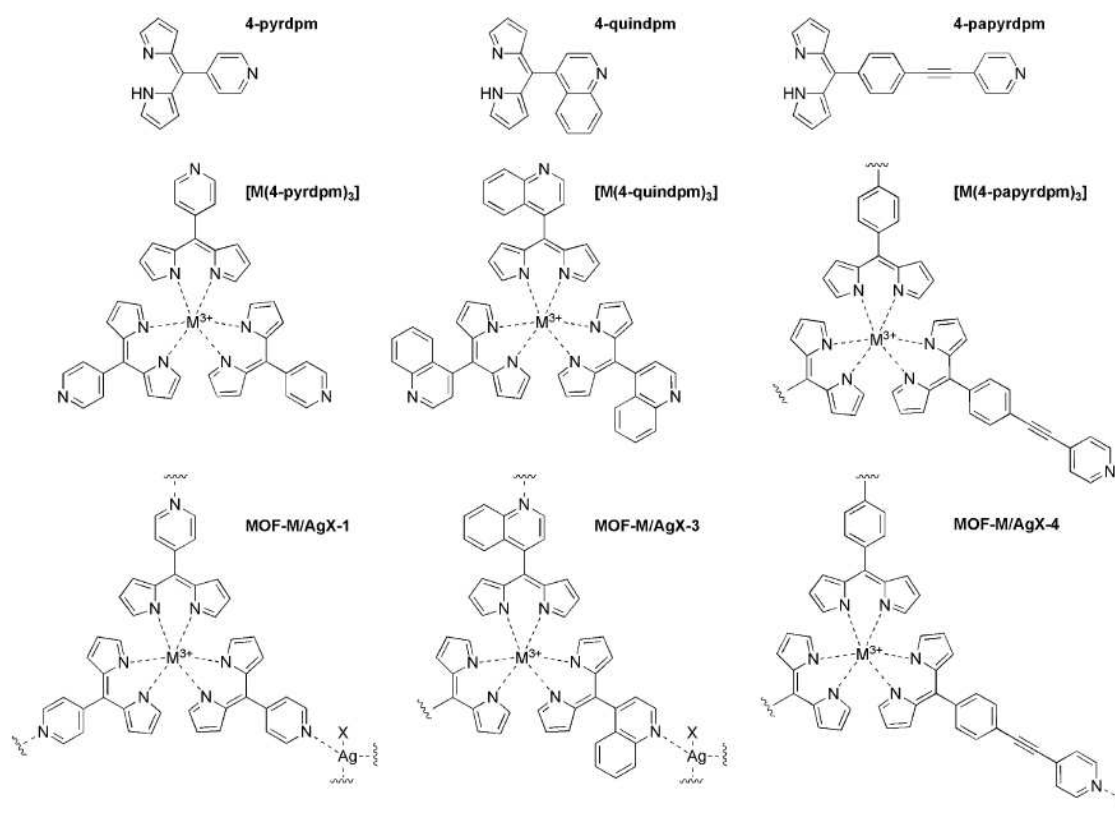


Figura 1.17: Ligantes derivados de dipirrometenos utilizados na formação dos MOFs Fe/Ag e Co/Ag.¹⁴

de molde ocasionado pelos ânions do sal de prata, os mesmos utilizados no exemplo
supracitado,¹⁴ e concluiu-se que os ânions menores favorecem a formação de redes
3D (10,3), enquanto que os ânions maiores favorecem a formação de estruturas 2D
em camadas (6,3).⁴⁰

No final de 2013, Béziau *et al.* reportaram a síntese de MOFs heterometálicos
utilizando como bloco de construção um dos ligantes sintetizados neste trabalho, o
5-(4-piridil)dipirrometeno, utilizando uma variada combinação de metais para for-
mar uma rede 2D.¹⁵ A metodologia de síntese utilizada foi *one pot*, ou seja, sem a
necessidade de purificação dos ligantes antes da formação do MOF.

Pode-se ver então que a área de MOFs, por ser relativamente nova, possui muito

1 a ser explorada e está em amplo crescimento, parte devido à sua vasta aplicação.
2 Trata-se de uma área onde o foco são complexos de ligantes dipirrometenos com
3 metais de transição, devido à diversidade de geometrias que podem ser planejadas
4 para a unidade formadora, visando uma rede 2D ou 3D dependendo da aplicação
5 final desejada para o MOF.

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste no estudo de ligantes dipirrometenos como blocos de construção (*building blocks*) em química supramolecular. Para este fim, os objetivos específicos foram:

1. sintetizar e caracterizar dois tipos de dipirrometenos meso-substituídos que pudessem ser explorados na formação de polímeros inorgânicos e/ou redes metalorgânicas (*Metal Organic Frameworks*);
2. sintetizar e caracterizar um complexo metálico utilizando um dos ligantes previamente sintetizados para ser estudado como monômero de um possível polímero de coordenação;
3. estudar a estrutura eletrônica tanto dos ligantes como dos complexos sintetizados, e a influência ocasionada nos mesmos pela substituição *meso* do ligante;
4. avaliar do ponto de vista teórico os dois tipos de ambientes de coordenação possíveis na formação dos sistemas supramoleculares.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Análises

3.1.1 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros na região do ultravioleta e do visível foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro HP Agilent 8453 com lâmpadas de tungstênio e deutério e detecção por arranjo de diodos. Utilizou-se uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico e CH_2Cl_2 como solvente em todas as amostras.

3.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ^1H , ^{13}C e ^{15}N foram obtidos a partir de amostras em solução, utilizando-se clorofórmio deuterado como solvente e à temperatura ambiente. Os espectros foram calibrados tendo como referência o sinal de CHCl_3 em 7,26 ppm. A frequência dos aparelhos variou de amostra para amostra, sendo identificado durante o texto.

3.1.3 Espectrometria de Massas

Com exceção da análise do produto (1), que foi realizada no modo EI (*electron impact*), os espectros de massas foram realizados utilizando-se o método de ionização por eletrospray (ESI) em baixa resolução com o espectrômetro Waters Quattro Micro API. As amostras foram analisadas no modo positivo em uma solução de água:acetonitrila 50:50 com 0,10% (v/v) de ácido fórmico numa concentração de 0,01 mg.cm⁻³. Condições de aquisição : voltagem do capilar 3 kV, voltagem do cone 20 V, temperatura da fonte 100°C, temperatura de dessolvatação 200°C, fluxo do gás do cone 30 L h⁻¹.

3.1.4 Espectroscopia no IV

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com amostras preparadas em pastilhas de KBr, utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Bomem MB-Series Model B100 na faixa de 4000-400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

3.2 Modelagem Molecular

Os cálculos DFT foram realizados utilizando o software GAMESS.⁶¹ As otimizações de geometria foram realizadas utilizando-se um critério de convergência de 10⁻⁴ u.a. em um algoritmo de gradiente conjugado com simetria, quando possível. Para a resolução dos orbitais de Kohn-Sham foram realizados cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando-se o funcional híbrido PBE0,⁶² com um critério de convergência de 10⁻⁵ u.a. para a densidade e o conjunto de bases 6-31G(d)⁶³⁻⁶⁷ para os elementos representativos e o potencial efetivo de caroço

1 LANL2DZ⁶⁸ para os metais de transição. As geometrias obtidas por DFT foram con-
2 firmadas como mínimos da superfície de energia potencial através dos cálculos das
3 hessianas. TD-DFT foi empregado no cálculo das transições eletrônicas no UV-Vis
4 no mesmo nível de teoria, calculando trinta estados excitados com a mesma multipli-
5 cidade do estado fundamental em todos os casos. Para a estrutura supramolecular 2D
6 apresentada, a otimização de geometria foi realizada utilizando-se MOPAC2012⁶⁹
7 com o método PM6.⁷⁰ Nestes cálculos o critério de convergência utilizado foi 0,10
8 kcal mol⁻¹ Å⁻¹.

3.3 Reagentes

Tabela 3.1: Reagentes utilizados, respectivas marcas e purezas.

Ácido Clorídrico	Synth	36,5 – 38% (v/v)
Ácido trifluoroacético (TFA)	Acros Organics	99%
Acetato de Etila	JT Baker Chemical Co.	99,8%
Aldeído tereftálico	Aldrich	98%
Benzaldeído	Vetec	95%
Benzeno	Ecibra	PA
Clorofórmio	Synth	99,8%
Diclorometano	Synth	99,5%
Hexano	Planta Piloto/IQ	
Hidróxido de Potássio	Fluka	
Metanol	Synth	99,8%
Nitrato de Prata	Sigma-Aldrich	99+%
Perclorato de Cobre Hexahidratado	Aldrich	98%
Pirrol	Aldrich	98%
Sulfato de sódio anidro	Synth	99%
Tolueno	Synth	99,5%
Trietilamina	Vetec Química Fina LTDA.	99%
2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona	Aldrich	98%
4-piridinocarboxaldeído	Aldrich	97%

3.4 Síntese dos Intermediários

3.4.1 5-fenildipirrometano (1)

Primeira Rota

O ligante intermediário (1) foi reproduzido da literatura⁷¹ de acordo com o ilustrado no esquema da Figura 3.1. Para tanto, utilizou-se a metodologia adaptada previamente em nosso laboratório, que consiste na condensação entre o aldeído desejado e o pirrol, descrita inicialmente por Lindsey *et al.*⁷¹ A reação ocorre preferencialmente sob atmosfera inerte e utilizam-se 3 ml de benzaldeído (29,5 mmol) e 90,0 ml de pirrol (1,3 mol) previamente destilado, uma razão de aproximadamente 1:44 (benzaldeído:pirrol), sendo que o último atua também como solvente da reação. Adiciona-se ácido trifluoroacético (TFA) em quantidade catalítica (0,01 mmol) e a reação é mantida sob agitação vigorosa em temperatura ambiente por aproximadamente 45 min. O produto bruto é dissolvido em CH₂Cl₂, lavado com uma solução de KOH 0,1M e a solução seca com Na₂SO₄, e então o solvente é retirado a vácuo.

O produto resultante após a retirada do solvente é purificado através de uma coluna cromatográfica em sílica gel, utilizando-se como fase móvel uma solução de hexano:diclorometano:acetato de etila (7:2:1), sendo a fase de interesse a primeira a ser eluída. Após o solvente retirado, adquiriu o aspecto de um óleo marrom. Rendimento: 52%; RMN de ¹H (CDCl₃, 600 MHz) δ 8,0 (N-H), 7,36–7,2 (5H_{fenila}), 6,73 (2H_{pirrol}), 6,19 (2H_{pirrol}), 5,94 (2H_{pirrol}), 5,52 (H_{meso}). λ_{MAX}(nm) = 240, 422. EI-MS: m/z 222,1 [(1)], 156 [(1) - pirrol], 154 [(1) - pirrol (enamina)], 145 [(1) -fenil].

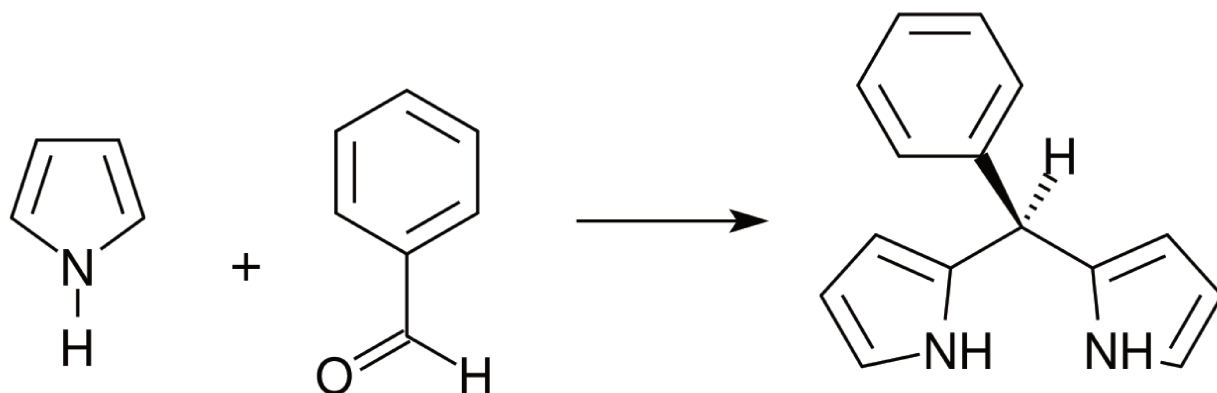


Figura 3.1: Reação de condensação para a formação de (1).

Segunda Rota

A reação foi descrita⁷² utilizando-se água como solvente, com a proposta de diminuir o uso do pirrol e também diminuir o aparecimento de interferentes resultantes de reações paralelas. O processo consiste na reação de 1 ml de benzaldeído (9,8 mmol) com 3,5 ml de pirrol (49,2 mmol), uma razão de aproximadamente 1:5 (benzaldeído:pirrol), em 10 ml de água e HCl 37% em quantidade catalítica (0,01 mmol). O benzaldeído é adicionado à água fervente, seguido pelo ácido. Adiciona-se então o pirrol gota-a-gota à solução e a reação é mantida sob agitação e refluxo por 45 minutos. O processo de purificação é similar ao já mostrado. Rendimento: 30%.

3.4.2 5-(4-piridil)dipirrometano (3)

A síntese do 5-(4-piridil)dipirrometano foi realizada utilizando-se o procedimento descrito na literatura,⁷³ cuja reação esquematizada está ilustrada na Figura 3.2. Utilizou-se 1,88 ml de 4-piridilcarboxialdeído (20 mmol) e 20 ml de pirrol previamente destilado (280 mmol), sendo, portanto, uma razão de 1:14 (aldeído:pirrol).

Aqui o pirrol também atua como solvente da reação, assim como na síntese do 5-fenildipirrometano, mas sem a presença de catalisador e durante 15 horas, sob re-fluxo. Ao final da reação, o excesso de pirrol é retirado a vácuo.

A purificação do produto é realizada via coluna cromatográfica utilizando-se alumina neutra como fase estacionária e uma solução de diclorometano:acetato de etila (4:1) como fase móvel. Após retirado o solvente, o produto foi obtido na forma de um óleo preto. Rendimento: 32%; RMN de ^1H (CDCl_3 , 500MHz) δ 10,66 (2H_N), 8,48 (2H_{aril}), 7,16 (2H_{aril}), 6,66 ($2\text{H}_{\text{pirrol}}$), 6,0 ($2\text{H}_{\text{pirrol}}$), 5,72 ($2\text{H}_{\text{pirrol}}$), 5,47 (H_{meso}). ESI $^+$ -MS: m/z^+ 224,2 [(3) + H^+].

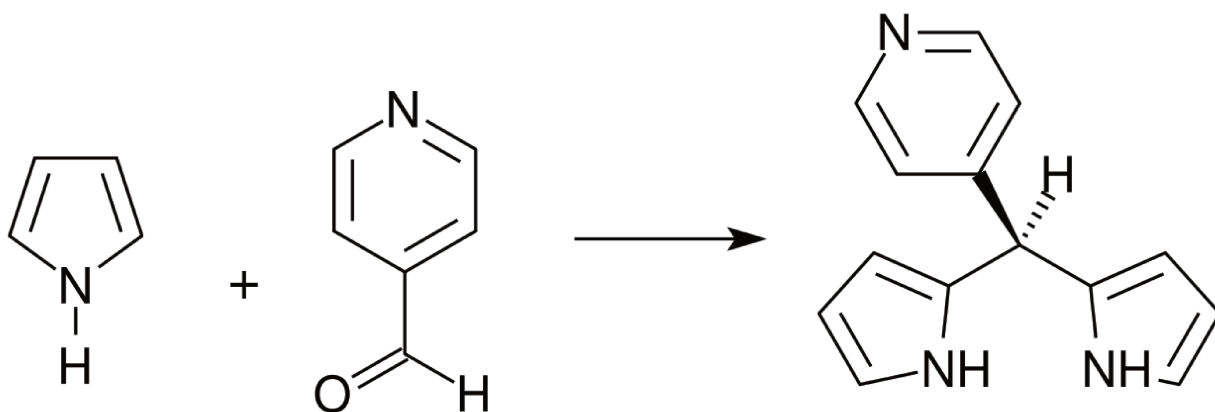


Figura 3.2: Reação de condensação para a formação de (3).

3.4.3 1,4-bis(2,2'-dipirrometil)benzeno (5)

A síntese do 1,4-bis(2,2'-dipirrometil)benzeno, ilustrada na Figura 3.3, foi efetuada tendo como base a literatura.⁷¹ O aldeído utilizado foi o dicarboxialdeído tereftálico, e a razão de aldeído:pirrol utilizada foi aproximadamente 1:26, utilizando-se 1,5g de aldeído (11,2) e 20 ml de pirrol previamente destilado (289 mmol), na

1 presença de quantidade catalítica de TFA (0,01 mmol) e em atmosfera inerte. A
2 reação ocorre em 30 minutos, acompanhada via CCD e sob agitação constante e
3 temperatura ambiente. Após a reação, o produto bruto é dissolvido em CH_2Cl_2 , la-
4 vado com uma solução de KOH 0,1M e seco com Na_2SO_4 . O solvente e o excesso de
5 pirrol não reagido são retirados então sob vácuo. O processo de purificação consiste
6 em uma coluna cromatográfica onde utiliza-se como fase estacionária sílica e fase
7 móvel uma solução de cicloexano:acetato de etila:triethylamina (80:20:1), e a fração
8 de interesse é a primeira a ser eluída, de coloração amarelo brilhante.⁷¹ Após a reti-
9 rada do solvente, o produto se apresenta como um sólido marrom. O rendimento para
10 esta síntese foi estimado em menor que 10% tendo como base a quantidade inicial
11 do aldeído utilizado. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7,95 (4H_N), 7,17 (4H_aril),
12 6,69 (4H_pirrol), 6,15 (4H_pirrol), 5,91 (4H_pirrol), 5,46 (2H_meso). ESI⁺-MS: m/z^+ 367
13 [(5) + H^+], 389 [(5) + Na^+], 405 [(5) - K^+], 300 [(5) - pirrol]⁺.

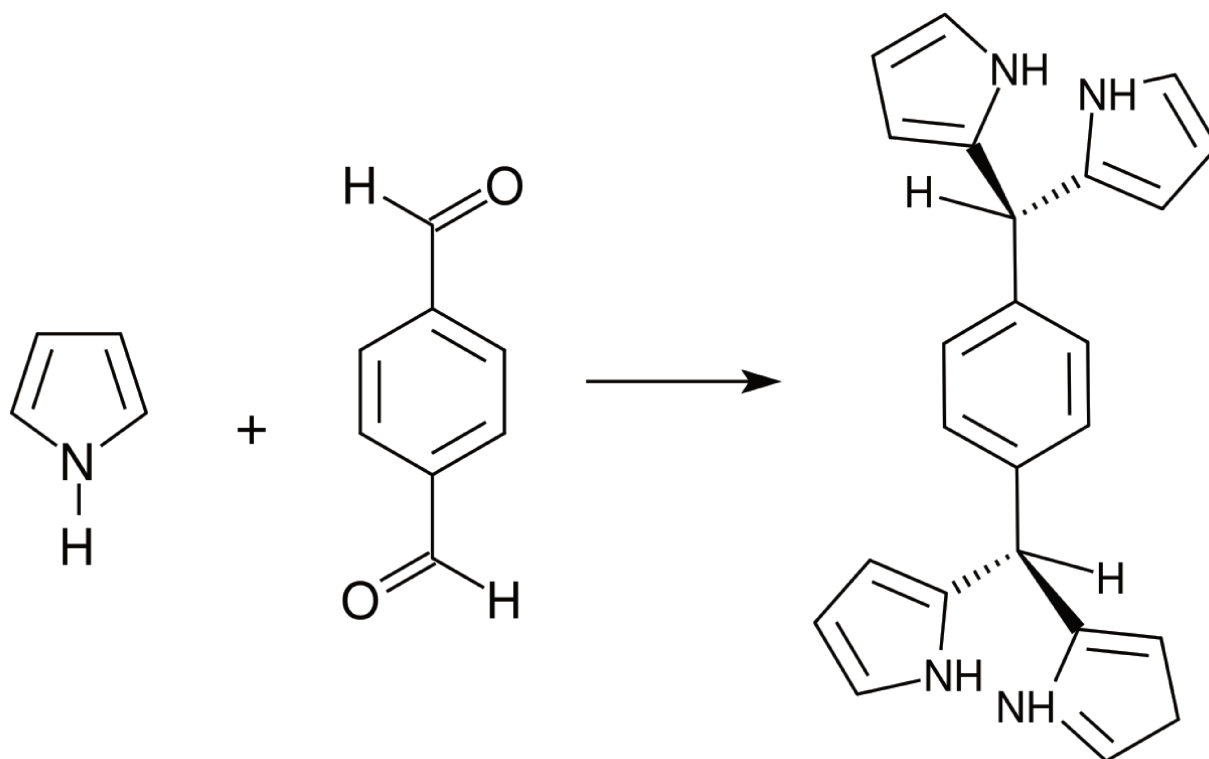


Figura 3.3: Reação de condensação para a formação de (5).

3.5 Oxidação dos Intermediários – Obtenção dos Dipirrometenos

Os dipirrometenos são obtidos através da oxidação dos dipirrometanos, desse modo a síntese de todos os dipirrometenos *meso*-substituídos foram realizadas utilizando o mesmo procedimento experimental (Figura 3.4), alterando-se apenas o dipirrometano intermediário, sendo que não foi encontrado nenhum relato na literatura sobre o produto de oxidação do 1,4-bis(2,2'-dipirrometil)benzeno, apesar de serem reportadas porfirinas assimétricas com este grupo incorporado⁷⁴ e uma estrutura similar, com os carbonos α aos nitrogênios pirrólicos metilados, ter sido repor-

tada em 2009.⁷⁵ O procedimento utilizado foi descrito em 1996 por Bruckner *et al.*,⁵ utilizando-se o oxidante 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) na mesma proporção molar do intermediário dipirrometano. Uma solução do DDQ em benzeno é adicionada gota-a-gota a uma solução do ligante intermediário em CH₂Cl₂ sob constante agitação, à temperatura ambiente. O processo de purificação entretanto foi realizado de acordo com o descrito por Stork *et al.*⁴⁰ visando um maior rendimento. O solvente é retirado sob vácuo e o sólido resultante é triturado. Adiciona-se uma porção de água destilada, com agitação, seguida de acidificação do meio para extração do produto retido no sólido. Filtra-se a solução a vácuo e o filtrado é neutralizado com uma solução KOH 0,1M, seguida de uma extração com CH₂Cl₂. A solução é seca com Na₂SO₄ e o solvente é então retirado a vácuo. (2): Rendimento: 48%; RMN de ¹H (CDCl₃, 600 MHz) δ 7,83 (2H_{pirrol}), 7,57 – 7,45 (H_{fenila}), 6,69 (2H_{pirrol}), 6,47 (2H_{pirrol}). $\lambda_{MAX}(nm) = 311, 432$. ESI⁺-MS: m/z⁺ 221 [(2) + H⁺]. (4): Rendimento: 45%; RMN de ¹H (CDCl₃, 600 MHz) δ 8,75 (2H_{aril}), 7,72 (2H_{pirrol}), 7,44 (2H_{aril}), 6,55 (2H_{pirrol}), 6,44 (2H_{pirrol}). $\lambda_{MAX}(nm) = 288, 436$. ESI⁺-MS: m/z⁺ 222 [(4) + H⁺].

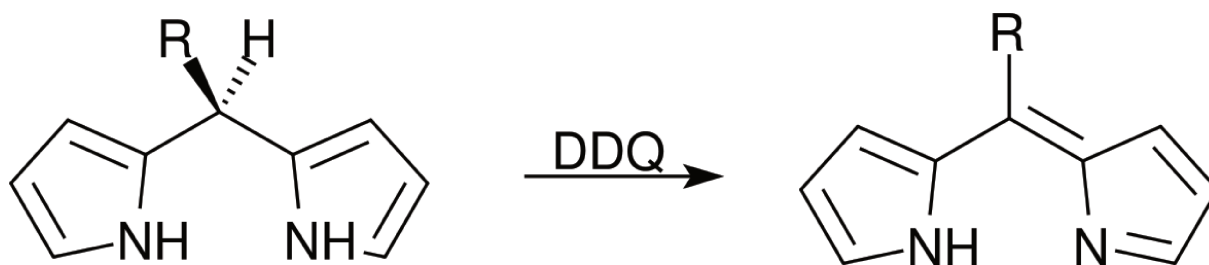


Figura 3.4: Reação de oxidação para a formação de (2), (4) e (6).

3.6 Síntese de Complexos Metálicos

3.6.1 Síntese do Complexo de Cobre(II)

A síntese foi realizada de modo a reproduzir um complexo já descrito na literatura, visando novos estudos e aplicações utilizando-se do mesmo. Seguiu-se o procedimento de Halper *et al.*,¹¹ sendo a relação molar entre o ligante 5-(4-piridil)-dipirrometeno e o metal possuindo um excesso de ligante (1:2,5 metal:ligante). O ligante é dissolvido em CHCl_3 , e o perclorato de cobre, em MeOH. A solução com o metal é então adicionada gota-a-gota à solução do ligante, sob agitação, e sem a necessidade de base. A reação ocorre por aproximadamente 15 min e a purificação do mesmo consiste em uma coluna cromatográfica após a secagem do solvente sob vácuo, utilizando-se como fase estacionária sílica e fase móvel uma solução de clorofórmio:metanol (99:1). $\lambda_{MAX}(\text{nm}) = 299, 381, 470, 505$. ESI⁺-MS: $m/z^+ 550,8 [2((7) + 2\text{H}^+)]^{2+}$.

3.6.2 Tentativa de Síntese do MOF utilizando o complexo $\text{Cu}(4\text{-pyrdpm})_2$

A tentativa de síntese do primeiro MOF foi realizada partindo de uma solução de AgNO_3 em metanol adicionada gota-a-gota a uma solução do complexo $\text{Cu}(4\text{-pyrdpm})_2$ também em metanol, sob constante agitação. A proporção em mol utilizada entre o ligante e o sal do metal foi de 1:2, respectivamente.

Capítulo 4

5-fenildipirrometeno

O ligante (2) foi sintetizado, caracterizado e estudado tendo-se em mente a sua similaridade estrutural com o ligante (6) (Capítulo 6), de modo que na eventual aplicação do último como building block não fosse possível obter uma estrutura monomérica, o ligante (2) seria bastante similar para estudar-se apenas uma unidade de repetição da estrutura formada.

Após a purificação do intermediário (1) foram enviadas amostras para análise por espectroscopia no UV-Vis, espectrometria de massas (MS) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H).

No espectro de massas EI obtido pode-se identificar o pico com $m/z^+=222,1$, concordando com o ligante (1), que possui massa 222 g/mol. Pode-se observar também picos referentes a fragmentos do ligante: $m/z^+=145$, correspondendo ao mesmo sem o grupo fenil, $m/z^+=156$, correspondendo ao mesmo sem um dos anéis pirrólicos, e $m/z^+=154$ correspondendo à formação de enamina com a saída de um dos anéis pirrólicos, além de um pico em $m/z^+=221$.

O espectro de RMN de ^1H obtido para o intermediário (1) está apresentado na Fi-

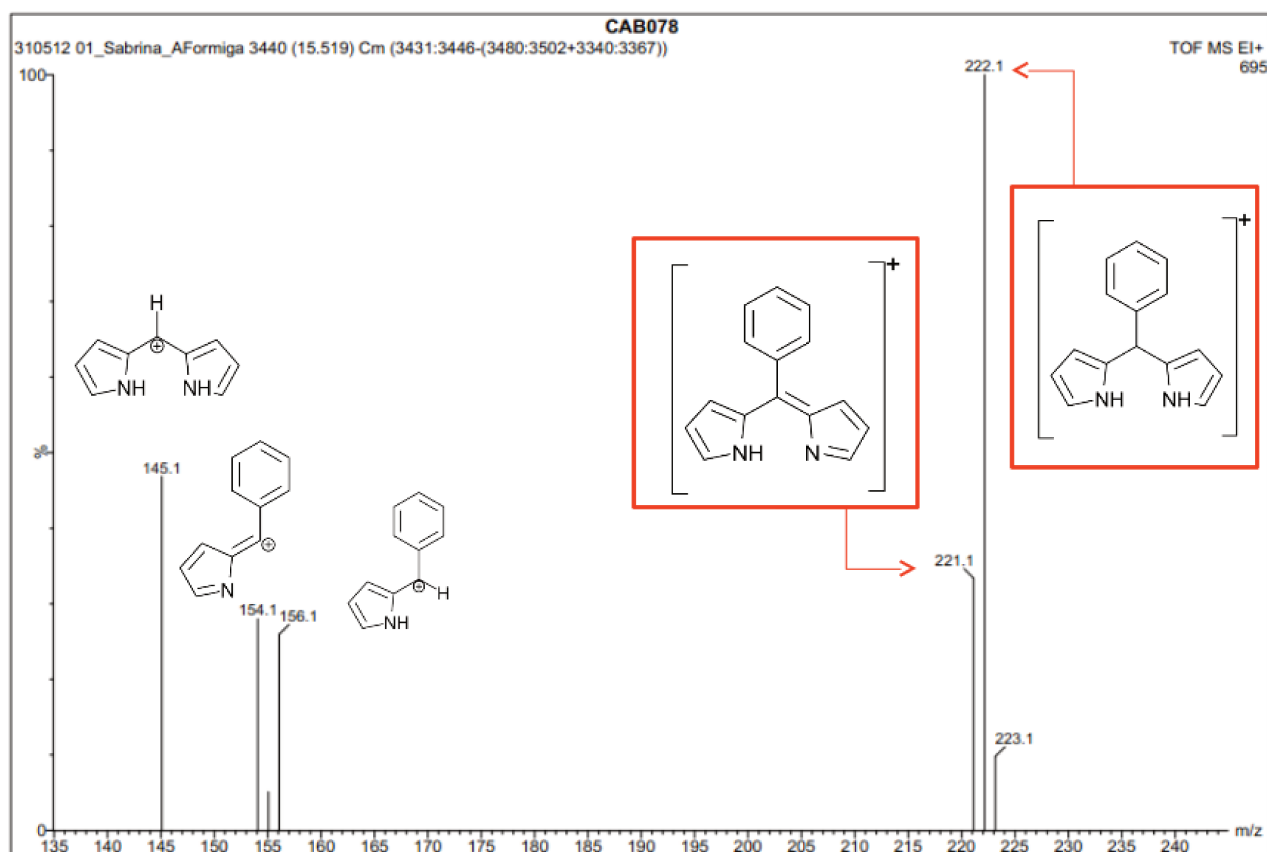


Figura 4.1: Espectro de massas EI de (1).

Figura 4.2. Devido à estrutura simétrica da molécula espera-se um total de 5 picos além do multipeto da fenila: 3 referentes aos hidrogênios do anel pirrólico, sendo cada um integrando para 2, um referente ao hidrogênio na posição *meso* e um referente ao hidrogênio do nitrogênio pirrólico. Pode-se identificar todos os picos esperados no espectro obtido, sendo que o hidrogênio *meso* se apresenta na forma de um singlete, enquanto que os outros três picos, referentes aos hidrogênios pirrólicos, se apresentam na forma de quadrupletos e tripleto, e o hidrogênio do nitrogênio pirrólico apresenta uma banda larga ao redor de 8,0 ppm, devido ao momento quadrupolar do nitrogênio e a presença de ligações de hidrogênio. Os hidrogênios mais próximos do nitrogênio pirrólico estão mais desblindados, estando assim deslocados para menor

- 1 campo (maiores deslocamentos), enquanto que o hidrogênio *meso* é o mais blindado
 2 de todos, sendo tal fato confirmado pela integração do espectro. campo (maiores
 3 deslocamentos), enquanto que o hidrogênio *meso* é o mais blindado de todos, sendo
 4 tal fato confirmado pela integração do espectro.

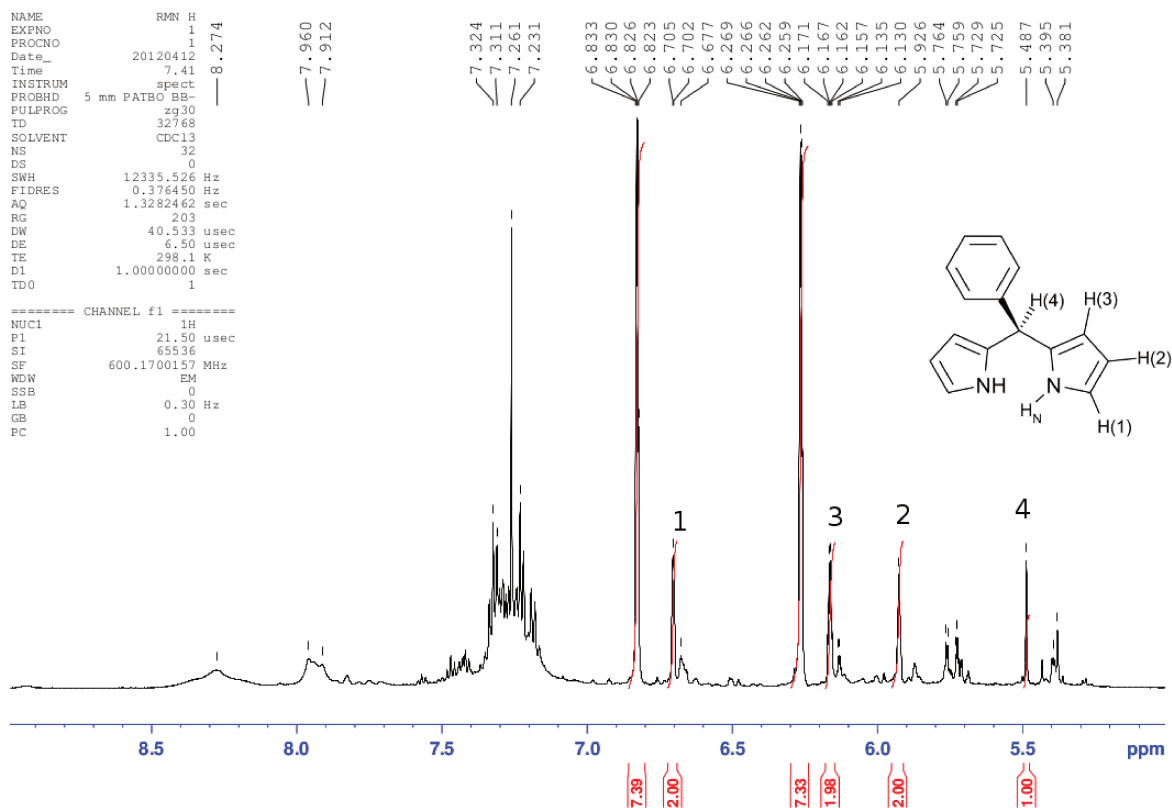


Figura 4.2: Espectro de RMN de ^1H do produto (1)(CDCl_3 ; 600 MHz).

Tabela 4.1: Deslocamentos e integrações obtidos no RMN de ^1H para o produto (1).

Deslocamento (ppm)	Integração (H)	
8,0	- ^a	H _N
7,32-7,15	- ^b	H _{Fenila}
6,68	2	H ₁
6,14	2	H ₃
5,90	2	H ₂
5,46	1	H ₄ (meso – H)

^a Não foi possível a integração devido à provável presença de solventes próticos (H₂O).

^b Não foi possível a integração.

Apesar da etapa de purificação do composto, dois picos não atribuídos, apresentados na forma de dupletes, se destacam: um em $\delta 6,2$ ppm e outro em $\delta 6,8$ ppm. O perfil assemelha-se ao espectro adquirido para o pirrol, apesar de não se esperar pirrol livre ao final da reação pelo fato dele ser altamente polimerizável e estar disponível em grande quantidade por ser o solvente da reação de condensação com o aldeído. Além desse possível interferente no produto final, dois outros são bem conhecidos na literatura⁷⁶ como sub-produtos dessa reação: 5-fenildipirrometano N-confuso (um dos anéis pirrólicos deslocado em um carbono, ou seja, ligado pelo carbono β) e tripirrano.

Tentou-se então efetuar seguidas tentativas de cristalização do produto utilizando uma solução de álcool e água,⁷⁶ sem sucesso. Uma segunda rota de síntese, utilizando uma menor quantidade de pirrol, se tornou então interessante para se tentar evitar a formação de produtos indesejados ou a presença do reagente no produto fi-

nal. Entretanto, apesar de a razão entre os picos de interesse e os não-identificados ter diminuído, ainda foi possível identificá-los nas amostras e o rendimento obtido nesta segunda rota foi um pouco menor do que o obtido anteriormente.

A oxidação para obtenção de (2) foi realizada partindo-se do intermediário (1) aparentemente impuro, seguindo o procedimento descrito anteriormente, utilizando-se o DDQ como agente oxidante. Entretanto, o procedimento da literatura teve que ser adaptado devido às dificuldades de reprodutibilidade dos rendimentos descritos nas fontes. Enquanto é relatado um rendimento de, em média, 50%, nas primeiras sínteses conseguiu-se um máximo de rendimento de 18%. Devido a tal fato, o modo de extração do produto após a reação com DDQ foi levemente alterado, aumentando-se o tempo de extração com água em meio ácido para, no mínimo, 90 minutos de agitação e a extração com CH_2Cl_2 foi realizada lavando-se seguidas vezes com solvente, até a fase orgânica se apresentar incolor. Com tal mudança, conseguiu-se um rendimento de 47% na síntese, e tal procedimento foi empregado portanto nas extrações subsequentes.

O produto foi caracterizado por RMN de ^1H (Figura 4.3), e podemos ver que o fato do intermediário estar impuro não prejudicou a síntese do produto de interesse. Além do multipeto da fenila, esperavam-se 3 picos referentes aos hidrogênios pirrólicos, cada um representando dois hidrogênios devido à estrutura simétrica do composto, e pode-se identificar todos estes picos no espectro obtido, sendo o hidrogênio mais próximo ao nitrogênio pirrólico possuidor de maior deslocamento devido à baixa blindagem ocasionada pelo nitrogênio. Não se pode observar o pico referente ao hidrogênio pirrólico (H_N) devido à baixa intensidade do mesmo e à grande largura adquirida por este, novamente devido à presença de solventes próticos, pro-

1 vavelmente água.

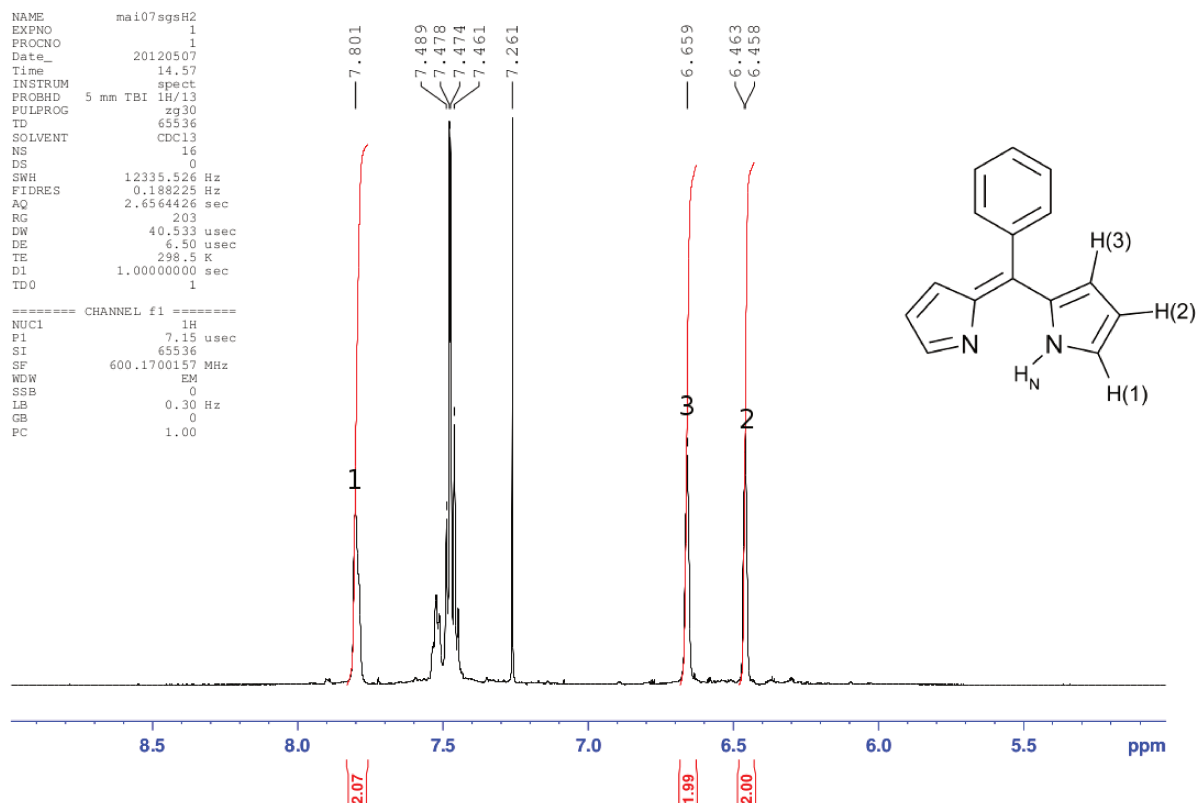


Figura 4.3: Espectro de RMN de ^1H do produto (2)(CDCl_3 ; 600 MHz).

2 Para o espectro de RMN de ^{13}C esperavam-se oito sinais, correspondente a oito
 3 carbonos, devido à simetria da molécula. Todos os sinais foram observados no es-
 4 pectro obtido.

Tabela 4.2: Deslocamentos e integrações obtidos no RMN de ^1H para o produto (2)(CDCl_3 ; 600 MHz).

Deslocamento (ppm)	Integração (H)	
6,43	2	H_2
6,63	2	H_3
7,42-7,52	-	H_{Fenila}
7,78	2	H_1

1 Pode-se observar a presença de picos similares nos espectros de RMN dos ligantes
 2 (1) e (2) (Figura 4.4). Tal fato, aliado ao pico com $m/z^+=221$ observado no espectro
 3 de massas de (1), podem ser indícios de que além da contaminação por pirrol, o
 4 que se pensava ser impureza na síntese do intermediário na verdade seria o produto
 5 de oxidação do mesmo, indicando uma facilidade de oxidação ao ar. Entretanto, a
 6 suposta evidência vista no espectro de massas pode ser devido a reações acontecendo
 7 devido às condições de análise.

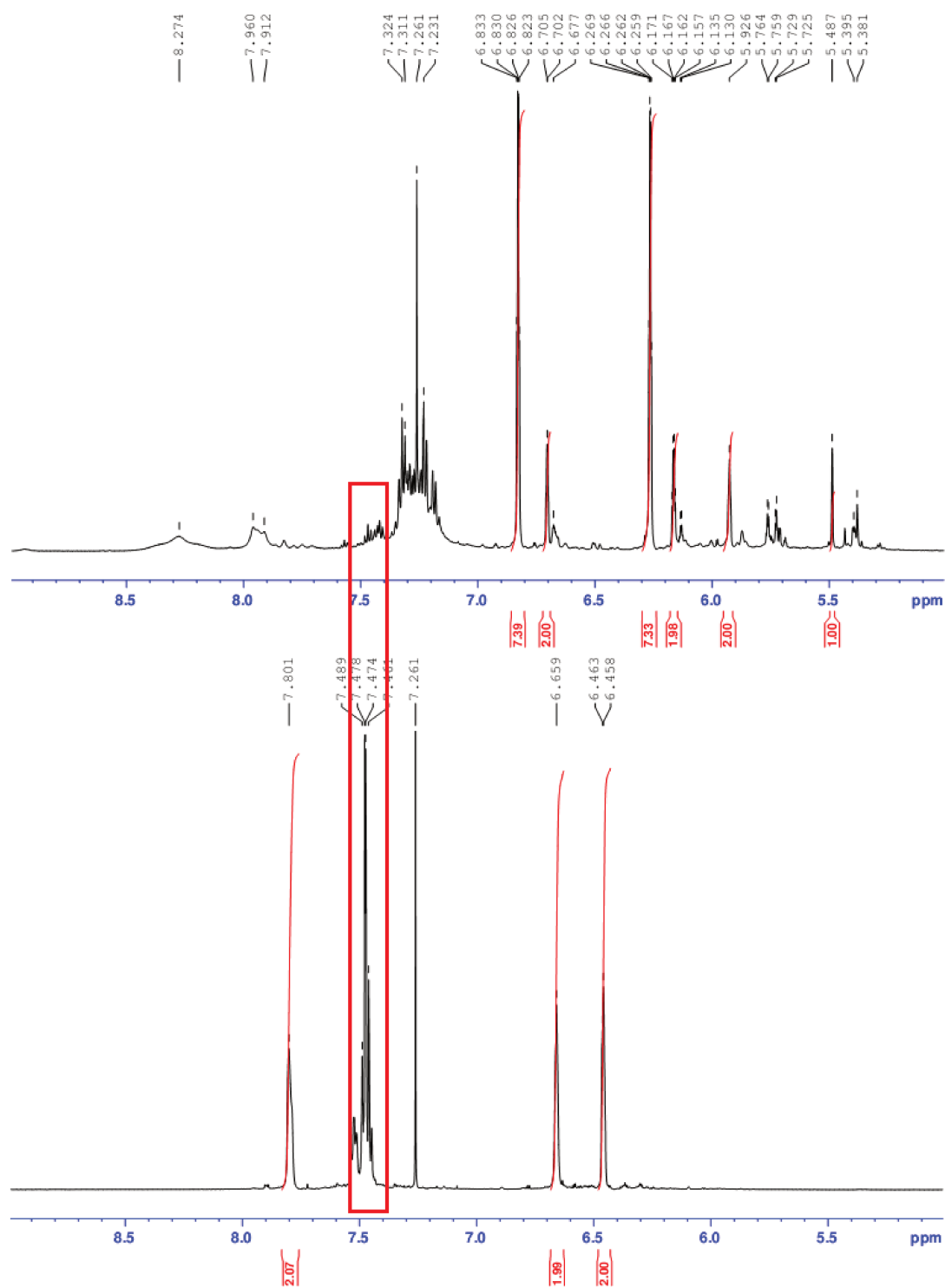


Figura 4.4: Comparação dos espectros de RMN de ^1H de (1) e (2).

Capítulo 5

5-(4-piridil)dipirrometeno

O ligante (4) foi sintetizado, caracterizado e estudado devido à possibilidade de ser utilizado como um *building block* na formação de estruturas supramoleculares. Este ligante possui dois sítios de coordenação: um sítio bidentado formado pelos anéis pirrólicos e um sítio monodentado localizado no nitrogênio da piridina, favorecendo a formação de redes homo e heterometálicas.

Após a purificação do intermediário (3), enviaram-se amostras para MS e RMN de ^1H . No espectro de massas ESI+ obtido encontrou-se uma relação $(m/z)^+ = 222$, íon molecular correspondente ao ligante (3), que possui massa molar 221 g/mol, protonado. O espectro de RMN de ^1H da amostra pode ser visto na Figura 5.1. Visto que o substituinte *meso* é um heterociclo, no caso uma piridina, não se espera um multipeto no espectro como nos casos anteriores, e sim um total de 7 picos, referentes ao hidrogênio do nitrogênio pirrólico, três hidrogênios do anel pirrólico, o hidrogênio na posição *meso* e os dois hidrogênios do heterociclo. Podemos observar os sete picos esperados no espectro obtido, sendo o hidrogênio do nitrogênio pirrólico o menos blindado de todos, portanto o mais deslocado, enquanto que o hidrogênio na posição

1 *meso* é o que se encontra mais blindado, portanto o menos deslocado. Esperava-se
 2 também os hidrogênios do heterociclo em regiões próximas a 7 e 8 ppm devido à
 3 desblindagem ocasionada pela proximidade ao nitrogênio piridínico. Dois picos po-
 4 dem ser vistos em 7,7 e 8,7 ppm, cuja integração indica algo em torno de 17% de
 5 contaminação.

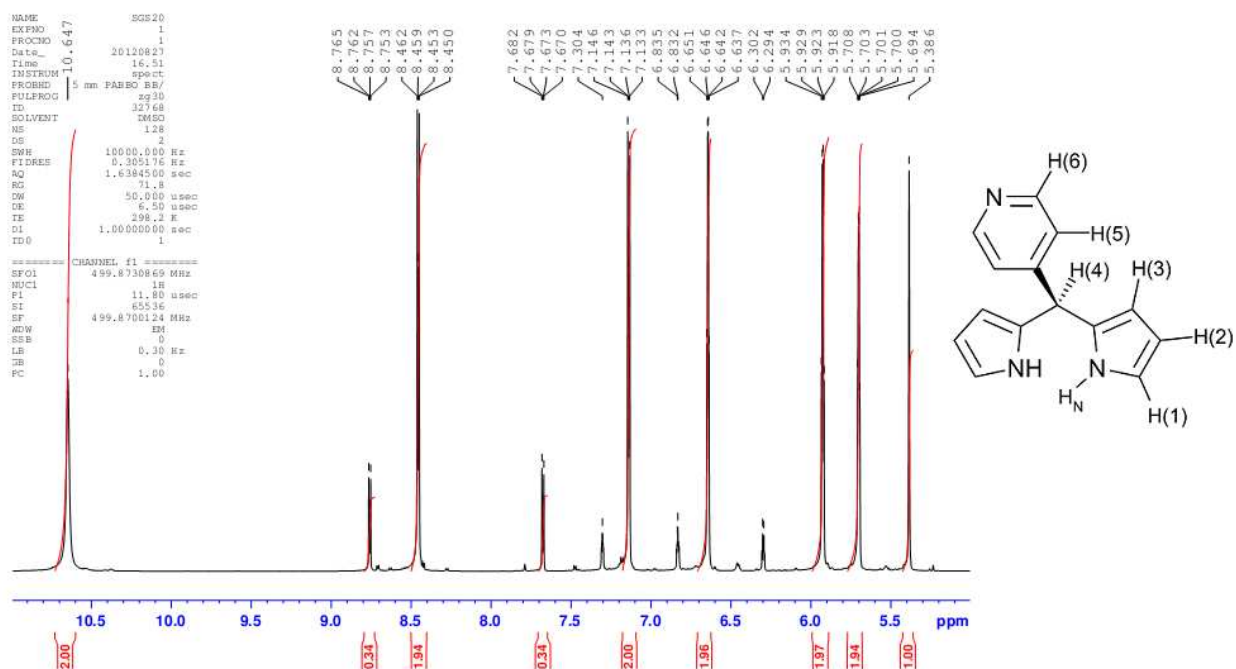


Figura 5.1: Espectro de RMN de ^1H do produto (3)(CDCl_3 ; 500 MHz).

Tabela 5.1: Deslocamentos e integrações obtidos no RMN de ^1H para o produto (3).

Deslocamento (ppm)	Integração (H)	
5,41	1	H_4 (<i>meso</i> -H)
5,72	2	H_2
5,95	2	H_3
6,66	2	H_1
7,16	2	H_5
8,48	2	H_6
10,67	2	H_N

Novamente, a oxidação do intermediário (3) para a obtenção de (4) foi realizada como descrito anteriormente e a extração de acordo com o procedimento modificado. A purificação do (4) envolve uma coluna cromatográfica utilizando-se alumina neutra como fase estacionária e CHCl_3 como fase móvel, secagem do solvente e alguns dias sob vácuo para a retirada de voláteis.

Esperava-se algumas bandas características no espectro de IV para o produto (4), como estiramentos C-H do anel piridínico na região de $820\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ e deformações angulares no mesmo anel entre $775\text{-}709\text{ cm}^{-1}$, sendo que os estiramentos C-H dos anéis pirrólicos são esperados na região de 1400 cm^{-1} ; uma banda de deformação N-H na região de $3350\text{ a }3310\text{ cm}^{-1}$, provavelmente alargada devido à presença de ligações de hidrogênio, e uma banda de deformação angular N-H na região de $1650\text{ a }1580\text{ cm}^{-1}$; bandas de deformação C-C nos anéis entre $1600\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ e $1500\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$. Todas as bandas esperadas estão presentes no espectro obtido (Figura 5.2).

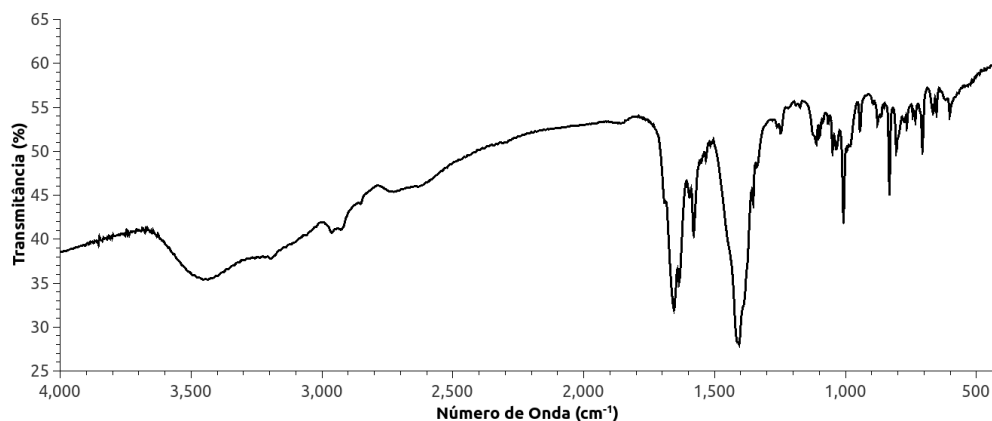


Figura 5.2: Espectro obtido no IV para o ligante (4).

O espectro de RMN de ^1H do produto obtido encontra-se nas Figura 5.3.

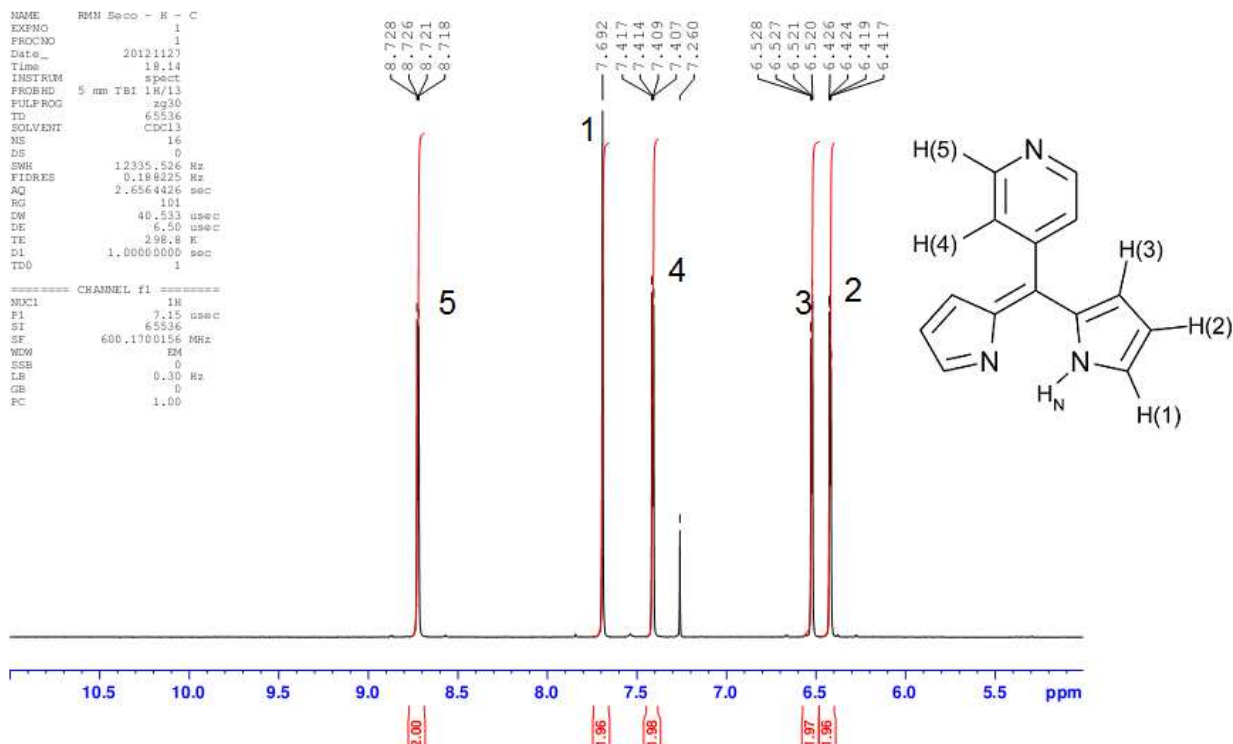


Figura 5.3: Espectro de ^1H RMN do (4)(CDCl_3 ; 600 MHz).

Através das constantes de acoplamento, vemos que os hidrogênios H(2) e H(3)

1 acoplam com uma constante de aproximadamente 4,2 Hz, enquanto que os hidrogênios
2 H(4) e H(5) acoplam com uma constante de aproximadamente 4,38 Hz, um valor
3 abaixo do esperado para acoplamentos do tipo *orto*. Devido à simetria da molécula,
4 esperava-se um total de oito sinais no espectro de RMN de ^{13}C , correspondentes a
5 oito carbonos. Todos os sinais são vistos no espectro obtido.

Tabela 5.2: Deslocamentos e integrações obtidos no espectro de RMN de ^1H para (4).

Deslocamento (ppm)	Integração (H)	
8,7	2	H ₅
7,67	2	H ₁
7,39	2	H ₄
6,5	2	H ₃
6,4	2	H ₂

6 O espectro COSY H-N (Figura 5.4) foi realizado para confirmar as atribuições
7 dos hidrogênios dos anéis pirrólicos e do anel piridínico, e assim como o espectro de
8 ^1H indica que os hidrogênios H(2), H(3) e H(4) são os hidrogênios do anel pirrólico,
9 devido ao espectro apresentar correlação de três diferentes picos com o nitrogênio
10 mais blindado, enquanto que os hidrogênios H(5) e H(6) são os hidrogênios do anel
11 piridínico, pois vemos a correlação dos dois picos restantes com o nitrogênio menos
12 blindado.

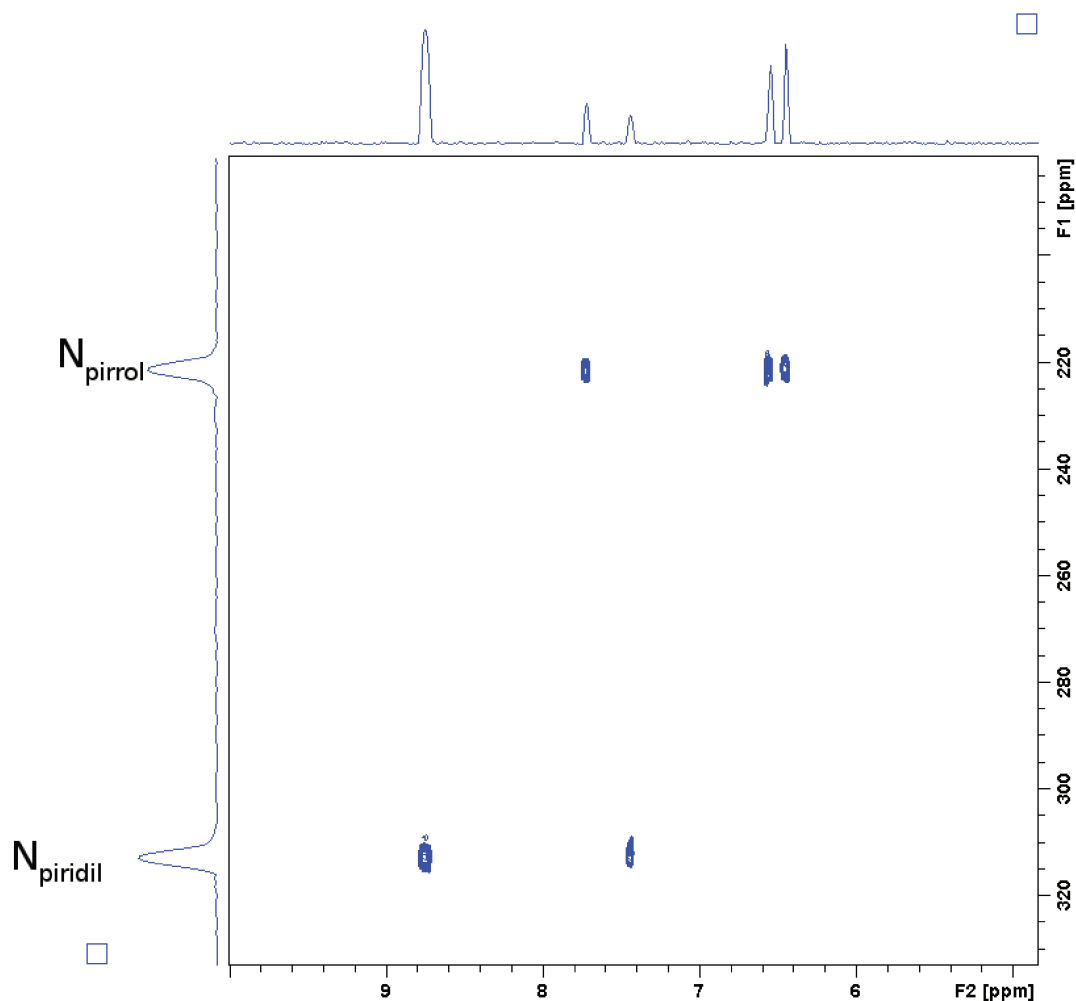


Figura 5.4: Espectro de ^{15}N RMN do ligante (4), correlacionado aos hidrogênios.

1 Novamente, ao compararmos os espectros de RMN obtidos para o (3) e (4) vemos
2 no primeiro a presença de picos referentes ao produto oxidado, como ilustrado na
3 Figura 5.5.

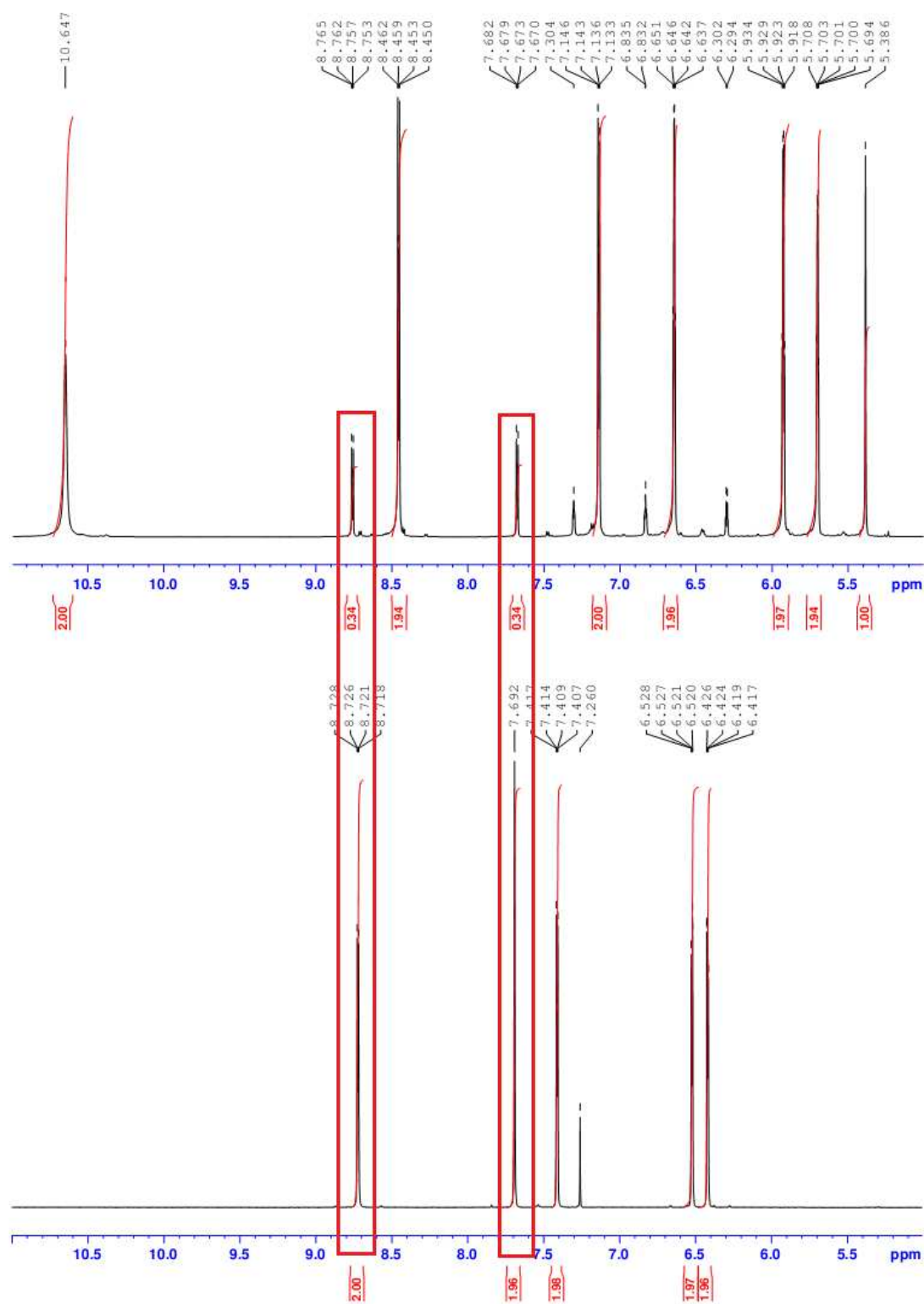


Figura 5.5: Comparação dos espectros de RMN de ^1H de (3) e (4).

Capítulo 6

Bisdipirrometeno

O ligante (6) é inédito na literatura em sua forma livre, e interessante devido aos seus dois sítios de coordenação diametralmente opostos, com uma distância suficiente para, no caso de formação de redes 1D, não haver comunicação entre os centros metálicos.

No espectro de massas, representado na Figura 6.1, pode-se observar a presença de um conjunto de quatro picos distintos, sendo que o ligante (5) possui massa molar igual a 366 g/mol. Pode ser observado no espectro um pico com $m/z^+=367$, que corresponde ao íon molecular $[L + H^+]$ ($L=(5)$) e os picos com $m/z^+=389$ e $m/z^+=405$, correspondentes a $[L + Na^+]$ e $[L + K^+]$ respectivamente. O quarto pico, com $m/z^+=300$ origina-se de uma fragmentação do ligante, sendo referente então ao carbocátion formado pela saída de um dos anéis pirrólicos da molécula. A presença de um pico com $m/z^+=365$ é novamente uma possível evidência da presença do produto oxidado na amostra.

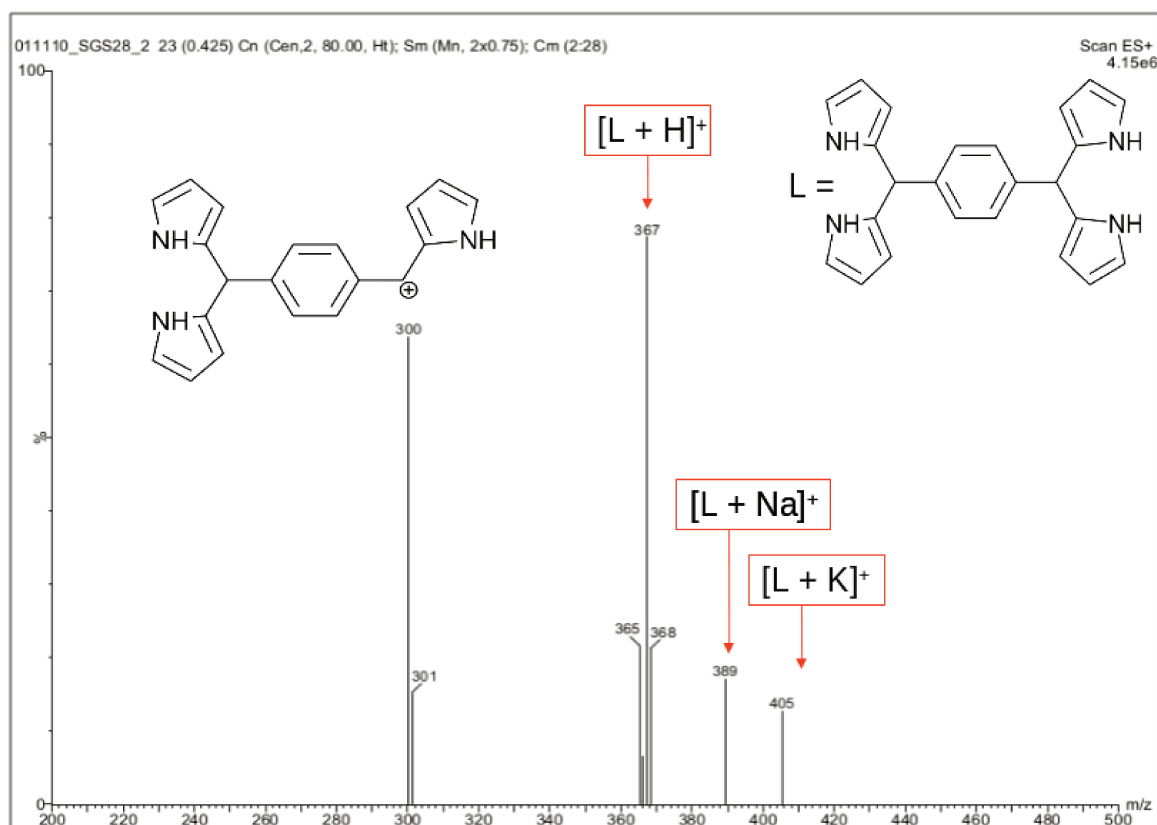


Figura 6.1: Espectro de massas do ligante 1,4-bis(2,2'-dipirrometil)benzeno.

1 O produto (5) foi enviado para análise via RMN de ^1H , e o espectro obtido
2 encontra-se na Figura 6.2. Novamente trata-se de uma molécula simétrica, portanto
3 esperam-se seis picos: um relativo ao hidrogênio da fenila, três referentes aos hi-
4 drogênios do anéis pirrólicos, um referente aos hidrogênios nas posições *meso* e um
5 referente aos hidrogênios ligados aos nitrogênios do pirrol. Todos os picos esperados
6 podem ser identificados no espectro obtido e a estrutura pode então ser confirmada.

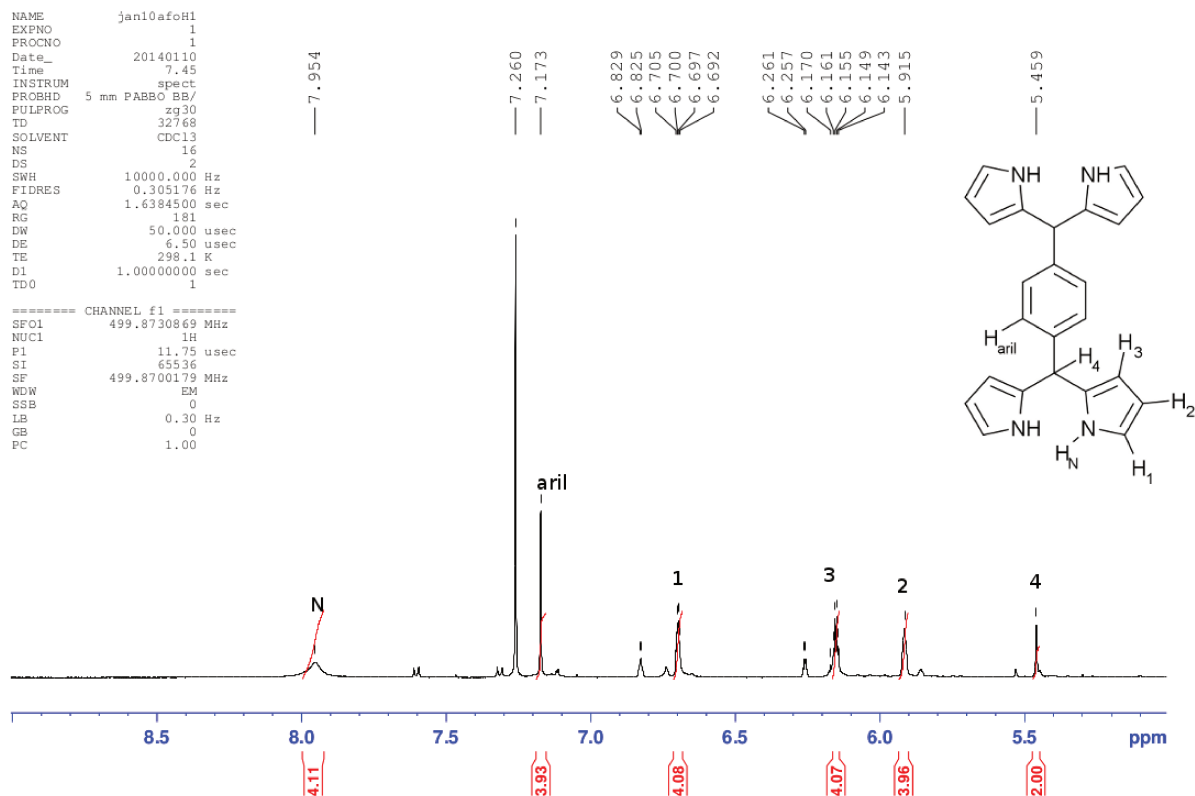


Figura 6.2: Espectro de ^1H RMN do ligante (5)(CDCl_3 ; 500 MHz).

Tabela 6.1: Deslocamentos e integrações obtidos no RMN de ^1H para o produto (5).

5,46	H ₄ (<i>meso</i> -H)
5,91	H ₂
6,15	H ₃
6,70	H ₁
7,17	H _{aril}
7,95	H _N

Pode-se ver pelos espectros de RMN de ^1H a presença de dois picos em δ 6,2

1 e 6,8 ppm, similares com os encontrados na síntese do 5-fenildipirrometano, fato
2 que provavelmente indica a presença de pirrol no produto final. Contudo, como no
3 caso do ligante 5-fenildipirrometano não houve nenhum impedimento de obter-se o
4 produto desejado, seguiu-se para a oxidação para obter-se o produto final de inte-
5 resse. A oxidação para obtenção de (6) foi realizada como anteriormente reportado,
6 bem como o processo de purificação. O ligante (6) indicado na Figura 6.4a pos-
7 suiria massa igual a 362 g/mol. Entretanto, podemos ver a presença de um pico
8 com $m/z^+ = 365,3$ no espectro obtido, uma possível evidência de que obteve-se o
9 1,4-bis(2,2'-dipirrometil)benzeno oxidado em apenas um dos grupos dipirrometano,
10 com uma estrutura mostrada na Figura 6.4b e massa igual a 364 g/mol, sendo que na
11 análise ele estaria protonado.

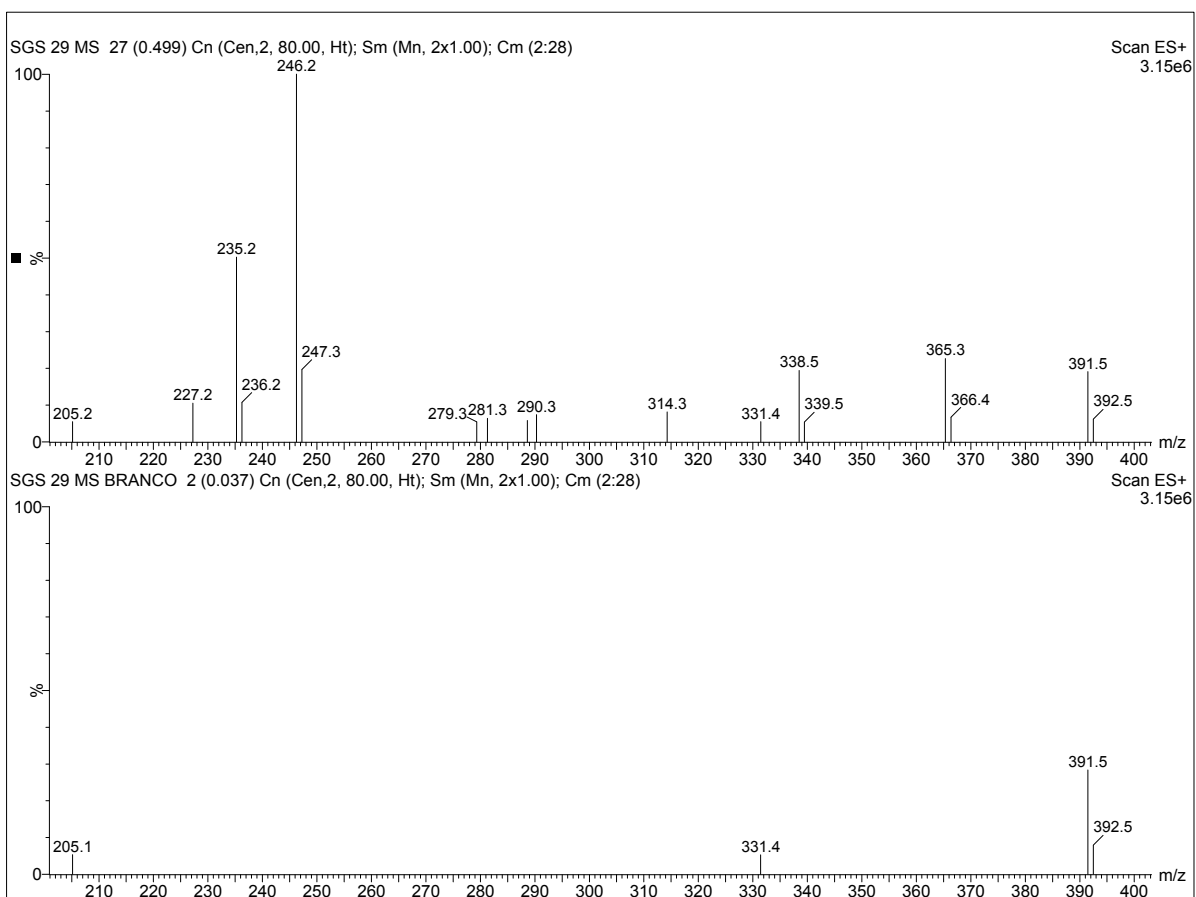
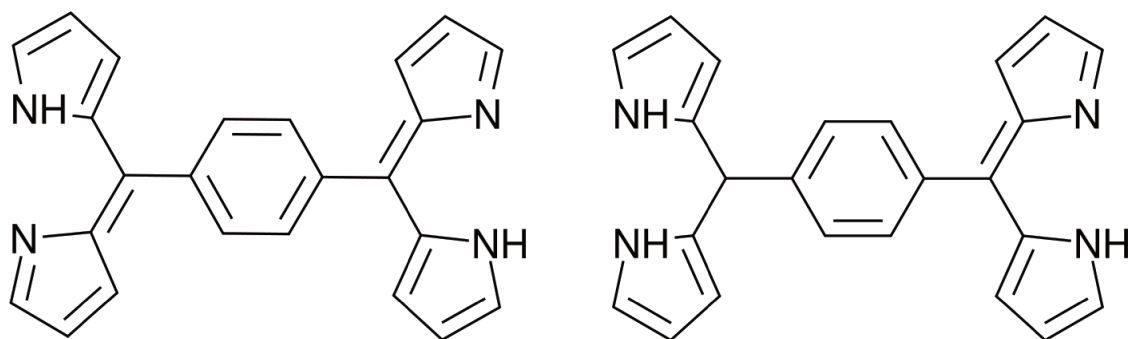


Figura 6.3: Espectro de massas do ligante (6).

1 Devido ao fato do intermediário (5) possuir dois grupos oxidáveis teríamos duas
2 possibilidades: 1) a oxidação ocorrer nos dois grupos; 2) oxidar-se apenas um dos
3 grupos dipirrometano da molécula, e então obter-se apenas um grupo oxidado ou
4 uma mistura. O espectro de massas obtido indicaria que apenas um dos grupos foi
5 oxidado, entretanto este resultado isoladamente não é conclusível pois a oxidação
6 pode ter ocorrido durante a análise, devido às condições utilizadas para a mesma.



(a) Os dois grupos dipirrometanos oxidados.

(b) Apenas um grupo dipirrometano oxidado.

Figura 6.4: Diferenças estruturais entre as estruturas moleculares propostas.

1 O espectro de RMN de ^1H obtido para o produto da oxidação encontra-se na Fi-
2 gura 6.5. Pelo precursor possuir dois grupos oxidáveis e a molécula oxidada ser
3 inédita, temos que considerar as possibilidades onde a oxidação foi efetiva e os dois
4 grupos possíveis foram oxidados (Figura 6.4a), bem como a possibilidade onde ape-
5 nas um dos dois grupos sofre a oxidação (Figura 6.4b). Por tal motivo, poderia-se
6 esperar que o espectro obtido fosse tanto uma das formas puras como uma mistura
7 entre elas. No caso de ser a primeira possibilidade, com os dois grupos oxidados,
8 esperar-se-am 3 sinais referentes aos hidrogênios dos anéis pirrólicos, um sinal refe-
9 rente ao hidrogênio do nitrogênio pirrólico, com o maior deslocamento, e um sinal
10 referente aos hidrogênios da fenila, totalizando então 5 sinais; no caso da segunda
11 possibilidade, esperar-se-am 3 sinais referentes aos hidrogênios dos anéis pirrólicos,
12 2 sinais referentes aos hidrogênios da fenila, ocasionados pela quebra de simetria
13 devido ao hidrogênio em posição meta no grupo não-oxidado, um sinal referente aos
14 hidrogênios dos nitrogênios pirrólicos e um sinal referente ao hidrogênio *meso* do
15 grupo não oxidado, totalizando sete sinais.

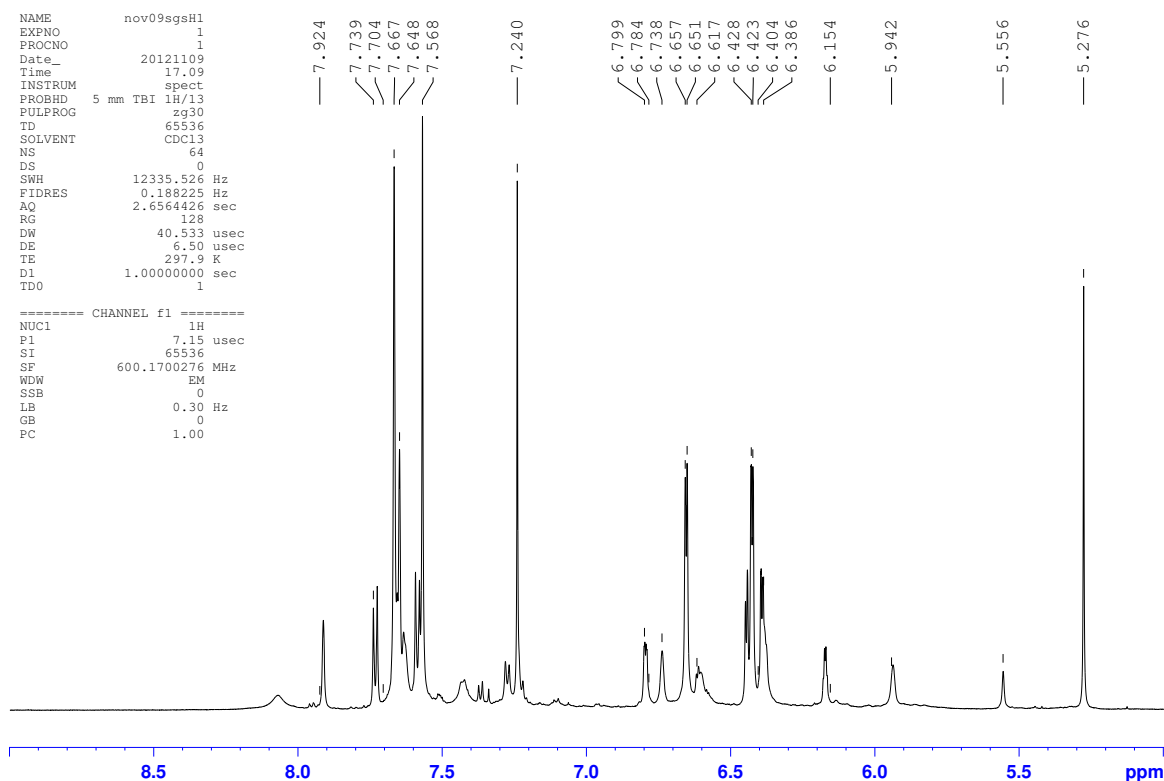


Figura 6.5: Espectro de RMN de ^1H do ligante (6).

Podemos ver a presença de vários picos inesperados no espectro, provavelmente devido a falhas no processo de purificação. Entretanto, a presença de um singlete em $\delta 5,3$ ppm, referente ao hidrogênio em posição *meso*, é um indicativo de que a oxidação não ocorreu como o esperado.

Como a rota de oxidação não foi efetiva, tentou-se alterar o procedimento. Utilizou-se então tanto o ligante quanto o DDQ dissolvidos em tolueno, sendo que o oxidante foi adicionado gota-a-gota à solução do ligante e a reação foi mantida sob refluxo. O progresso da reação foi acompanhado por UV-Vis e ao não se observar alteração nos espectros, a reação foi interrompida. O produto formado pela redução

do DDQ mostrou-se insolúvel em tolueno, portanto a purificação foi efetuada através de uma filtração em alumina básica, e o solvente do filtrado foi seco e analisado por RMN de ^1H (Figura 6.6).

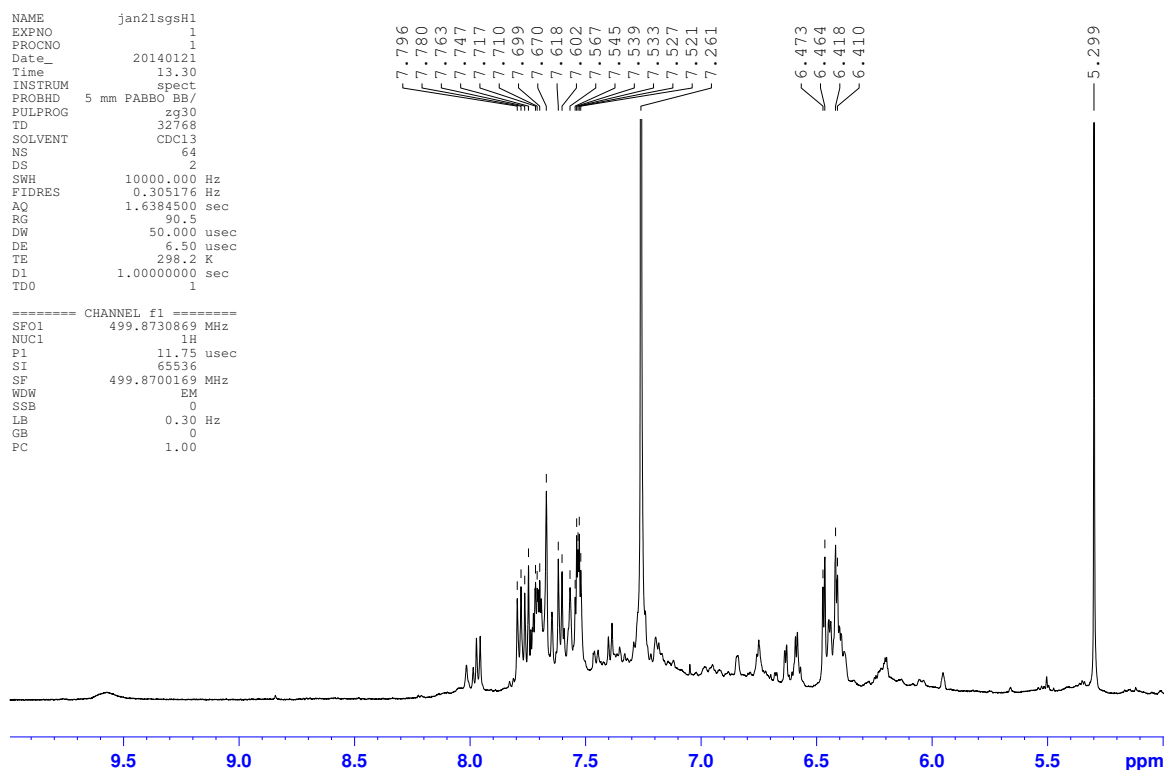


Figura 6.6: Espectro de RMN de ^1H da nova tentativa de síntese do ligante (6).

Entretanto, novamente tem-se a presença de diversos picos não esperados no RMN da amostra, e não foi possível confirmar a presença do produto. Como visto na primeira tentativa de oxidação, há a presença de um singlete em $\sim 5,3$ ppm, região onde pode-se ver o hidrogênio *meso*, indicando novamente que a oxidação deve ter ocorrido parcialmente.

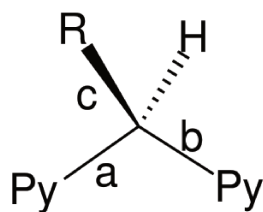
Capítulo 7

Estrutura Eletrônica dos Dipirrometenos

Os cálculos foram realizados visando um estudo da geometria e estrutura eletrônica dos ligantes sintetizados. Não foram encontrados na literatura estudos semelhantes sobre a estrutura eletrônica destes ligantes em sua forma livre, apesar de já existirem estudos parecidos com os ligantes na forma de BODIPYs,^{77–82} principalmente devido à sua capacidade fluorófora, alguns complexos metálicos,^{35,83} em sistemas onde os complexos são ancorados em superfícies²³ e em moléculas estruturalmente semelhantes, como os aza-dipirrometenos^{84–87} (geralmente na forma aza-BODIPYs, também fluoróforos).

7.1 Geometrias

Na Tabela 7.1 tem-se os comprimentos de ligação entre o carbono *meso* e o substituinte R, bem como os dois anéis pirrólicos. Vemos que as distâncias são equivalentes para as três estruturas, indicando que a mudança de R não influencia na estrutura do dipirrometano. Todas as ligações são da ordem de 1,5 Å, comprimento típico de uma ligação C–C simples.



Ligante	a	b	c
(1)	1,526	1,507	1,504
(3)	1,525	1,503	1,506
(5)	1,526	1,504	1,508

Tabela 7.1: Distâncias de ligação (angstroms) obtidas via DFT para os dipirrometenos tendo como origem o carbono *meso*.

De modo a estudar a influência dos substituintes *meso* nos dipirrometenos, tanto nas características estruturais como eletrônicas, modelou-se a estrutura de um dipirrometeno com hidrogênio na posição *meso*. Este dipirrometeno (Hdpm), ilustrado na Figura 7.1, foi obtido apenas no cálculo para efeitos de comparação, não sendo sintetizado no laboratório.

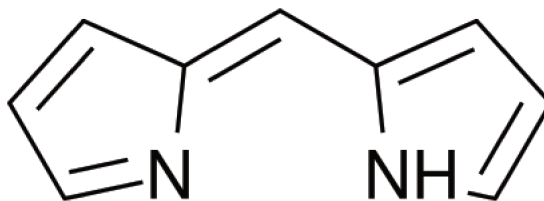
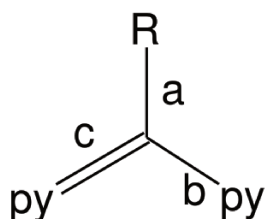


Figura 7.1: Dipirrometeno sem substituintes *meso* (Hdpm).

Na Tabela 7.2 estão organizados os comprimentos de ligação relativos ao carbono *meso* dos substituintes R (onde R=H em Hdpm) e dos anéis pirrólicos. Podemos ver que ao inserirmos um substituinte no carbono *meso* todos os 3 comprimentos são ligeiramente aumentados devido a um fator de repulsão ocasionado pelos substituintes quando comparado ao hidrogênio. Entre os três ligantes sintetizados, os comprimentos de ligação permanecem iguais até a segunda casa decimal, indicando que a mudança dos anéis aromáticos substituintes não influencia nos comprimentos

de ligação do carbono *meso*. Todos os comprimentos são intermediários entre os valores típicos para ligações C–C ($\sim 1,53$ Å) e C=C ($\sim 1,32$ Å), indicando portanto um sistema conjugado. Pode-se ver uma discrepância entre os comprimentos de ligação entre o carbono *meso* e cada um dos anéis pirrólicos, distância essa que esperava-se serem próximas. Tal diferença pode ser devido ao hidrogênio transiente da ligação N–H presente, em um primeiro momento, em apenas um dos anéis pirrólicos, e que pode ser transferido entre os anéis, indicação de um tautomerismo. Uma observação que corrobora esta hipótese é equivalência química presente nos espectros de RMN de ^1H entre os hidrogênios dos anéis pirrólicos nos ligantes (2) e (4) (Figuras 4.3 e 5.3).



Ligante	a	b	c
Hdpm	1,087	1,415	1,372
(2)	1,482	1,429	1,386
(4)	1,483	1,428	1,384
(6)	1,481	1,429	1,386

Tabela 7.2: Comprimentos de ligação (angstroms) obtidos via DFT para os dipirrometenos tendo como origem o carbono *meso*.

Na Tabela 7.3 temos alguns ângulos de interesse, e pode-se ver que para os ligantes (2) e (6), tanto o diedro entre o plano de um dos pirróis e a fenila, como o diedro entre os planos dos dois pirróis, são bem próximos, enquanto que para o ligante (4), que possui um piridil como substituinte, tem-se uma variação de $\sim 2^\circ$ para ambas as medidas.

Tabela 7.3: Medidas de ângulos nas estruturas dos dipirrometenos.

Ligantes	Ângulos Diedro (°)	
	Pirrol/Substituente	Pirrol/Pirrol
(2)	55,1	4,9
(4)	57,2	3,6
(6)	55,4	4,9

Todos os dados de geometria importantes, como as distâncias internucleares nos anéis pirrólicos, e as estruturas otimizadas de cada um dos ligantes podem ser consultados no Apêndice A.

7.2 Orbitais Moleculares

Os orbitais moleculares para os dipirrometenos, principalmente do sistema π , devido à natureza conjugada do sistema, podem ser previstos utilizando-se conceitos de simetria e teoria de grupo. Visto que o pirrol (Figura 7.2) é a unidade básica formadora de um dipirrometeno, é natural fazer primeiramente a abordagem deste. Utilizando simetria, sabe-se que o pirrol é um sistema C_{2v} , e para se trabalhar com simetria ele deve estar orientado sobre os eixos, como mostrado na Figura 7.2.



Figura 7.2: Estrutura do pirrol indicada sobre os eixos (esquerda) e com os átomos numerados e a indicação do plano de simetria σ_{xz} (direita).

1 Como o interesse é avaliar o sistema π , pode-se utilizar apenas os orbitais p_x do
 2 nitrogênio e dos carbonos, totalizando cinco átomos. Devido ao plano de simetria
 3 σ_{xz} , apenas três átomos podem ser considerados na análise. Os orbitais serão chama-
 4 dos de x_1 , x_2 e x_3 , representando os orbitais p_x dos átomos de nitrogênio, carbono α
 5 e carbono β respectivamente, como simplificação. A simetria dos orbitais é definida
 6 pelo subgrupo rotacional, portanto para o grupo C_{2v} , utilizar-se-á o grupo rotacional
 7 C_2 . Ao aplicarmos a operação de simetria C_2 , alinhada ao eixo z , os átomos nume-
 8 rados 2 e 3 se “transformam” nos átomos 5 e 4, respectivamente. O mesmo ocorre
 9 com os orbitais p_x , com inversão de fase, como indicado na Tabela 7.5. Aos resulta-
 10 dos após a aplicação dos elementos de simetria, aplica-se o operador de projeção das
 11 representações A e B para cada um dos três orbitais. As funções resultantes estão
 12 indicadas na Tabela 7.5.

Tabela 7.4: Tabela de caracteres para o grupo C_2 .

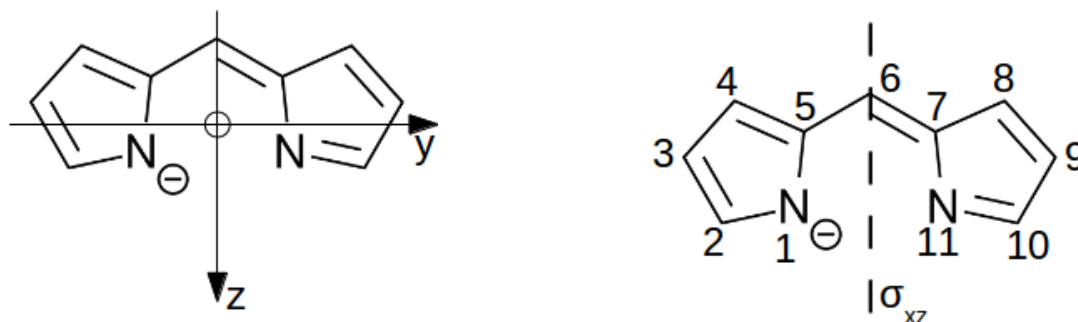
C_2	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

Tabela 7.5: Tabela resultante dos orbitais p_x após a aplicação das operações de simetria do grupo C_2 .

	E	C_2	$\hat{P}_{(x_i)}^A$	$\hat{P}_{(x_i)}^B$
x_1	x_1	$-x_1$		$2x_1 (\phi_3)$
x_2	x_2	$-x_5$	$x_2 - x_5 (\phi_1)$	$x_2 + x_5 (\phi_4)$
x_3	x_3	$-x_4$	$x_3 - x_4 (\phi_2)$	$x_3 + x_4 (\phi_5)$

No total, obtem-se cinco combinações lineares sendo duas de simetria A_2 (ϕ_1 e ϕ_2) e três de simetria B_1 (ϕ_3 , ϕ_4 e ϕ_5). Ao combinar de modo construtivo e destrutivo as funções ϕ obtidas, de mesma simetria, obtém-se 5 combinações lineares de orbitais atômicos (CLOA) (dois com simetria A_2 e três com simetria B_1) representantes do sistema π do pirrol, que deve incluir o HOMO e o LUMO da molécula.

Pode-se fazer o mesmo tratamento para o dipirrometeno (Hdpm), considerando o ânion da molécula que possui também uma simetria C_{2v} (Figura 7.3). Como o interesse é centrado no sistema π e o hidrogênio não participa desta combinação, o resultado final deve ser similar ao esperado para o dipirrometeno neutro.

**Figura 7.3:** Estrutura do dpm^- indicada sobre os eixos (esquerda) e com os átomos numerados e a indicação do plano de simetria σ_{xz} (direita).

Devido ao plano de simetria, pode-se considerar apenas cinco dos átomos de carbono e um átomo de nitrogênio na análise, totalizando seis átomos. Os orbitais p_x

Tabela 7.6: Tabela resultante dos orbitais p_x após a aplicação das operações de simetria do grupo C_2 .

	E	C_2	$\hat{P}_{(x_i)}^A$	$\hat{P}_{(x_i)}^B$
x_1	x_1	$-x_{11}$	$x_1 - x_{11} (\phi_1)$	$x_1 + x_{11} (\phi_6)$
x_2	x_2	$-x_{10}$	$x_2 - x_{10} (\phi_2)$	$x_2 + x_{10} (\phi_7)$
x_3	x_3	$-x_9$	$x_3 - x_9 (\phi_3)$	$x_3 + x_9 (\phi_8)$
x_4	x_4	$-x_8$	$x_4 - x_8 (\phi_4)$	$x_4 + x_8 (\phi_9)$
x_5	x_5	$-x_7$	$x_5 - x_7 (\phi_5)$	$x_5 + x_7 (\phi_{10})$
x_6	x_6	$-x_6$		$2x_6 (\phi_{11})$

serão nomeados x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 e x_6 , correspondendo à numeração da Figura 7.3. Ao aplicarmos a operação de simetria C_2 , alinhada ao eixo z, novamente os átomos se “transformam” nos átomos do lado oposto ao plano, com inversão de fase dos respectivos orbitais p_x , de forma semelhante ao visto para o pirrol. A tabela de caracteres para o grupo C_2 utilizada está representada na Tabela 7.4. As funções resultantes após a aplicação dos elementos de simetria e a aplicação do operador de projeção das representações A e B para cada um dos três orbitais estão indicadas na Tabela 7.6.

Destas combinações, tem-se cinco de simetria A_2 ($\phi_1 - \phi_5$) e seis de simetria B_1 ($\phi_6 - \phi_{11}$). Após uma nova combinação entre funções de mesma simetria, obtém-se um total de onze combinações lineares de orbitais atômicos (5 com simetria A_2 e 6 com simetria B_1) representantes do sistema π do dipirrometeno, que devem também conter o HOMO e o LUMO da molécula.

Os orbitais de Kohn-Sham de fronteira (HOMO e LUMO) para o pirrol e o Hdpm (dipirrometeno sem substituições) estão ilustradas nas Figuras 7.4 e 7.5. Vemos que a representação para o HOMO nas duas estruturas é similar, e o LUMO varia devido à presença do carbono *meso* no Hdpm, conectando os dois pirróis.

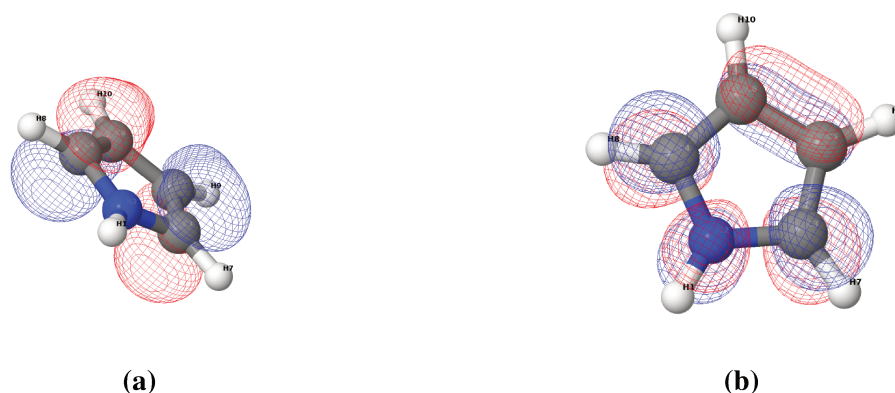


Figura 7.4: Orbitais de fronteira do pirrol: (a) Orbital HOMO; (b) Orbital LUMO.

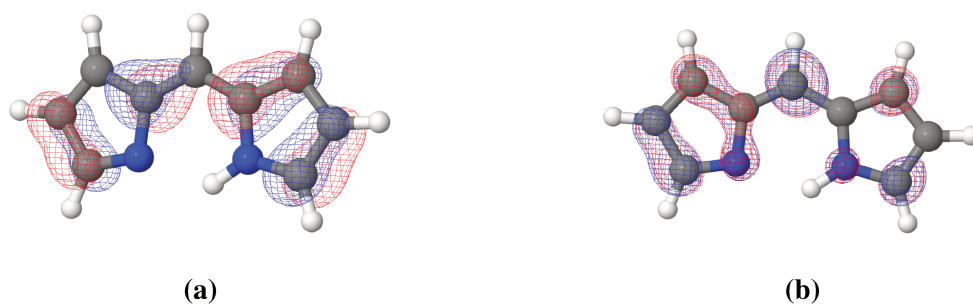


Figura 7.5: Orbitais de fronteira do dipirrometeno sem substituições *meso*: (a) Orbital HOMO; (b) Orbital LUMO.

Através da Figura 7.4a, pode-se ver que o orbital está localizado sobre os carbonos α e β do pirrol, sendo que pelo cálculo a contribuição dos orbitais do carbono α para a formação desse orbital é maior, explicando assim a razão desta posição ser mais reativa do que a posição β frente a um ataque eletrofílico.

As representações dos orbitais de Kohn-Sham de fronteira (HOMO e LUMO) para todos os ligantes são mostradas nas Figuras 7.6 – 7.11. Alguns padrões podem ser observados: tanto nos dipirrometanos como nos dipirrometenos, o HOMO está localizado majoritariamente sobre o pirrol, e a contribuição exata pode ser vista na Tabela 7.7. Nos dipirrometanos, o HOMO está bem definido sobre os pirróis enquanto que o LUMO está bem definido sobre os substituintes *meso*; nos dipir-

rometenos, entretanto, vemos uma contribuição do carbono *meso* tanto no HOMO
como no LUMO, indicando uma deslocalização de carga, que pode ser atribuída a
um sistema conjugado.

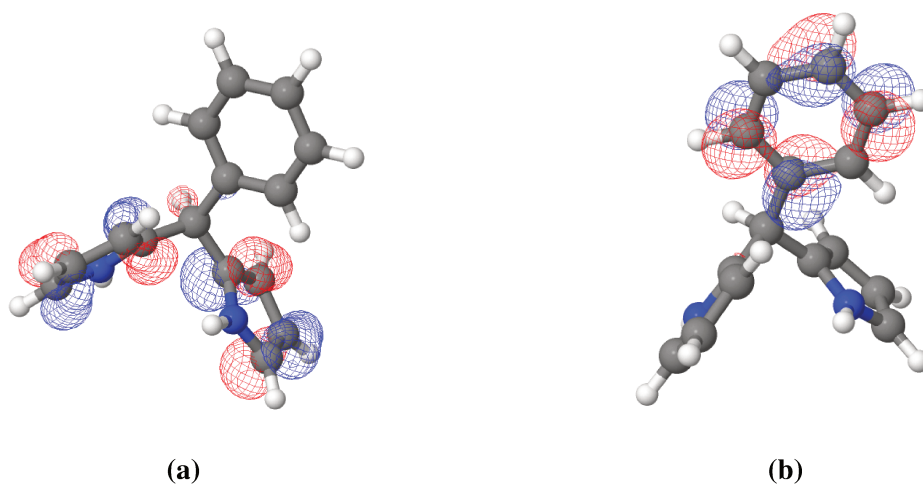


Figura 7.6: Orbitais de fronteira para o 5-fenildipirrometano (1): (a) Orbital HOMO; (b) Orbital LUMO.

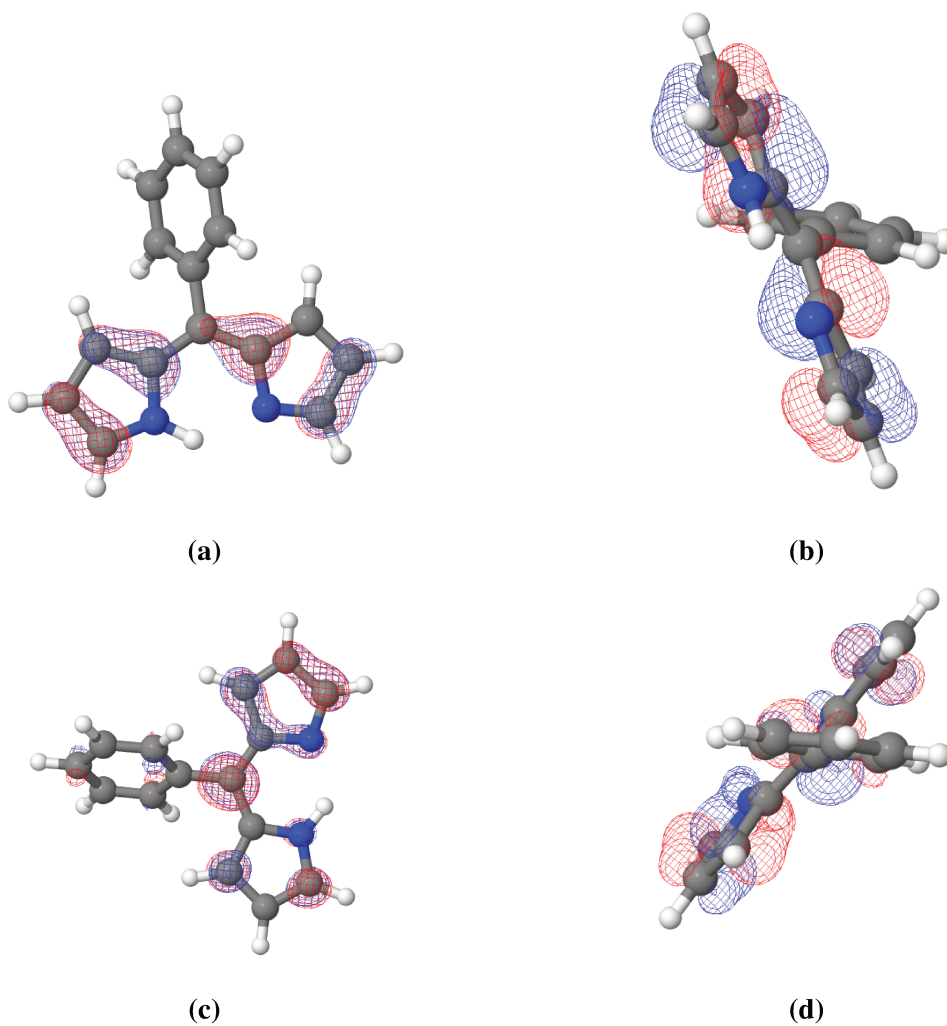


Figura 7.7: Orbitais de fronteira do 5-fenildipirrometeno (2) em diversas posições de modo a facilitar a identificação do sistema π : (a) Orbital HOMO – Vista frontal; (b) Orbital HOMO – Vista lateral; (c) Orbital LUMO – Vista frontal; (d) Orbital LUMO – Vista lateral.

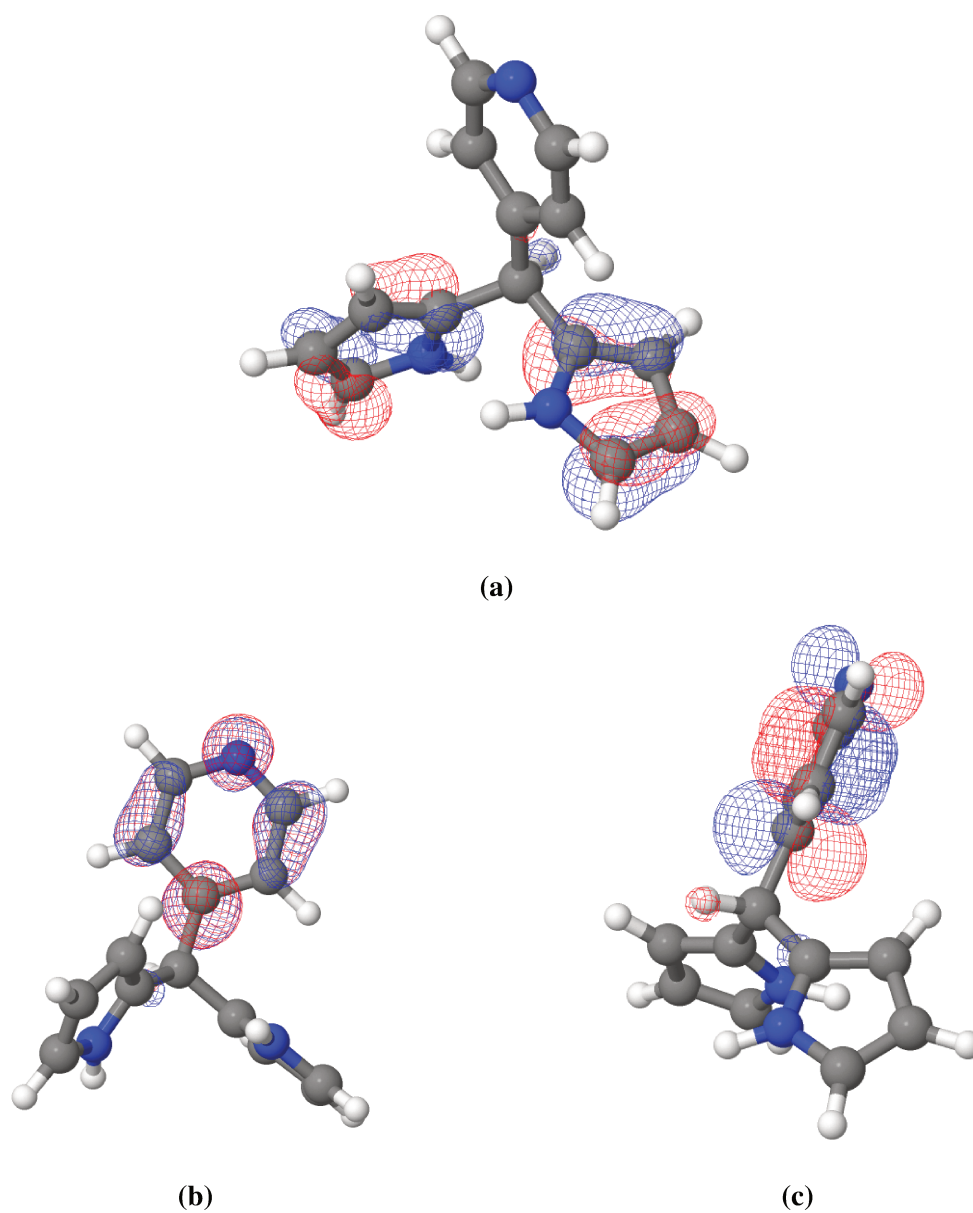


Figura 7.8: Orbitais de fronteira do 5-(4-piridil)dipirrometano (3) em diversas posições de modo a facilitar a identificação do sistema π : (a) Orbital HOMO; (b) Orbital LUMO – Vista frontal; (c) Orbital LUMO – Vista lateral.

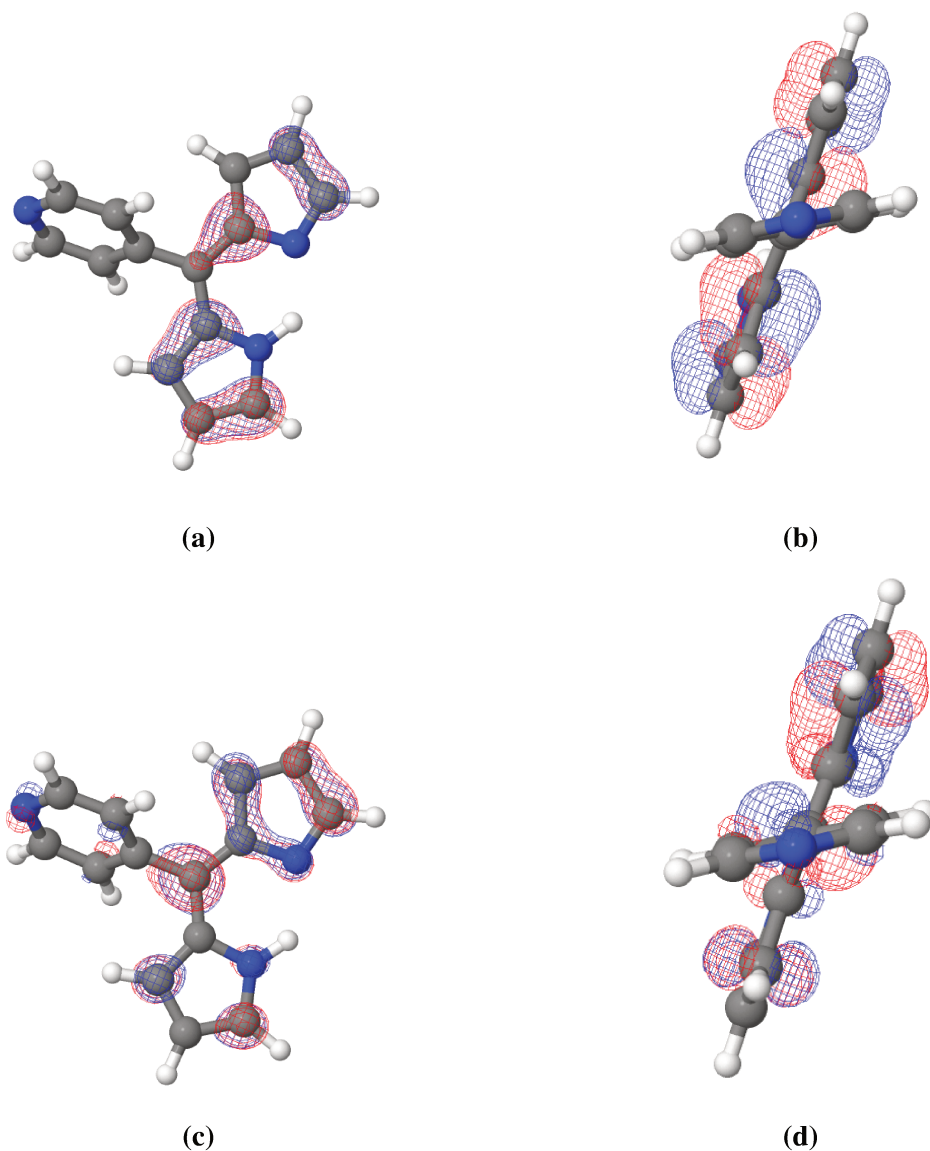


Figura 7.9: Orbitais de fronteira do 5-(4-piridil)dipirrometeno (4) em diversas posições de modo a facilitar a identificação do sistema π : (a) Orbital HOMO – Vista frontal; (b) Orbital HOMO – Vista lateral; (c) Orbital LUMO – Vista frontal; (d) Orbital LUMO – Vista lateral.

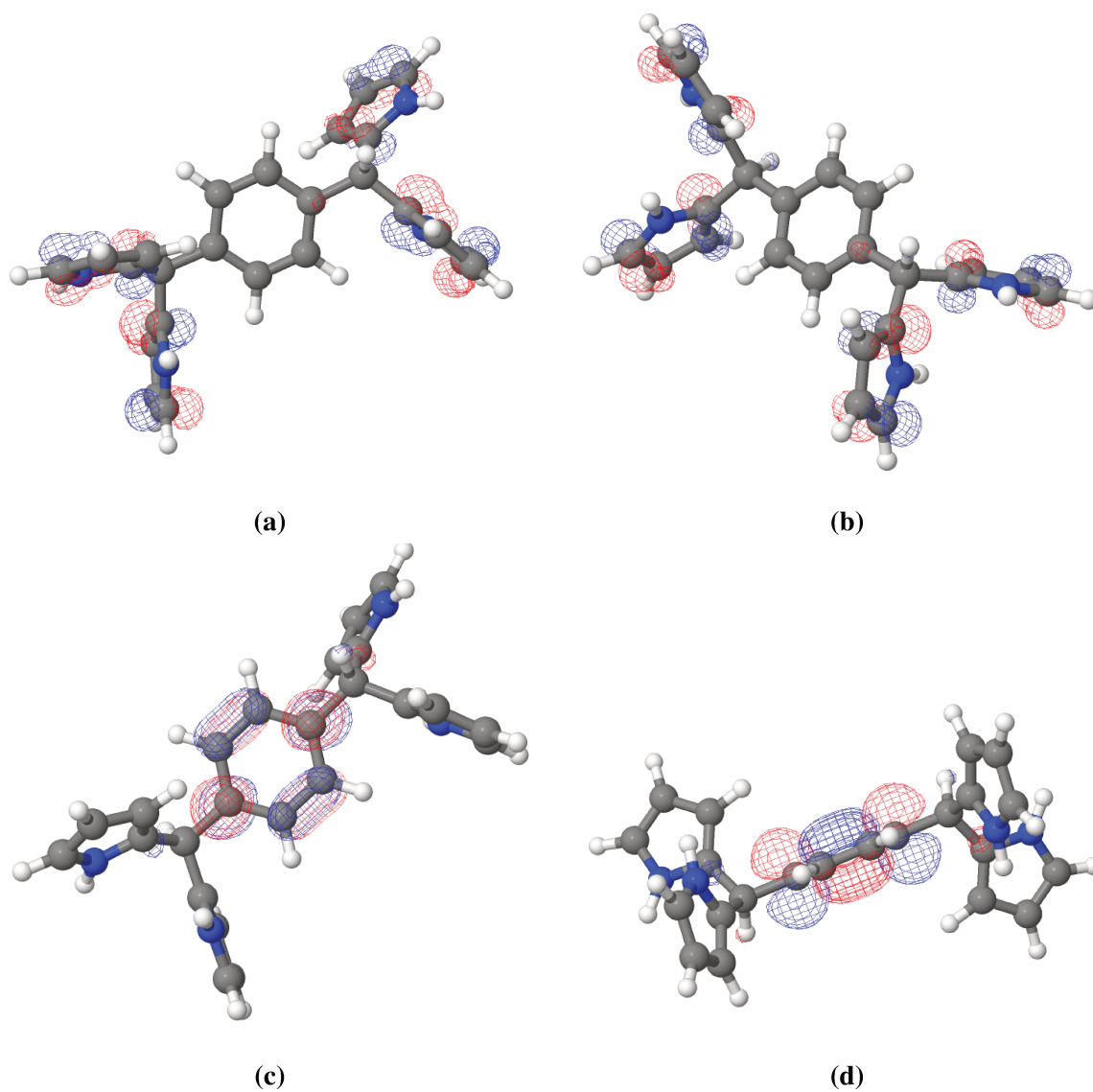


Figura 7.10: Orbitais de fronteira do 1,4-bis(2,2'-dipirrometil)benzeno (5) em diversas posições de modo a facilitar a identificação do sistema π : (a) Orbital HOMO – Vista frontal; (b) Orbital HOMO – Vista lateral; (c) Orbital LUMO – Vista frontal; (d) Orbital LUMO – Vista lateral.

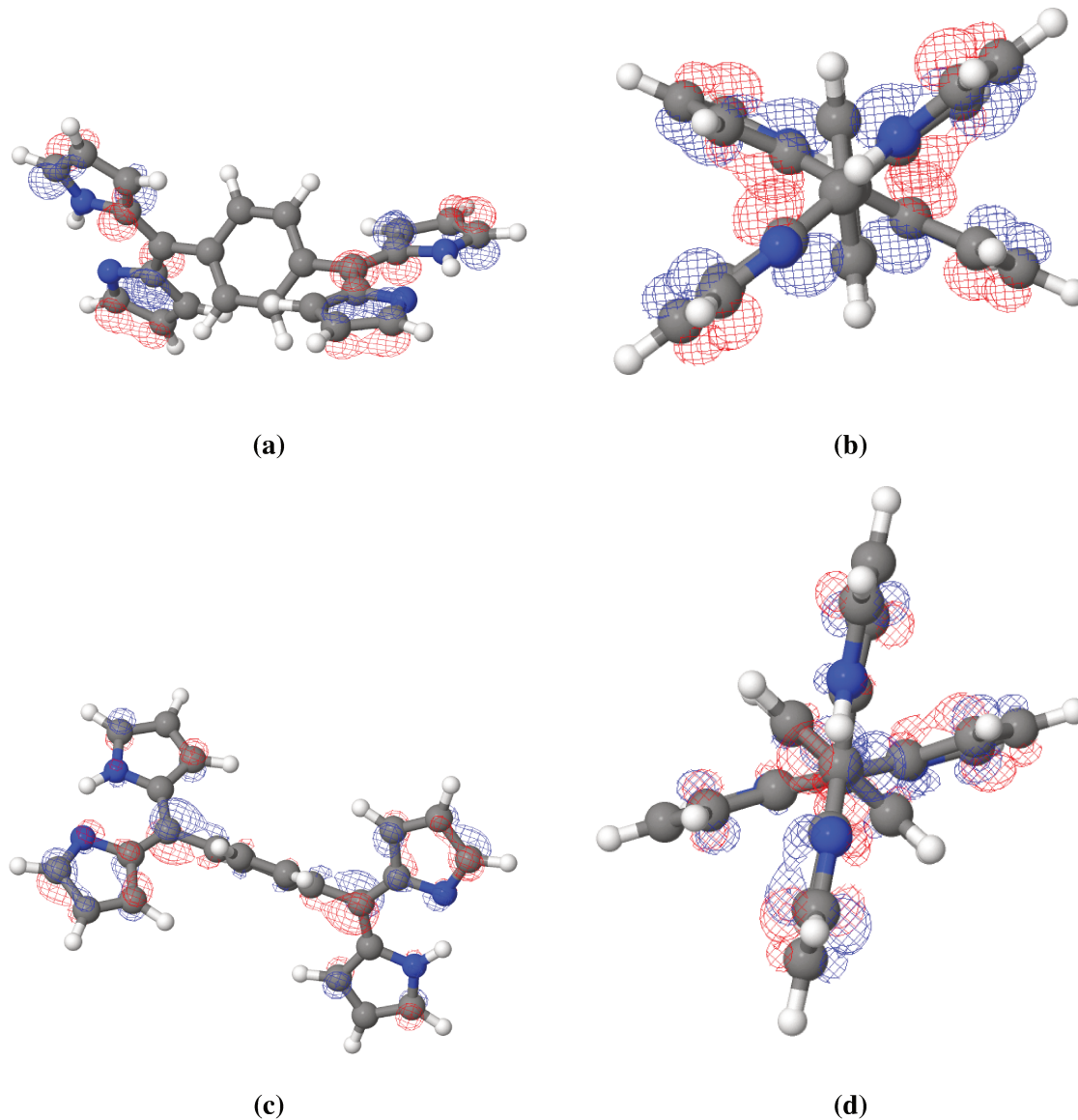


Figura 7.11: Orbitais de fronteira do bisdipirrometeno (6) em diversas posições de modo a facilitar a identificação do sistema π : (a) Orbital HOMO – Vista frontal; (b) Orbital HOMO – Vista lateral; (c) Orbital LUMO – Vista frontal; (d) Orbital LUMO – Vista lateral.

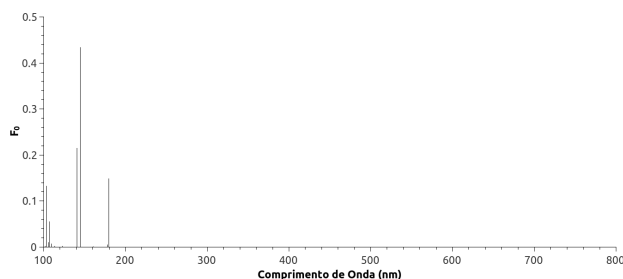
Tabela 7.7: Contribuição de cada unidade formadora da estrutura para os orbitais de fronteira dos dipirrometenos (%).

	Orbital Molecular	Anéis Pirrólicos	Carbono <i>meso</i>	Substituente R
(2)	LUMO + 1	6,6	2,3	91,1
	LUMO	61,6	25,4	13,1
	HOMO	92,8	2,3	4,9
	HOMO - 1	97,8	0,1	2,1
(4)	LUMO + 1	16,7	2,1	81,21
	LUMO	60,9	24,3	14,7
	HOMO	93,5	2,1	4,3
	HOMO - 1	97,5	0,1	2,4
(6)	LUMO + 1	65,0	28,2	6,8
	LUMO	60,0	22,4	17,6
	HOMO	93,3	2,4	4,4
		92,2	2,2	5,6
	HOMO - 1	97,3	0,0	2,3
		98,5	0,1	1,5

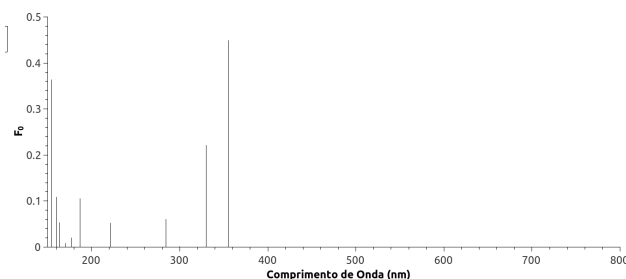
7.3 UV-Vis e TD-DFT

Na Figura 7.12 estão ilustrados os espectros eletrônicos obtidos por TD-DFT para o pirrol e o Hdpm. Pode-se ver um deslocamento para o vermelho quando passamos do pirrol livre para o dipirrometeno, indicando que neste último a transição que origina o máximo de absorção é menos energética. Através das atribuições das transições (Apêndice A), a transição menos energética em ambos é HOMO $\rightarrow$ LUMO de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$; logo, a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO do pirrol, cujo máximo de absorção está em uma região mais energética, deve ser

1 maior que a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO do Hdpm, cujo máximo
2 de absorção está em regiões menos energéticas. Tal fato é confirmado pelas energias
3 atribuídas a cada orbital pelo cálculo: uma diferença de energia de 3,68 eV para os
4 orbitais de fronteira do Hdpm, enquanto que para o pirrol esta diferença é de 7,38
5 eV.



(a) UV-Vis teórico para o pirrol.



(b) UV-Vis teórico para o Hdpm.

Figura 7.12: Espectros eletrônicos teóricos obtidos para o pirrol e o Hdpm.

6 Na Figura 7.13 estão representados os espectros no UV-Vis teórico e experimen-
7 tal dos dipirrometanos e dipirrometenos, localizados lado a lado para facilitar uma
8 comparação.

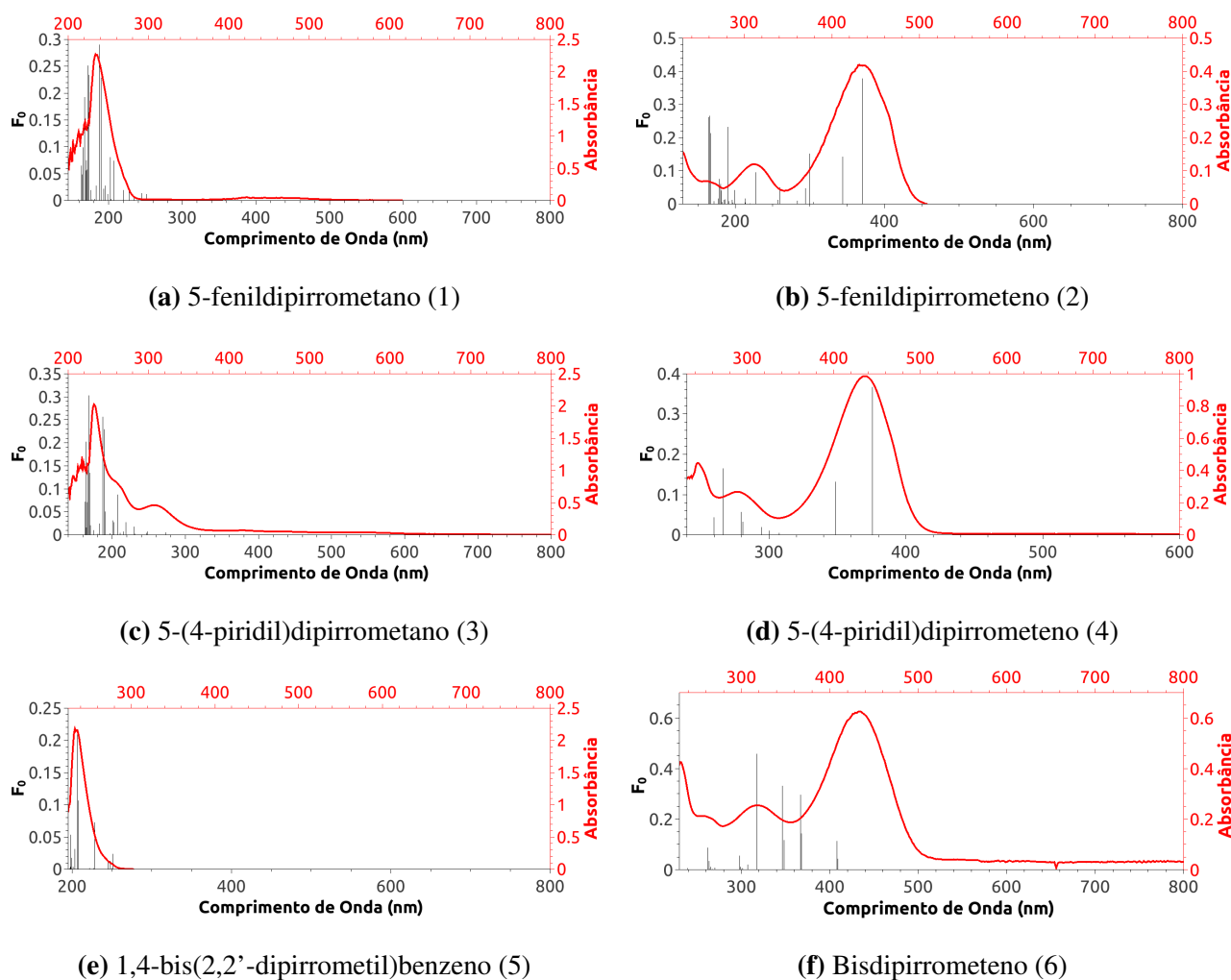


Figura 7.13: Comparação entre os espectros eletrônicos experimental e teórico.

Assim como ocorre entre o pirrol e o Hdpm, entre os dipirrometanos e dipirrometenos vê-se um deslocamento do máximo de absorção correspondente às transições principalmente HOMO $\rightarrow$ LUMO de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$. Nos dipirrometanos tais transições são de orbitais do pirrol para orbitais do substituinte *meso*, enquanto que nos dipirrometenos observam-se transições entre orbitais tipicamente pirrólicos (as atribuições completas podem ser vistas no Apêndice A).

A Tabela 7.8 reúne os dados de energia obtidos pela atribuição do TD-DFT para

Tabela 7.8: Estados encontrados para as transições mais intensas, e respectivas energias dos ligantes Hdpm, (2), (4) e (6).

	Hdpm		(2)		(4)	
	eV	nm	eV	nm	eV	nm
B ₂	3,49	354,9	3,34	370,6	3,30	375,7
B ₂ ⁽¹⁾	3,76	329,9	3,60	344,3	3,56	348,6
B ₁			4,14	299,4	4,65	266,3
A ₁	6,63	186,9	6,53	189,9	6,57	188,7
A ₁ ⁽¹⁾	7,75	159,9	7,40	167,5	7,56	163,9
χ ^a	8,05	154,0	7,47	166,0		

^aPara o Hdpm foi encontrado um estado A₂, enquanto que para o ligante (2) encontrou-se um estado B₂. Não foi possível identificar a quinta transição mais intensa para o ligante (6) pois o número de estados calculados foi insuficiente para este ligante.

as transições mais intensas, ou seja, transições que possuem o maior valor para a força do oscilador, nos dipirrometenos.

A diferença de energia entre os dois primeiros estados B₂ é de ~0,25 eV e observa-se nos espectros experimentais um alargamento das bandas em menor energia, tornando-as assimétricas. Conclui-se, então, que a banda vista nos espectros experimentais não é composta de uma única transição, mas por dois estados que acabam por coalescer e provocar o alargamento, pois apesar da diferença em energia dos estados ser considerável, ela não é suficiente para provocar uma separação entre as bandas que compõem o máximo de absorção. As energias dos estados B₂, B₂⁽¹⁾, A₁ e A₁⁽¹⁾ são muito similares para os ligantes (2) e (4), e possuem variações de energia constantes quando comparados com os mesmos estados do Hdpm. Logo, esse padrão de diferença de energia dos estados do Hdpm para os estados dos ligantes (2) e (4) pode ser devido à presença do substituinte meso nos dois últimos, indicando que a natureza e a origem destas quatro transições é a mesma, independentemente

Tabela 7.9: Atribuição de simetria aos orbitais de fronteira envolvidos nas principais transições eletrônicas dos dipirrometenos.

LUMO + 1 (Hdpm) / LUMO + 3 ((2) e (4)) (φ_4)	a_2
LUMO (φ_3)	b_1
HOMO (φ_2)	a_2
HOMO - 1 (φ_1)	a_2

do substituinte presente. Esta suposição é fortalecida pelas atribuições dos três primeiros estados fornecidas no Apêndice A. Para os três ligantes, as origens destas transições são as mesmas: no estado identificado como B_2 , são transições HOMO $\rightarrow$ LUMO, e no estado $B_2^{(1)}$ têm-se transições (HOMO-1) $\rightarrow$ LUMO; Para o estado A_1 e, no caso do Hdpm, são transições HOMO $\rightarrow$ (LUMO + 1), enquanto que para os ligantes (2) e (4) são transições do HOMO para o primeiro orbital π acima do LUMO com maior contribuição dos pirróis, que seria o LUMO + 3 em ambos os casos (sendo este o orbital similar ao LUMO do Hdpm; variação devido ao substituinte meso). Em todos os três ligantes as simetrias dos orbitais de fronteira são as mesmas, como identificado na Tabela 7.9, fortalecendo o fato de que o sistema dipirrometeno é equivalente, não importando o substituinte na posição *meso*.

O estado identificado como B_1 na Tabela 7.8, presente apenas nos ligantes *meso*-substituídos (2) e (4), é atribuído à transição pirrol $\rightarrow$ fenila para o ligante (2) e à transição piridil $\rightarrow$ pirrol para o ligante (4). Tal estado mostra ser, portanto, uma característica eletrônica da presença de substituintes *meso* nos ligantes.

Portanto, com apenas quatro orbitais moleculares π , consegue-se atribuir as principais e características bandas de sistemas dipirrometenos presentes no espectro eletrônico de qualquer um dos ligantes sintetizados. Considerando as combinações encontradas na Seção 7.2 para o Hdpm, e sabendo que a similaridade entre este

1 ligante é grande com aqueles *meso*-substituídos, pode-se propor um modelo para
2 a atribuição dos máximos de absorção nos espectros eletrônicos dessas moléculas,
3 como visto na Figura 7.14, de modo similar ao realizado por Gouterman⁸⁸ para as
4 porfirinas.

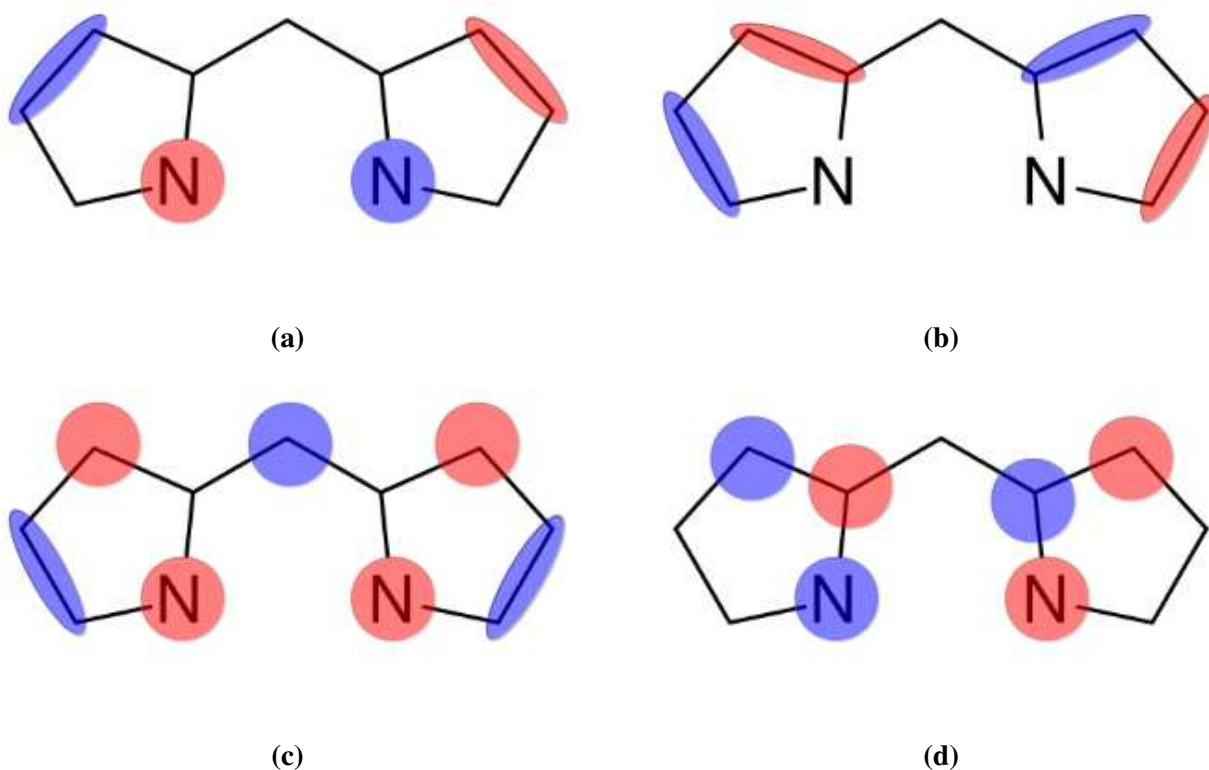


Figura 7.14: Orbitais π de fronteira do sistema dipirrometeno, em sua visão frontal, para a análise e atribuição dos espectros eletrônicos dos mesmos: (a) Orbital φ_1 (HOMO -1) – a_2 ; (b) Orbital φ_2 (HOMO) – a_2 ; (c) Orbital φ_3 (LUMO) – b_1 ; (d) Orbital φ_4 (LUMO + 1) – a_2 .

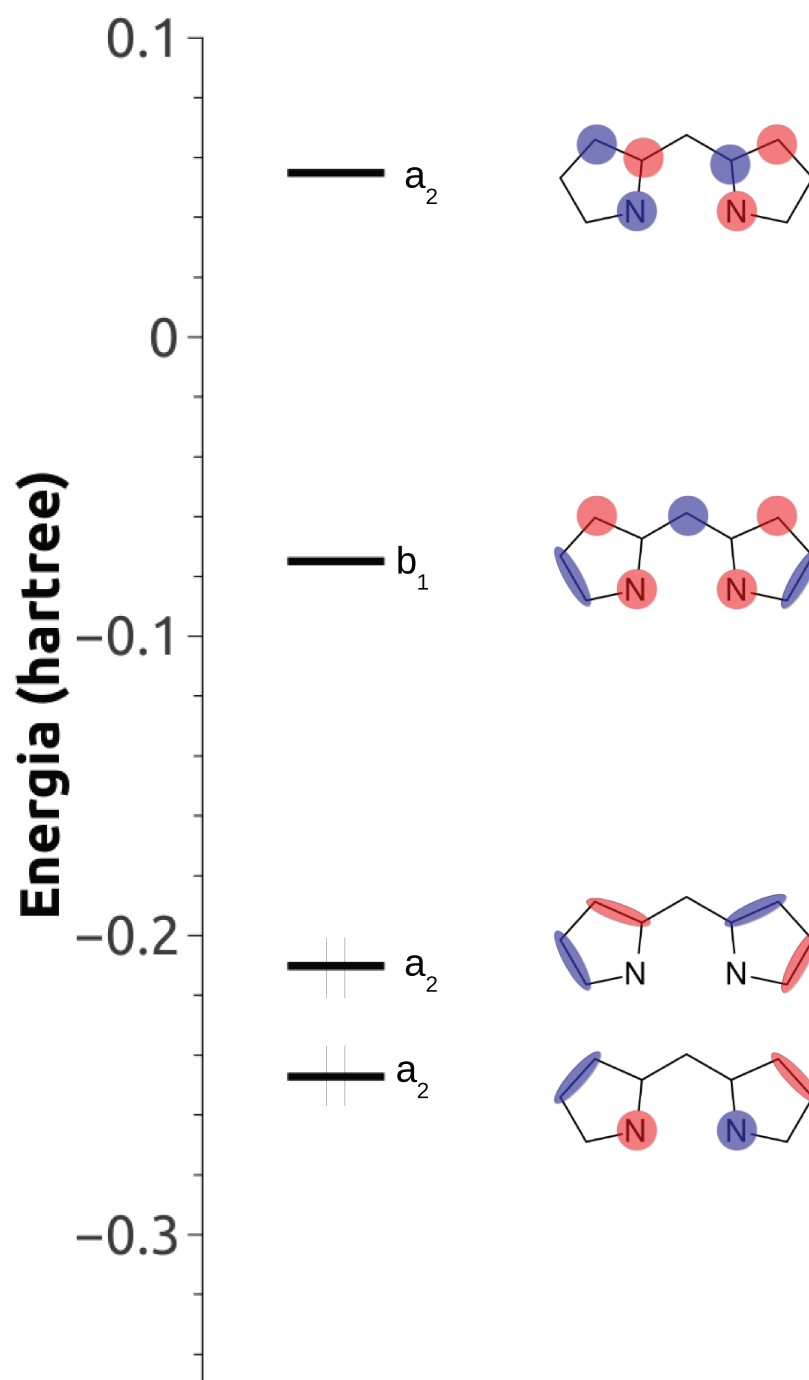


Figura 7.15: Representação gráfica das energias dos orbitais de fronteira para o ligante Hdpm, acompanhada da representação dos orbitais do modelo proposto.

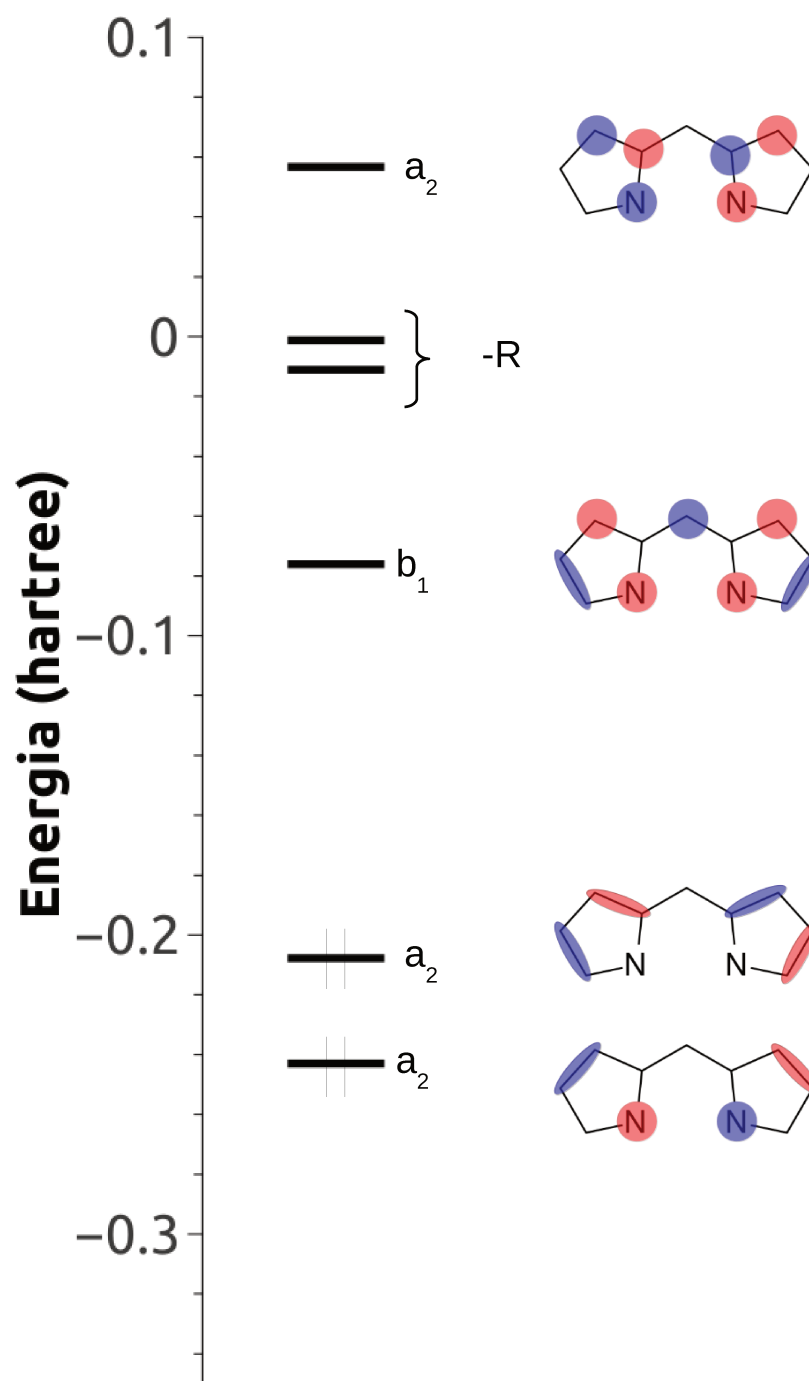


Figura 7.16: Representação gráfica das energias dos orbitais de fronteira para o ligante 5-fenildipirrometeno (2), acompanhada da representação dos orbitais do modelo proposto. Presença de dois orbitais π incluídos entre o LUMO e o LUMO +3 devido ao substituinte $-R = \text{fenil}$.

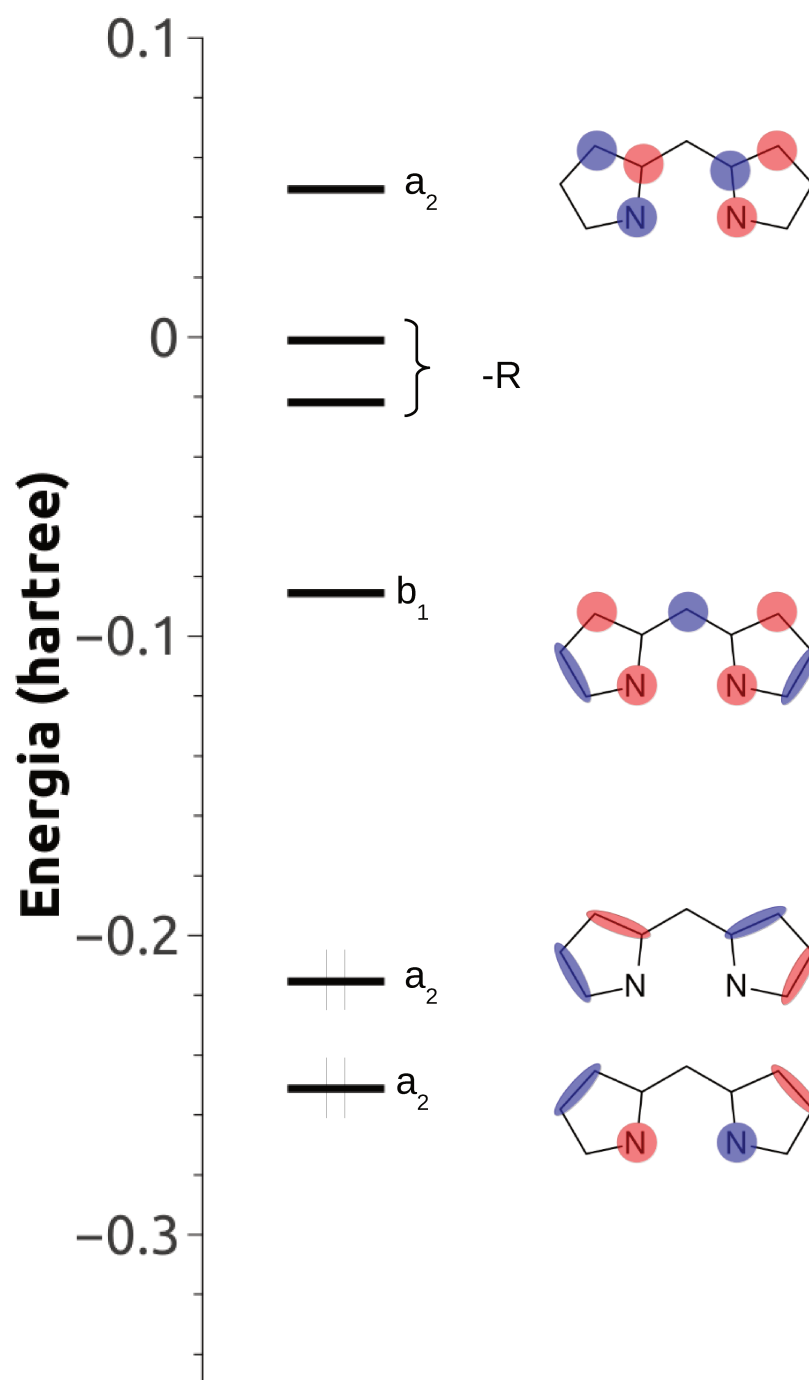


Figura 7.17: Representação gráfica das energias dos orbitais de fronteira para o ligante 5-(4-piridil)dipirrometeno (4), acompanhada da representação dos orbitais do modelo proposto. Presença de dois orbitais π incluídos entre o LUMO e o LUMO +3 devido ao substituinte $-R = \text{piridil}$.

Capítulo 8

Complexo de Cobre e Estruturas

Supramoleculares

Para o estudo da química de coordenação dos ligantes, escolheu-se trabalhar com os ligantes (4) e (6), sendo que o interesse é devido ao segundo sítio de coordenação disponível na molécula, possibilitando a formação de polímeros de coordenação e redes metalo-orgânicas. Durante o desenvolvimento deste projeto, foi publicado por um grupo francês um trabalho¹⁵ onde é descrita a formação de redes na forma de grade na presença de dois metais diferentes na estrutura (Figura 8.1). Um dos ligantes utilizados foi exatamente o mesmo sintetizado e caracterizado neste trabalho, o 5-(4-piridil)dipirrometeno (4), e até o momento trata-se do único exemplo encontrado na literatura onde complexos homolépticos com ligantes dipirrometenos são utilizados para a formação de redes. Os metais utilizados para esta estrutura foram zinco(II), cobre(II) e paládio (II) para coordenação no sítio pirrólico, e cádmio(II) como “conector”, coordenando-se ao sítio piridínico.

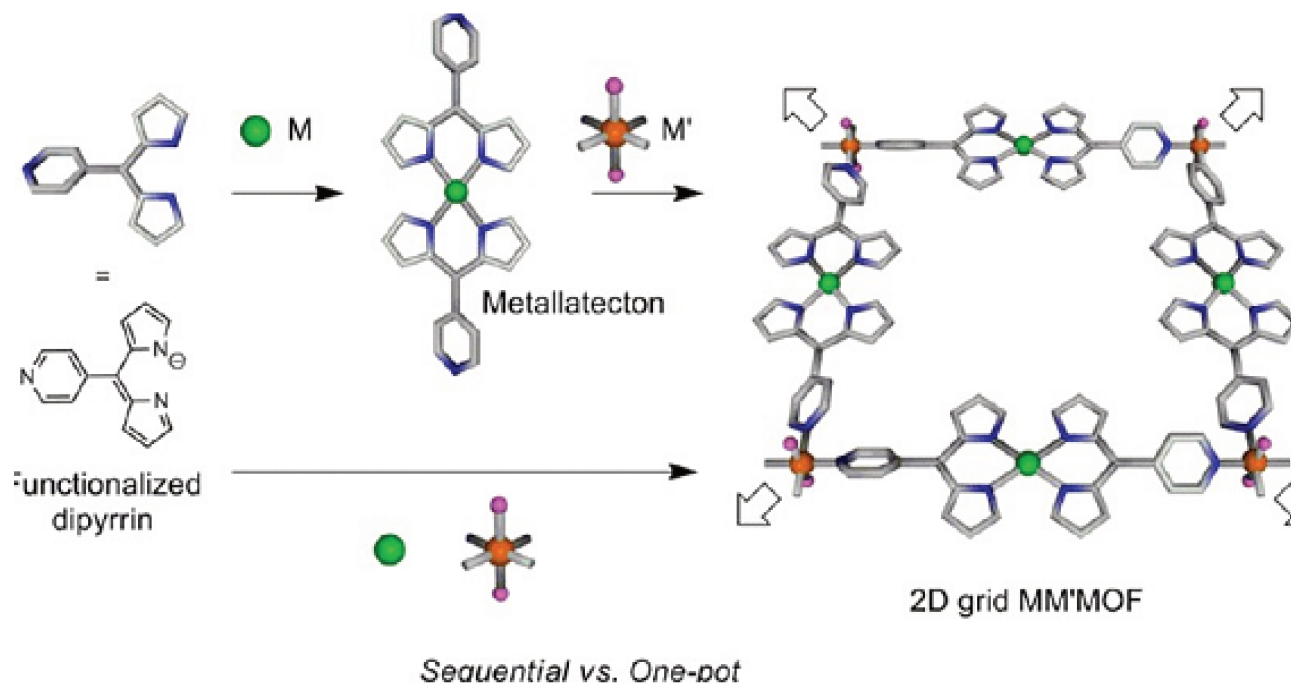


Figura 8.1: Esquema do MOF bimetalico, em forma de grade, reportado¹⁵ após uma síntese *one-pot*.

O interesse deste trabalho, no entanto, é na síntese e estudo teórico de MOFs lineares, por serem os sistemas mais simples e que podem ser tratados como modelos. A estrutura esquematizada está ilustrada na Figura 8.2. Na utilização de ambos os ligantes ((4) e (6)), o metal a ser coordenado nos sítios pirrólicos não pode admitir ligações axiais e deve, preferencialmente, possuir número de coordenação 4. Na utilização do (4) como ligante, uma segunda unidade é necessária para conectar as unidades de formação através do piridil *meso*. Estes “conectores” podem ser outros complexos ou íons metálicos, onde os grupos piridil, presentes nas posições *meso* dos ligantes, devem ficar em posição *trans* um ao outro, de modo a formar uma rede linear.

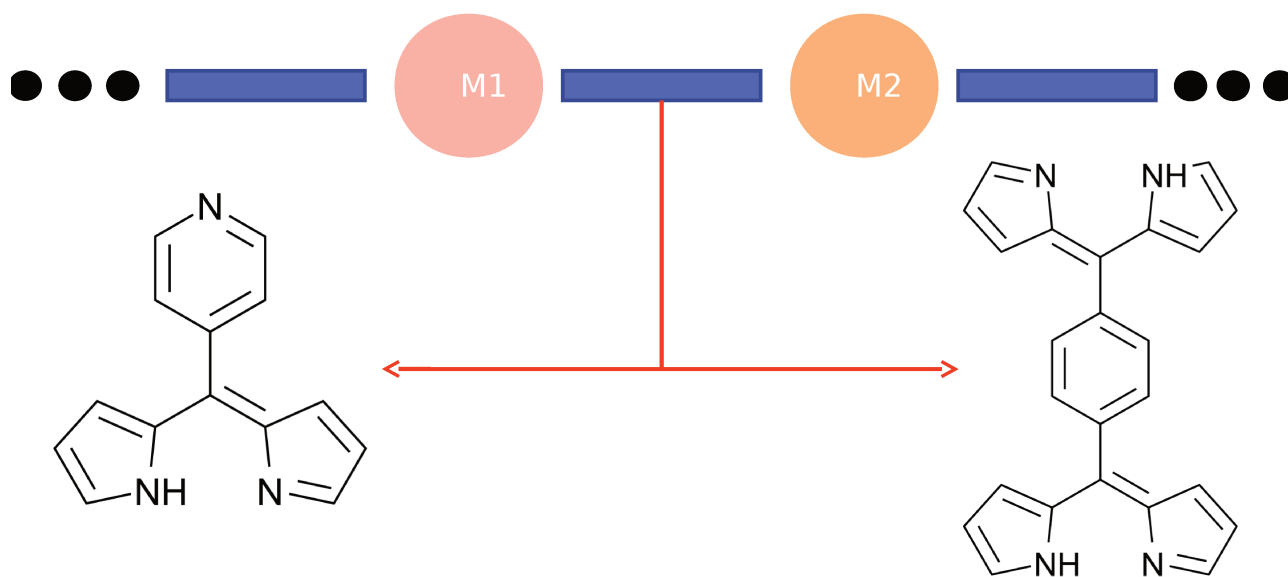


Figura 8.2: Esquema demonstrativo dos MOFs desejados utilizando os dois ligantes: 5-(4-piridil)dipirrometeno (4) e bisdipirrometeno (6).

De modo de estudar qual ângulo de torção entre os ligantes resultaria na estrutura de menor energia, e assim permitir a escolha do metal a ser utilizado, estudou-se o efeito da variação do ângulo entre os ligantes na energia da geometria de equilíbrio de complexos hipotéticos (Figura 8.3). O ligante utilizado nestes cálculos foi o Hdpm, pois o interesse está no efeito causado na energia devido a uma possível interferência dos hidrogênios α do pirrol, dispensando assim a presença de um substituinte *meso* no ligante para tal estudo. Os metais de transição utilizados foram cobre(II), paládio(II), platina(II) e ouro(III). Após a obtenção do estado fundamental, variou-se o ângulo entre os ligantes de 10 em 10°, sendo o último ponto 90°, aproximando a geometria final de um tetraedro, e a variação de energia foi acompa-

1 nhada.

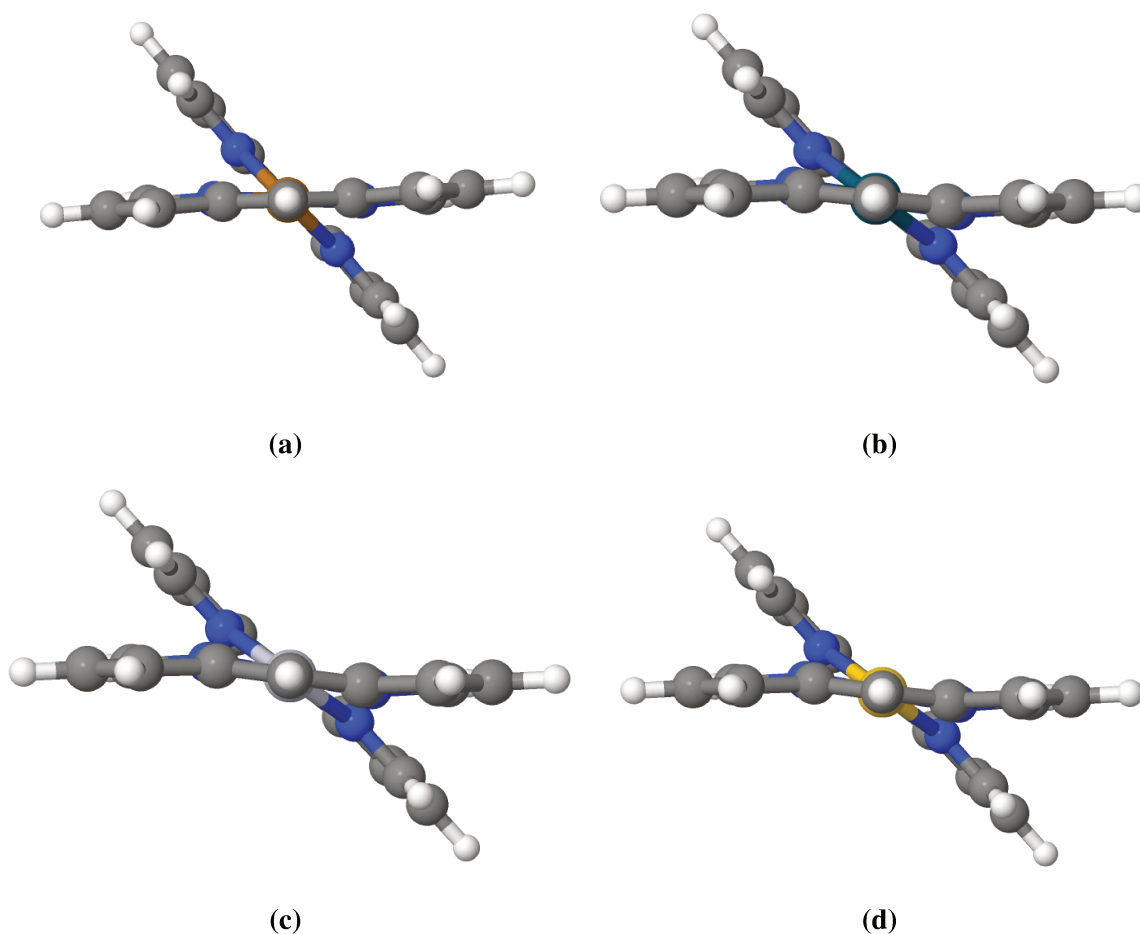


Figura 8.3: Geometrias dos estados fundamentais para os complexos hipotéticos utilizando-se o Hdpm como ligante com (a) Cu(II); (b) Pd(II); (c) Pt(II) e (d) Au(III). Visão superior para facilitar a visualização do ângulo entre os ligantes.

2 Devido ao fato de vários exemplos com o cobre já serem conhecidos, e de ser
3 o único metal da lista que é sabido assumir tanto uma geometria quadrada quanto
4 tetraédrica distorcidas, tornando-o a escolha mais provável, ele foi o primeiro estu-
5 dado.

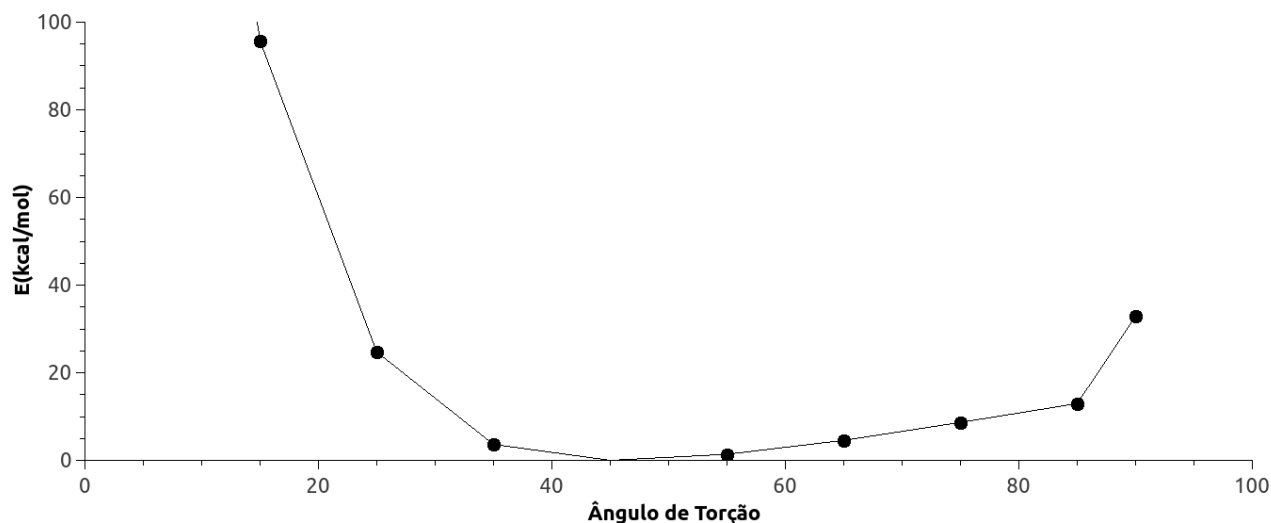


Figura 8.4: Curva de energia obtida ao variar-se o ângulo entre os ligantes no complexo $\text{Cu}(\text{Hdpm})_2$.

1 Pode-se ver que o mínimo de energia é observado quando o ângulo entre os ligantes
2 tes é de 45° . A energia adquirida pela molécula se a estrutura fosse quadrada (ângulo
3 de 0° entre os ligantes) seria da ordem de $25000 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ acima do mínimo, mos-
4 trando que a geometria distorcida seria a mais favorável termodinamicamente. O
5 mesmo estudo foi realizado para paládio(II), platina(II) e ouro(III), sabendo-se que
6 existem alguns relatos de complexos homolépticos quadrados com ligantes dipirro-
7 metenos utilizando-se Pd(II), mas não foi encontrado nenhum exemplo com Pt(II)
8 ou Au(III). As curvas obtidas para estes metais estão no gráfico da Figura 8.5.

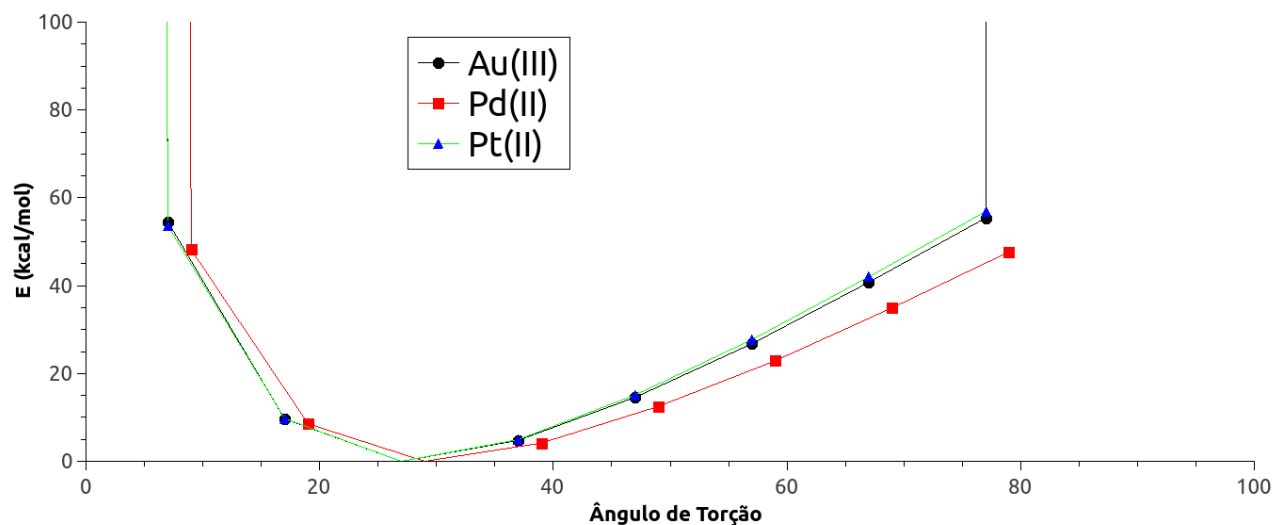


Figura 8.5: Curvas de energia obtidas ao variar-se os ângulos entre os ligantes nos complexos hipotéticos Au(4-pyrdpm)_2^+ , Pd(4-pyrdpm)_2 e Pt(4-pyrdpm)_2 .

Os complexos poderiam ser formados com um ângulo de torção de aproximadamente 25° se forem considerados apenas fatores termodinâmicos. Os complexos de paládio conhecidos são descritos com o metal assumindo uma geometria quadrada, entretanto os anéis pirrólicos do ligante perdem a coplanaridade devido ao impedimento estérico ocasionado pelos hidrogênios α , concordante com o observado no estudo realizado. O fato de não haver relatos com os outros metais na literatura pode ser uma indicação de que, nestes casos, a cinética da reação deve ser um fator mais importante do que a termodinâmica favorável. Além do resultado obtido pelo cálculo, tentou-se a complexação com os metais paládio(II), platina(II) e ouro(III), mas não se observou a formação de complexos. Portanto, decidiu-se utilizar o cobre como o metal para a complexação.

8.1 Complexo Cu(4-pyrdpm)₂

8.1.1 Síntese e Caracterização

O complexo foi sintetizado de acordo com um procedimento da literatura,¹¹ descrito na Seção 3.6.1. Na Figura 8.6 tem-se o espectro obtido para o complexo de cobre em comparação com o espectro obtido previamente para o ligante, e pode-se identificar duas bandas onde a mudança espectral fica bem visível. Primeiramente podemos ver um deslocamento para menores comprimentos de onda da banda em 1650 cm^{-1} , isso se deve ao fato de uma ligação N-Cu ter sido formada, enfraquecendo a ligação N-C do anel pirrólico. A segunda banda, localizada na região de 1400 cm^{-1} , sofre uma drástica diminuição de intensidade, sendo que esta corresponde às deformações angulares C-H do anel pirrólico. Esta diminuição pode indicar uma restrição aos movimentos do anel ocasionada pela coordenação ao metal.

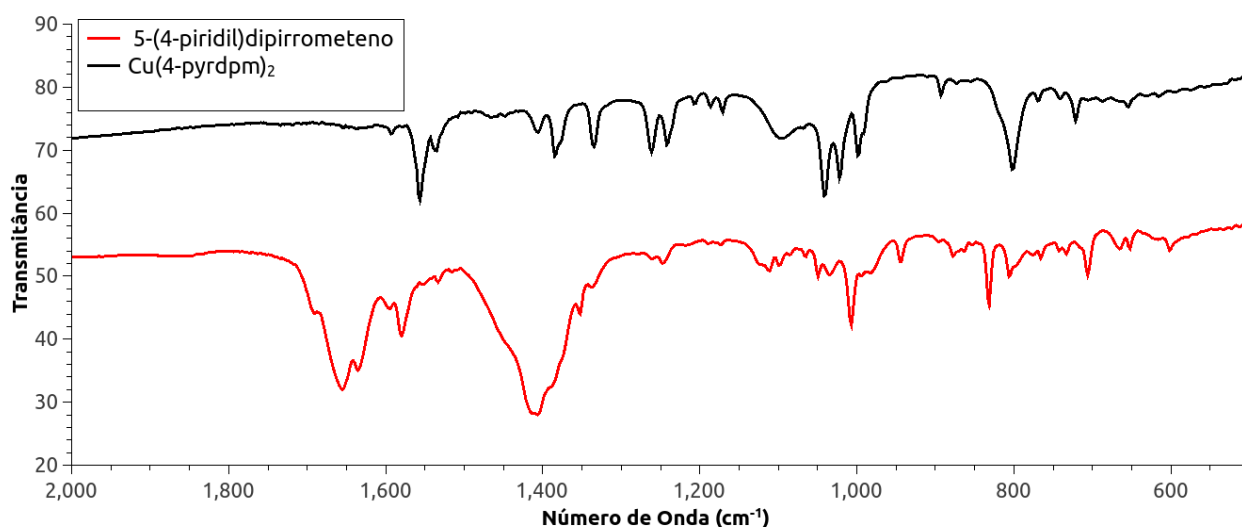


Figura 8.6: Espectro no IV do complexo formado em comparação com o espectro do ligante (4) na região de $2000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ para melhor visualização das diferenças entre as bandas.

Enviou-se uma amostra do complexo para espectrometria de massas para obter-se

a confirmação da obtenção do complexo, sabendo-se que o cobre possui os isótopos ^{63}Cu e ^{65}Cu . Analisando-se o pico de intensidade 100% do espectro obtido (Figura 8.7), conclui-se que o conjunto de picos naquela região corresponde a um agregado com carga +2 possuindo monômeros com centros $^{63}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ (mais intenso devido à maior abundância do isótopo 63), $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ (média intensidade) e $^{65}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ (pouco intenso, devido à menor abundância do isótopo 65). A fórmula mínima proposta para o agregado é $2 [\text{Cu}(\text{4-pyrdpm})_2 + 2\text{H}]^{2+} \cdot 2 \text{HCOOH}$, sendo o ácido fórmico proveniente da solução ácida utilizada na preparação da amostra para a análise, totalizando uma massa molar igual a 1101,04 e uma razão $m/z^+ = 550,5$.

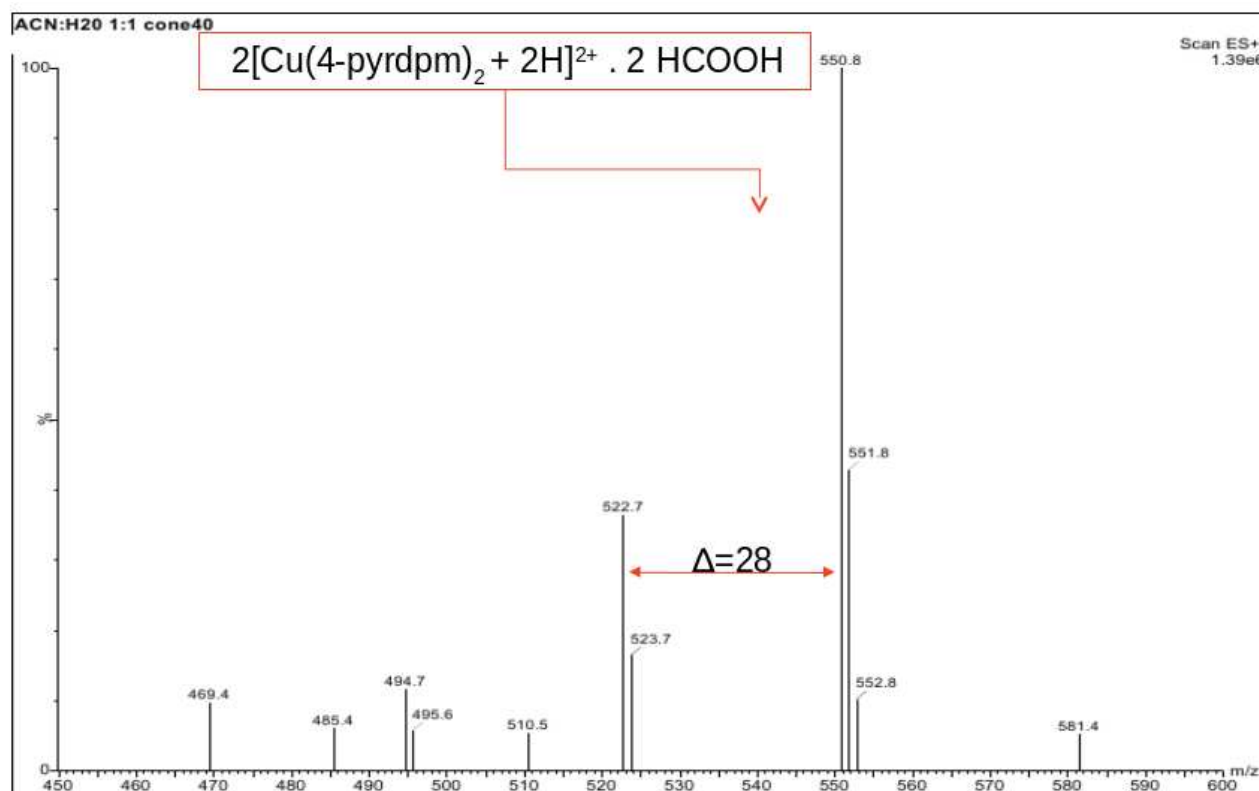


Figura 8.7: Espectro de massas do complexo formado.

Ao compararmos os picos $m/z^+ = 550,8$ e $m/z^+ = 522,7$ vemos que a diferença entre eles é de 28, logo a diferença em massa entre os mesmos, visto que a carga do

1 agregado é +2, é igual a 56. De acordo com a literatura,⁸⁹ o fragmento possuidor
2 de tal massa é o C_2O_2 . Na Figura 8.8, retirada da base de dados Know It All,¹⁶
3 encontra-se o padrão de fragmentação do ácido fórmico, onde podemos ver que do
4 íon molecular para o primeiro fragmento, em $m/z^+=29$, há a saída de um grupo OH.

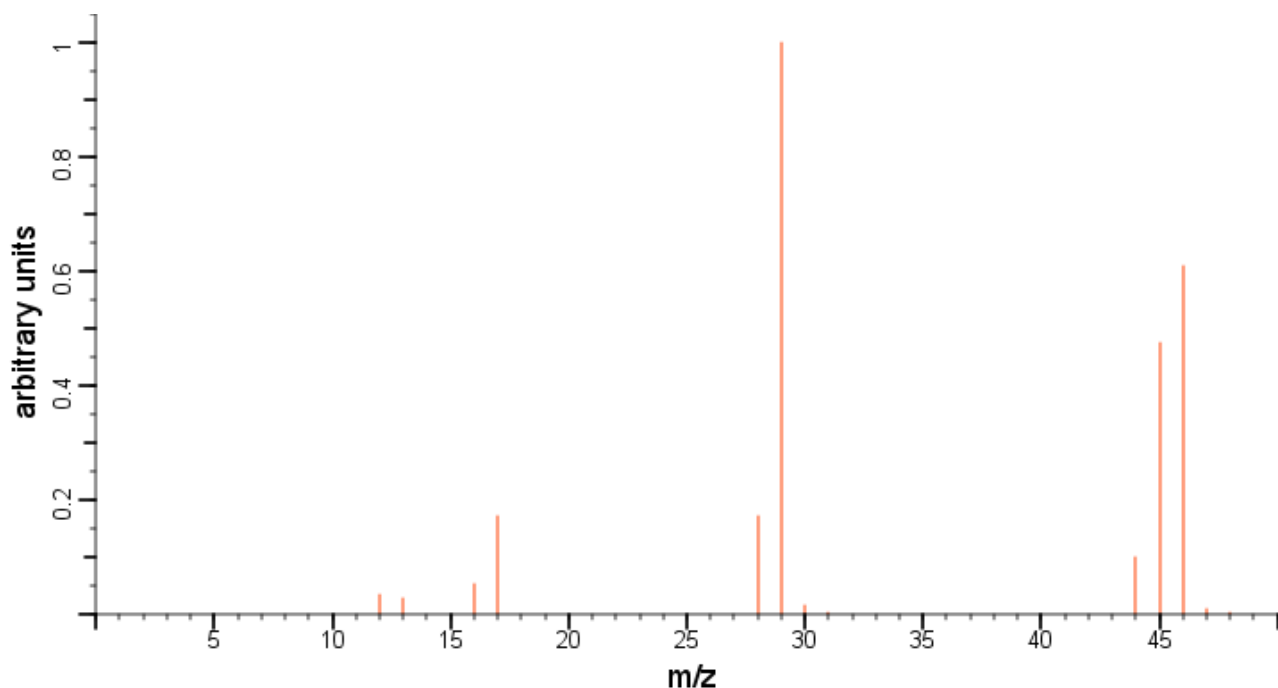


Figura 8.8: Espectro de fragmentação do ácido fórmico.¹⁶

5 O resultado obtido pela análise de espectrometria de massas indica que o com-
6 plexo foi formado e encontra-se na forma de um agregado durante tal análise.

7 8.1.2 Estrutura Eletrônica do Complexo

8 A geometria otimizada para o complexo está representada na Figura 8.9, assu-
9 mindo uma geometria intermediária entre quadrada e tetraédrica. As distâncias de
10 ligação entre os nitrogênios do pirrol e o metal são todas similares e possuem um
11 valor de $\sim 1,985$ Å, sendo que essa distância, obtida por difração de raios X de mo-

1 nocrystal, é reportada na literatura¹¹ como sendo $\sim 1,95 \text{ \AA}$. O ângulo de torção obser-
2 vado na estrutura otimizada entre os ligantes coordenados é de $\sim 35^\circ$, contra $\sim 44^\circ$
3 observado na literatura,¹¹ enquanto que o ângulo de diedro entre o plano do piridil e
4 o plano dos pirróis é $\sim 65^\circ$, concordando com o observado experimentalmente.¹¹

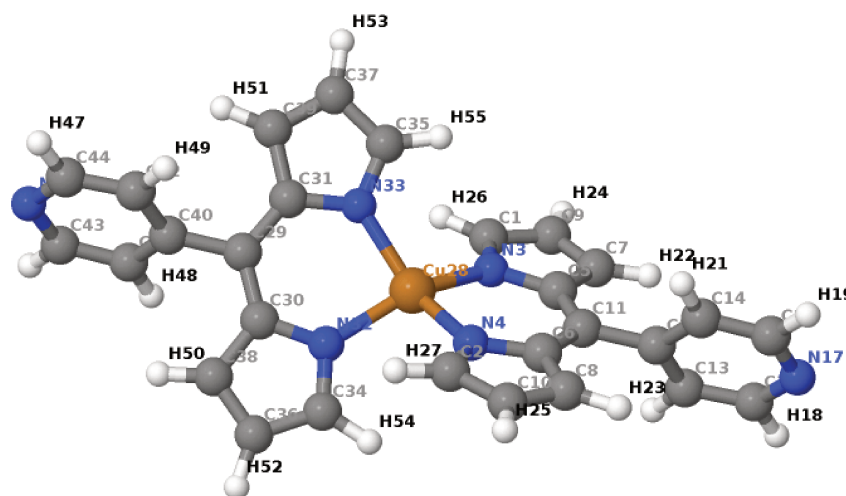


Figura 8.9: Geometria otimizada via DFT do complexo formado.

5 O cobre é um metal chamado de camada aberta (“*open shell*”) por ser d^9 , portanto
6 o cálculo realizado para o complexo difere do realizado para o ligante por ser um
7 irrestrito (*Unrestricted Hartree-Fock* – UHF) e possuir um número ímpar de elétrons
8 no total. Neste caso, não nos referimos mais a orbitais duplamente ocupados, mas
9 a dois conjuntos de orbitais (α e β), que terão energias diferentes, como ilustrado
10 na Figura 8.10. As transições ocorrem sempre mantendo a multiplicidade, portanto
11 ocorrem apenas transições de natureza *alfa* $\rightarrow$ *alfa* e *beta* $\rightarrow$ *beta*, e ambas podem
12 compor os estados eletrônicos.

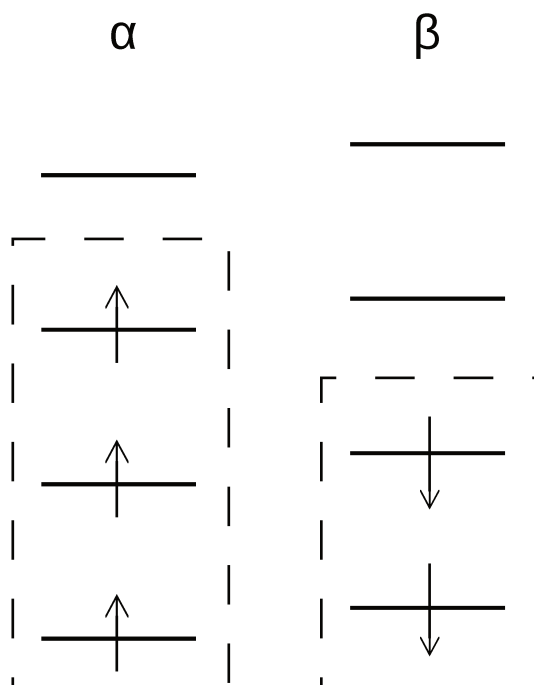


Figura 8.10: Representação da distribuição dos spins orbitais α e β resultante de cálculos para moléculas de camada aberta (*Unrestricted Hartree-Fock* (UHF)).

1 Pela tabela presente no Apêndice A, as transições que compõem os estados que
 2 possuem maior força de oscilador estão concentradas entre os orbitais 122 e 127
 3 tanto *alfa* quanto *beta*. Os níveis 122 – 124 e 126 – 127 são orbitais pirrólicos, sendo
 4 o primeiro grupo ligante e o segundo, anti-ligante. O orbital 125α é majoritariamente
 5 pirrólico, enquanto que o orbital 125β é majoritariamente do metal, e participa de
 6 transferências de carga do tipo ligante $\rightarrow$ metal (*LMCT*).

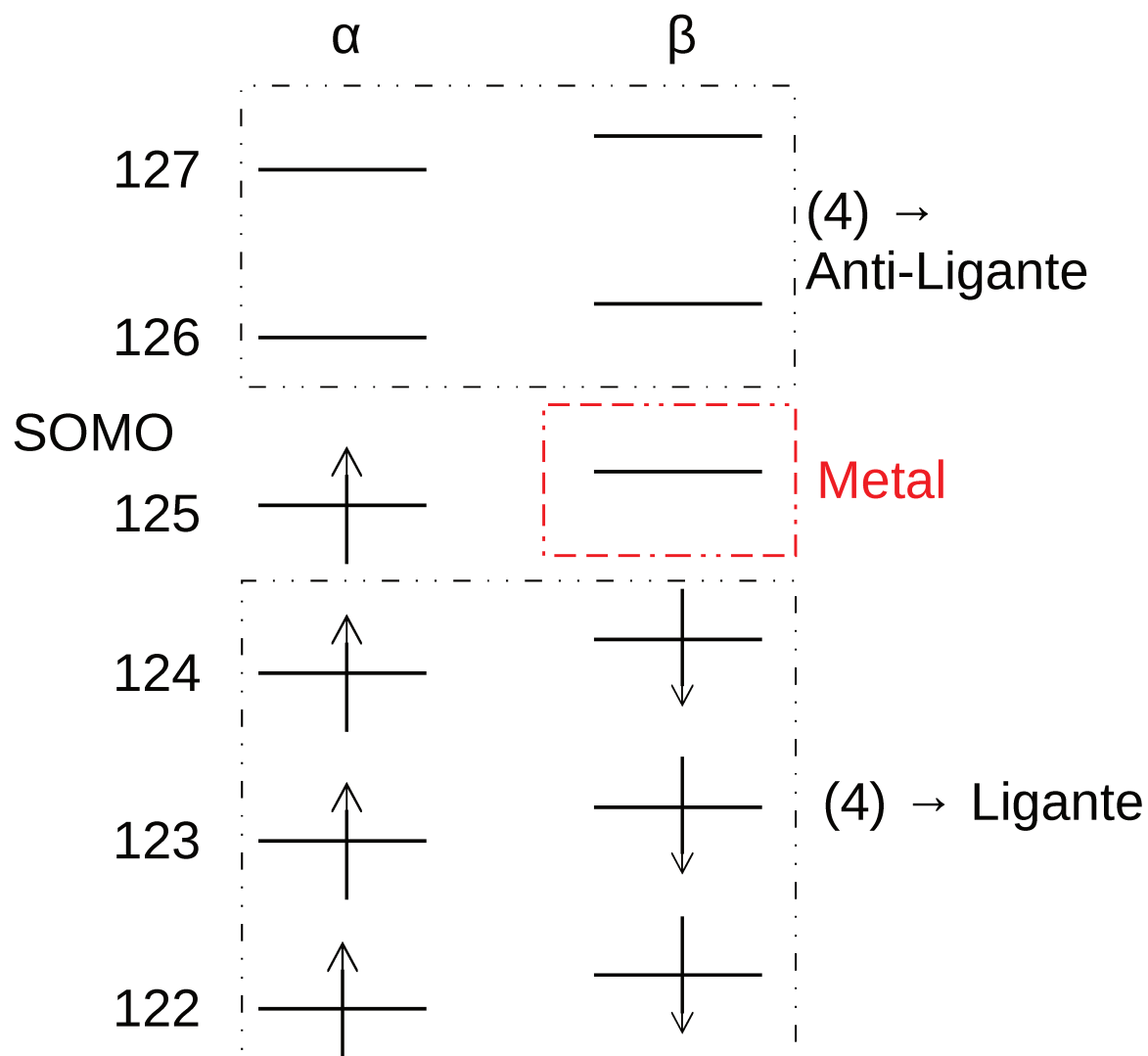


Figura 8.11

Os máximos de absorção identificados no espectro de UV-Vis foram compara-
dos com os relatados anteriormente.¹¹ Pode-se ver um deslocamento do máximo
de absorção do complexo com relação ao ligante livre de ~ 34 nm para região de
menores energias, assim como o “aparecimento” de uma banda mais energética e

1 menos intensa que o máximo de absorção, em 384 nm (Figura 8.12). Esta segunda
2 banda corrobora a hipótese (Seção 7.3) de que o máximo de absorção do ligante era
3 composto por pelo menos duas bandas coalescidas. A presença da coordenação ao
4 metal separa as duas bandas o suficiente para que a segunda seja vista.

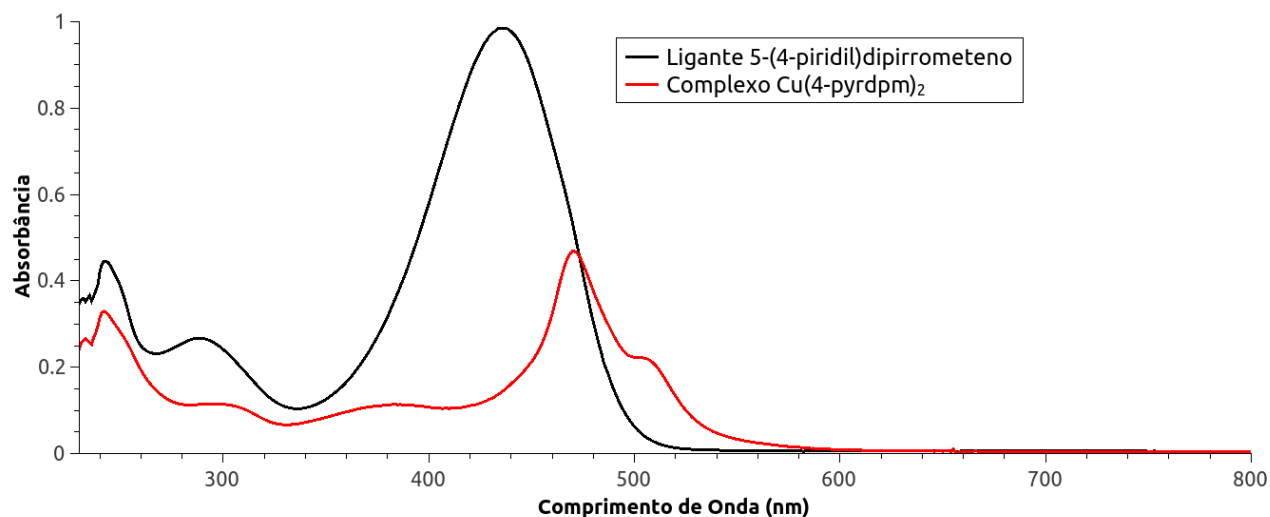


Figura 8.12: Espectro no UV-Vis experimental do ligante (4) (linha preta) em comparação ao complexo Cu(4-pyrdpm)₂ (linha vermelha).

5 De modo semelhante ao explicado na Seção 7.3, o deslocamento do máximo de
6 absorção ocorre devido a uma diminuição de energia entre os orbitais “HOMO” e
7 “LUMO”^a dos ligantes no complexo quando comparado ao ligante livre (~3,34 eV
8 e ~3,54 eV, respectivamente)^b, indicando que a coordenação do metal provoca uma
9 estabilização de energia dos orbitais tipicamente dos ligantes. Pela atribuição reali-
10 zada a partir dos resultados obtidos pelo TD-DFT, as bandas de maior intensidade
11 são transições de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$ entre os anéis pirrólicos dos ligantes combinadas

^aTrata-se de um cálculo UHF, logo não se pode mais falar sobre HOMO e LUMO da molécula, e introduz-se o conceito de SOMO (*Single Occupied Molecular Orbital*). Neste caso, o SOMO se refere ao último spin orbital majoritariamente pirrólico ocupado, enquanto que o LUMO é o primeiro spin orbital majoritariamente pirrólico vazio.

^bPara o complexo, temos o valor médio das diferenças energéticas para o SOMO e “LUMO” (previamente definidos para este caso) dos spins orbitais α e β .

- 1 com transições $\pi \rightarrow \sigma^*$ entre os ligantes e o metal, chamada então de transferência
2 de carga ligante – metal (*LMCT* – “*Ligand – metal charge transfer*”).

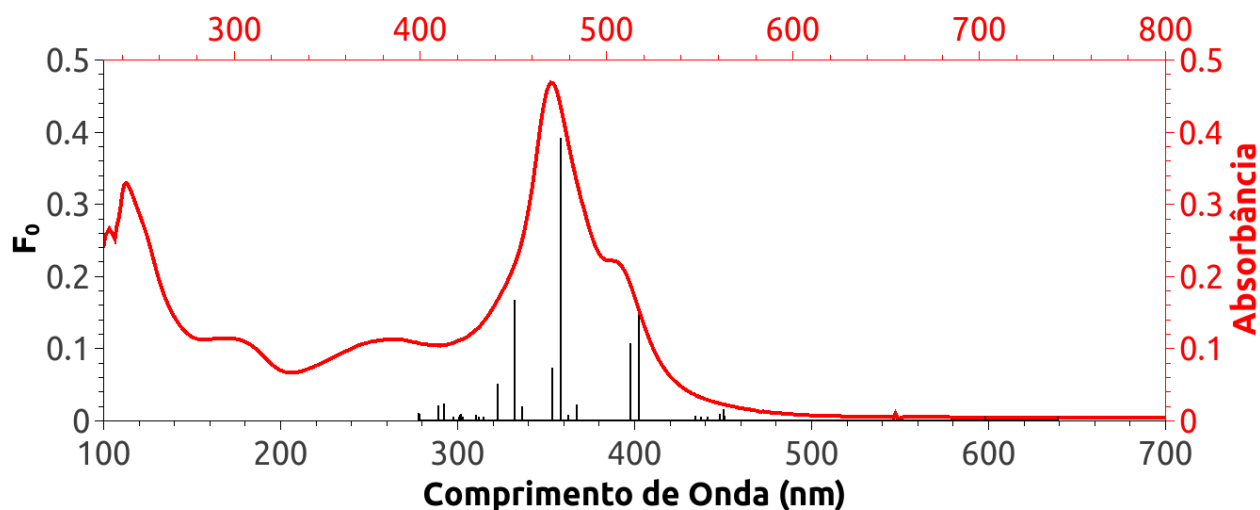


Figura 8.13: Espectro no UV-Vis experimental do complexo (7) (vermelho) em comparação com o previsto por TD-DFT (preto).

- 3 Na Figura 8.14 pode-se ver os orbitais de Kohn-Sham que são formados maio-
4 ritariamente pelos cinco orbitais *d* do metal. No diagrama fica clara a diferença de
5 energia existente entre os orbitais α e β devido ao método UHF. O orbital mais ex-
6 terno é justamente o único orbital vazio, participante das transições ligante - metal
7 encontradas na interpretação do espectro no UV-Vis, e seria responsável por uma
8 interação σ com o ligante. Na Tabela 8.1 estão indicadas as contribuições dos orbi-
9 tais moleculares dos ligantes e dos orbitais atômicos do metal para a formação dos
10 orbitais moleculares do complexo, separados por orbital *d* do metal participante da
11 combinação. Os orbitais indicados possuem grande combinação entre os orbitais do
12 ligante e os orbitais do metal, indicando um certo grau de covalência. A análise do
13 LUMO β indica também que o elétron desemparelhado está localizado no metal, e

1 não no ligante. Essa hipótese é corroborada pela análise populacional de Mülliken,
2 que mostra 60% do elétron desemparelhado (α) sobre o cobre, e os outros 40% sobre
3 os átomos de nitrogênio da esfera de coordenação. Isso também reforça a idéia de
4 uma certa covalência da ligação. Além disso, a mesma análise populacional mos-
5 tra 9,35 elétrons em orbitais d do cobre. Ou seja, o ligante se encontra na forma
6 de um ânion e o metal, no estado de oxidação II ($\text{Cu}^{2+}\text{L}_2^-$). O ligante é, portanto,
7 classificado como inocente.

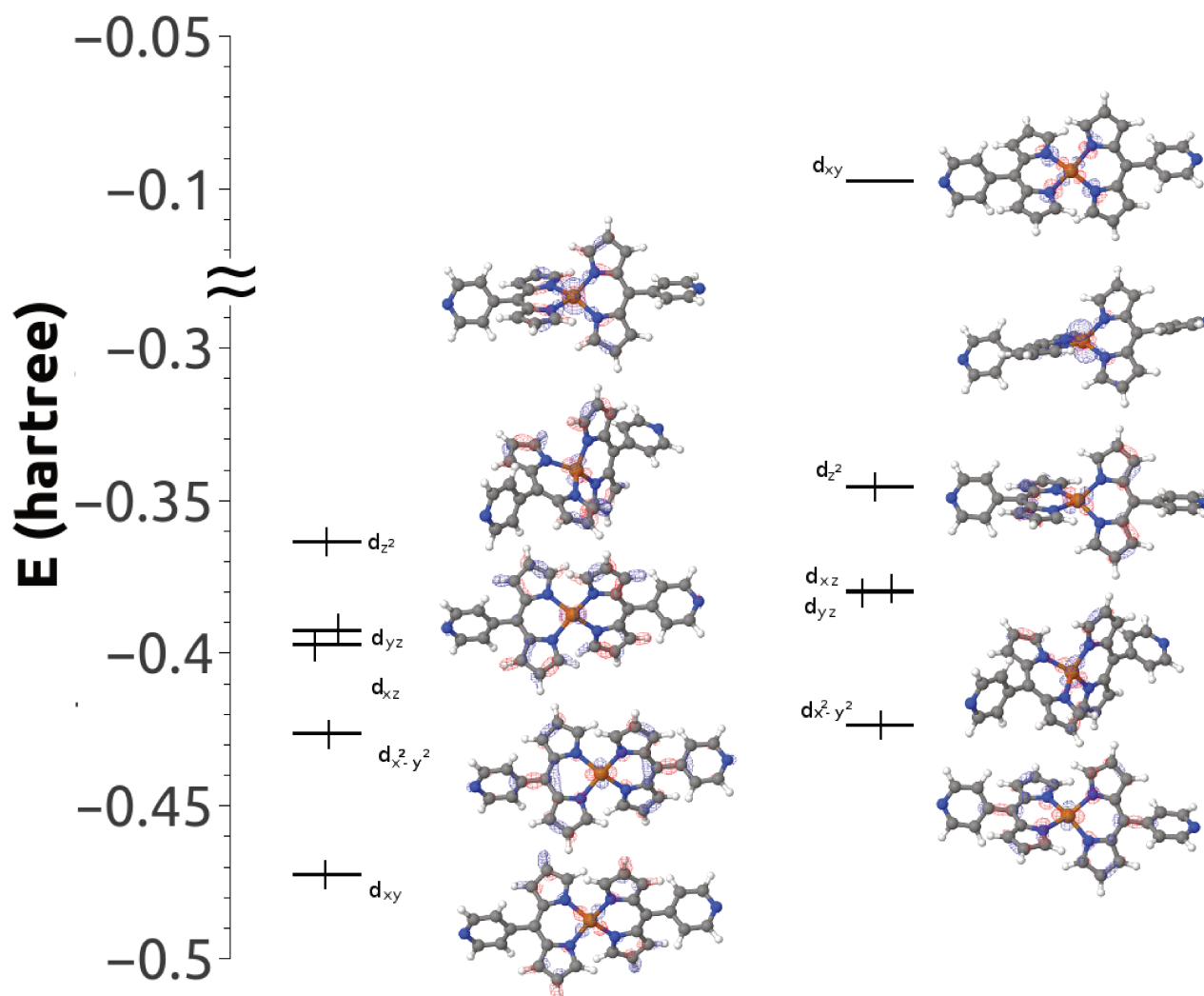


Figura 8.14: Orbitais d majoritariamente do metal participantes da formação do complexo. Com exceção do orbital β mais energético, que é vazio, todos estão ocupados com um único elétron. Representações organizadas na mesma ordem do diagrama.

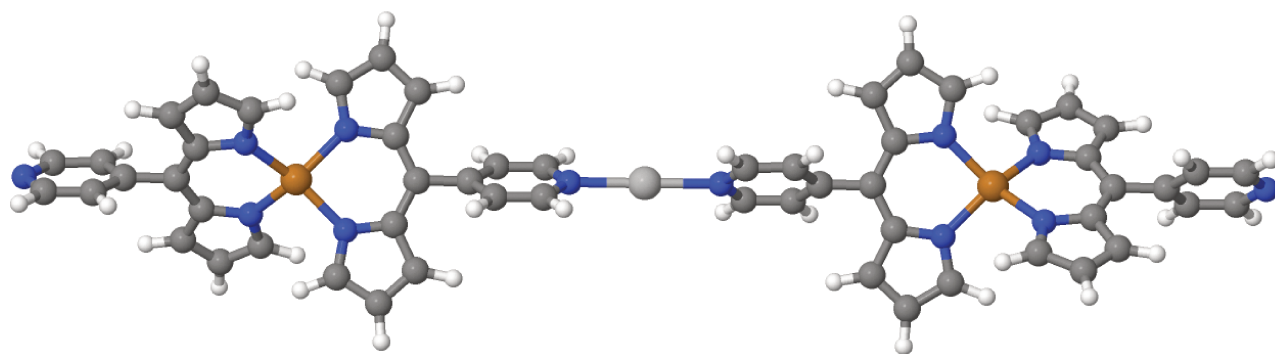
8.2 Estruturas Supramoleculares

Três possíveis estruturas como modelos para MOFs foram estudadas via DFT. A geometria otimizada do primeiro, contendo o complexo $\text{Cu}(4\text{-pyrdpm})_2$ como unidade formadora, está representada na Figura 8.15. As distâncias entre os cobres é

Tabela 8.1: Contribuição do ligante e do metal na composição dos orbitais moleculares formados a partir dos orbitais d do metal.

Orbital d	Spin	% Ligante	% Metal
xy (σ)	α	30,6	69,4
	β	47,6	52,4
xz (π)	α	66,3	33,7
	β	37,2	62,8
yz (π)	α	46,3	53,7
	β	31,7	68,3
z^2 (σ)	α	41,1	58,9
	β	22,7	77,3
$x^2 - y^2$ (π)	α	62,5	37,5
	β	60,9	39,1

1 longa, $\sim 20,2$ Å, enquanto que a distância entre o cobre e a prata é de $9,8$ Å. Essa
2 distância e o fato do metal que conecta as duas unidades ser um metal diamagnético
3 sugere que não há uma possível comunicação intracadeia entre estes centros. Ou-
4 tros detalhes da geometria, como distâncias dos nitrogênios pirrólicos ao cobre, e
5 o ângulo de torção entre os ligantes dos monômeros são compatíveis com o obtido
6 para o $\text{Cu}(4\text{-pyrdpm})_2$ livre.

**Figura 8.15:** Estrutura otimizada via DFT para uma unidade dimérica do MOF desejado, contendo duas unidades do complexo $\text{Cu}(4\text{-pyrdpm})_2$ conectadas por um átomo de prata.

7 Também estudou-se a estrutura de um modelo homometálico de cobre utilizando

o ligante bisdipirrometeno (6) e a geometria otimizada está ilustrada na Figura 8.16. A distância entre os centros metálicos neste modelo é significativamente menor que no modelo bimetalico Cu/Ag da Figura 8.15, aproximadamente 12,6 Å. As distâncias de ligação dos nitrogênios pirrólicos ao cobre são de 1,98Å, compatível com o encontrado para o complexo Cu(4-pyrdpm)₂.

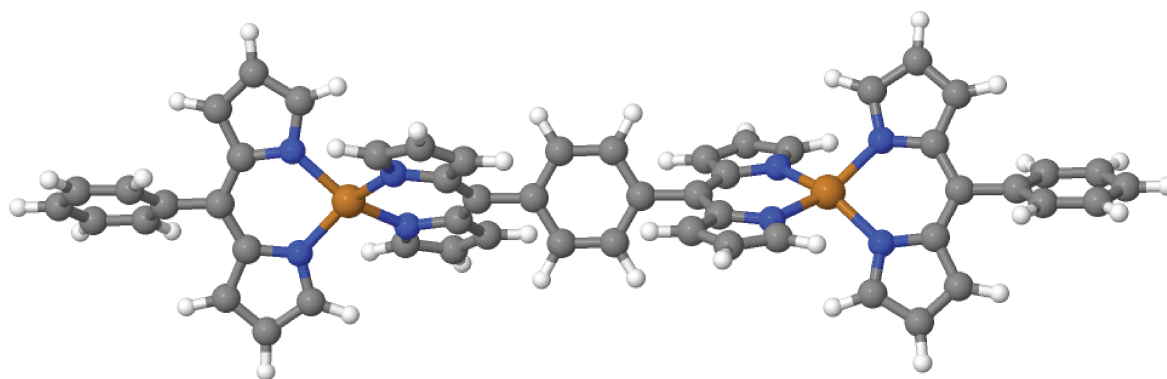


Figura 8.16: Estrutura otimizada via DFT para uma unidade de um MOF contendo o ligante bisdipirrometeno (6) e homometálico, possuindo cobre(II) nos dois sítios de coordenação do ligante.

Uma terceira estrutura em forma de grade foi estudada de modo a verificar a possibilidade de formar uma estrutura 2D bimetalica, utilizando-se da platina como “conectora” entre as unidades de Cu(4-pyrdpm)₂. Nesta estrutura a distância entre os centros de cobre é de 14,2 Å, distância intermediária comparada às outras duas estruturas. A distância entre a platina e o cobre é de 9,6Å, um pouco menor do que a distância encontrada com a prata para a primeira estrutura.

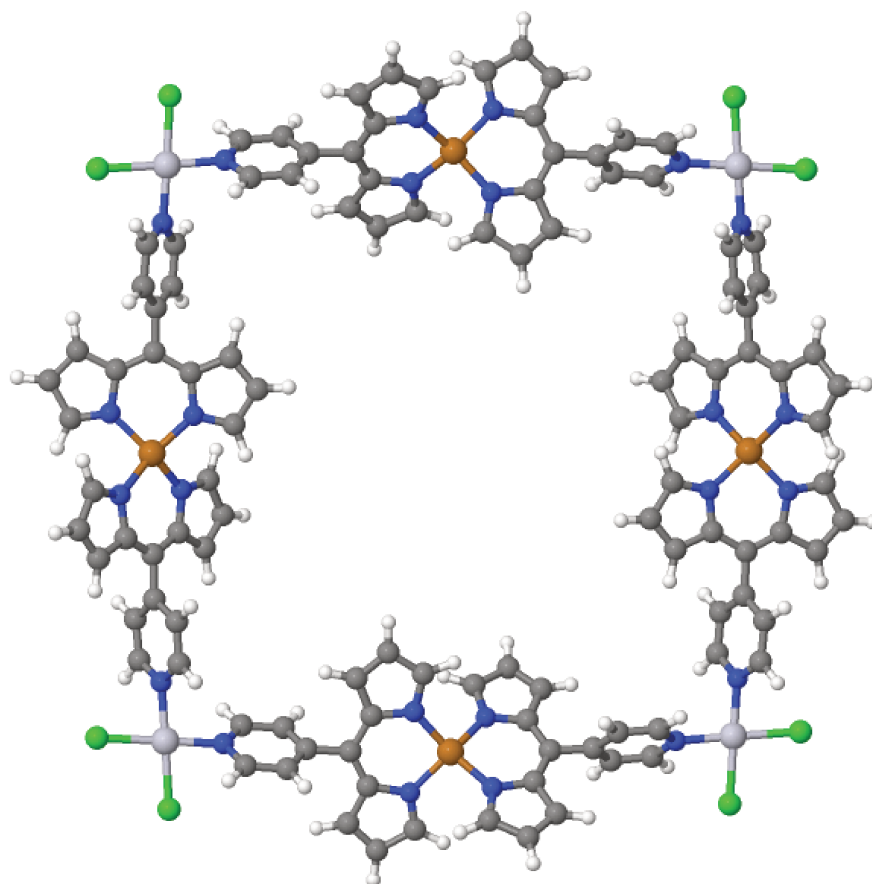


Figura 8.17: Estrutura otimizada via DFT um MOF 2D contendo unidades $\text{Cu}(4\text{-pyrdpm})_2$ conectadas por platina coordenada ao sítio piridínico.

1 A distância entre os centros metálicos pode ser variada ao alterar-se a disposição
2 da rede ou o ligante utilizado para coordenação ao metal, como visto nestes exem-
3 plos, onde a variação chegou a 8 Å. Outra diferença importante entre as estruturas é
4 a carga total do sistema. O segundo e o terceiro modelos apresentados são neutros,
5 enquanto que o primeiro possui uma carga positiva, implicando a necessidade de
6 um contra-íon. Nos três modelos, uma futura investigação ainda é necessária sobre
7 quais seriam os limites de comunicação entre os dois centros metálicos. Este fator se
8 relaciona diretamente com as propriedades magnéticas e eletrônicas das estruturas.
9 Espera-se observar diferenças nestas propriedades quando comparados os sistemas

1 lineares e em forma de grade.^{90,91}

2 8.2.1 Tentativa de síntese – Ag/Cu(4-pyrdpm)₂

3 Como um estudo preliminar, efetuou-se então uma tentativa de síntese de MOF,
4 utilizando o complexo Cu(4-pyrdpm)₂ sintetizado e caracterizado. Ao término da
5 adição do metal ao ligante não há nenhuma evidência de reação. A mesma foi
6 deixada então 48 horas no freezer do laboratório, com o frasco envolto em papel
7 alumínio de modo a minimizar possíveis reações fotoquímicas que podem acontecer
8 com a prata. O espectro no UV-Vis obtido para a solução final está representado na
9 Figura 8.18:

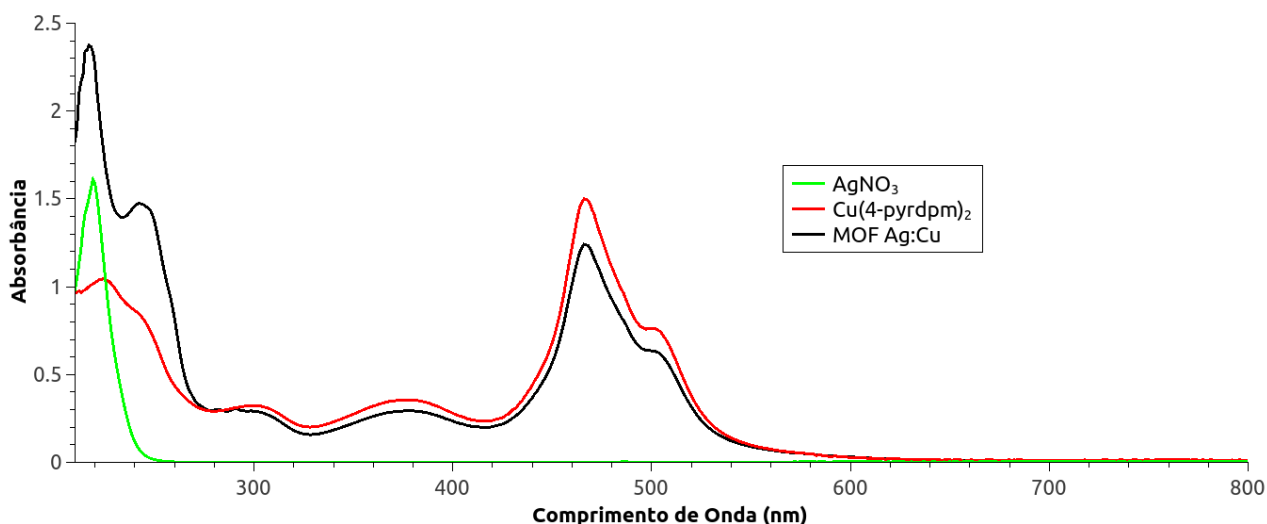


Figura 8.18: Espectro no UV-Vis obtido para a tentativa de MOF. Solvente utilizado: MeOH.

10 Observa-se uma mudança na banda mais energética do produto ao compararmos
11 com o espectro do complexo. O espectro de massas obtido (Figura 8.19) não indica a
12 presença de nenhuma espécie com massa correspondente, no mínimo, ao íon de prata
13 coordenado à um complexo. O pico de maior intensidade corresponde ao ligante

- 1 livre protonado ($m/z^+ = 222,1$). Algumas outras espécies podem ser vistas também,
2 como o íon molecular do complexo ($m/z^+ = 504,1$), cuja única observação até o
3 momento neste tipo de análise foi na forma de um agregado.

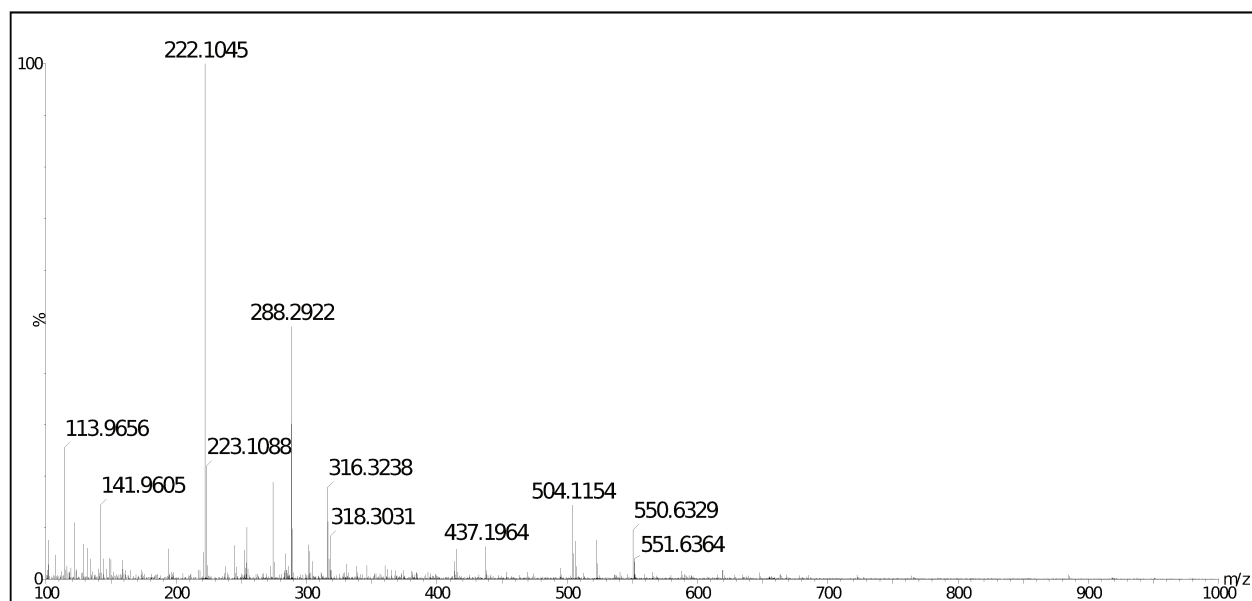


Figura 8.19: Espectro de massas obtido para a tentativa de MOF.

Capítulo 9

Conclusão e Perspectivas

Os ligantes (2) e (4) foram obtidos e suas estruturas confirmadas, com rendimentos de 48% e 45%, respectivamente. Evidências do espectro de RMN de ^1H , massas e no UV-Vis indicam que o ligante (6) foi obtido parcialmente oxidado, sendo necessária uma otimização no procedimento de síntese e purificação deste ligante. O complexo de cobre foi sintetizado e caracterizado utilizando-se o ligante (4). Os espectros eletrônicos experimentais foram obtidos a partir dos ligantes sintetizados e caracterizados, sendo que é possível identificar a presença de pelo menos duas bandas em todos os espectros.

Os resultados obtidos por teoria de grupo e DFT foram utilizados para a atribuição destas bandas, que são compostas por 3 transições principais (duas localizadas no máximo de absorção e uma com energia maior). As transições referentes ao máximo de absorção são de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis pirrólicos, enquanto que a terceira transição, mais energética e responsável pela segunda banda, é devido à presença do substituinte *meso*. Foi identificada uma diferença na estrutura eletrônica dos ligantes ocasionada pela presença dos substituintes *meso* (variação de 0,1 a 0,3 eV

1 para as transições mais intensas comparado ao Hdpm), entretanto pode-se propor
2 um modelo de quatro orbitais moleculares de fronteira, baseados no sistema π dos
3 anéis pirrólicos, para a interpretação dos espectros eletrônicos. O espectro eletrônico
4 do complexo sintetizado mostra um deslocamento do máximo de absorção devido à
5 diminuição de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (3,54 eV para o ligante e
6 3,34 eV para o complexo) e as transições são de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$ e ligante $\rightarrow$ metal
7 combinadas. O elétron desemparelhado encontra-se sobre o metal, sendo o ligante
8 classificado como inocente. O aparecimento de uma terceira banda provavelmente
9 ocorre devido à possibilidade de duas bandas estarem coalescidas no espectro do li-
10 gante. Conclui-se que o modelo de quatro orbitais proposto também pode ser usado
11 na interpretação do espectro do complexo.

12 Três estruturas supramoleculares foram propostas e otimizadas, sendo que a mo-
13 delagem molecular indicou ser possível a formação destes sistemas e o controle sobre
14 a distância entre os centros metálicos, que variaram de 12,6 Å até 20,2 Å. Maiores es-
15 tudos sobre as estruturas eletrônicas e propriedades magnéticas destes sistemas ainda
16 são necessários. A tentativa de síntese do MOF com fórmula geral $\{[\text{CuL}_2^{(4)}]\text{Ag}\}_\infty$
17 não indicou a presença do produto desejado após a reação, necessitando do desen-
18 volvimento de uma nova metodologia de síntese.

Referências Bibliográficas

- [1] G. P. MOSS. *Pure and Applied Chemistry* 59 (1987) 779–832.
- [2] A. Treibs, F.-H. Kreuzer. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 718 (1968) 208–223.
- [3] J. Fergusso, C. A. Ramsay. *J. Chem. Soc.* (1965) 5222–&.
- [4] M. Elder, B. R. Penfold. *J. Chem. Soc. A* (1969) 2556–9.
- [5] C. Bruckner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin. *Can. J. Chem.* 74 (1996) 2182–2193.
- [6] S. M. Cohen, S. R. Halper. *Inorg. Chim. Acta* 341 (2002) PII S0020–1693(02)01176–3.
- [7] V. S. Thoi, J. R. Stork, D. Magde, S. M. Cohen. *Inorganic Chemistry* 45 (2006) 10688–10697.
- [8] M. Yadav, A. K. Singh, D. S. Pandey. *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 758–763.
- [9] T. M. McLean, J. L. Moody, M. R. Waterland, S. G. Telfer. *Inorganic Chemistry* 51 (2012) 446–455.
- [10] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk. *CrystEngComm* 14 (2012) 3001–3004.
- [11] S. R. Halper, M. R. Malachowski, H. M. Delaney, S. M. Cohen. *Inorganic Chemistry* 43 (2004) 1242–1249.
- [12] D. Salazar-Mendoza, S. A. Baudron, M. W. Hosseini. *Inorganic Chemistry* 47 (2008) 766–768.
- [13] S. R. Halper, S. M. Cohen. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 486–488.

- [14] S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork, S. M. Cohen. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15255–15268.
- [15] A. Beziau, S. A. Baudron, A. Fluck, M. W. Hosseini. *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 14439–14448.
- [16] <https://www.knowitallanyware.com/>, acessado em 15/10/2013.
- [17] R. A. Sheldon. *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*. Marcel Dekkers, Inc. (1994).
- [18] H. Fischer, M. Schubert. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 57 (1924) 610–617.
- [19] H. Fischer, J. Klarer. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 450 (1926) 181–201.
- [20] C. L. Hill, M. M. Williamson. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1985) 1228–1229.
- [21] C. Porter. *J. Chem. Soc.* (1938) 368–372.
- [22] D. D. Eley, D. I. Spivey. *Transactions of the Faraday Society* 58 (1962) 405–10.
- [23] M. Weston, T. J. Reade, K. Handrup, N. R. Champness, J. N. O'Shea. *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 18184–18192.
- [24] T. N. T. Misawa. Dipyromethene metal chelate compound and optical recording medium using the compound. (1998).
- [25] T. N. T. Misawa. Optical recording medium and dipyromethene metal chelate compound for use therein. (1999).
- [26] R. W. Wagner, J. S. Lindsey. *Pure and Applied Chemistry* 68 (1996) Int Union Pure & Appl Chem, Organic Chem; Int Union Pure & Appl Chem, EOLEOL Macromolec Div; Kinki Chem Soc, Japan.
- [27] N. Boens, V. Leen, W. Dehaen. *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 1130–1172.
- [28] G. B. Guseva, E. V. Antina, M. B. Berezin, A. I. V'yugin. *Russ. J. Coord. Chem+* 30 (2004) 30–33.
- [29] A. Thompson, D. Dolphin. *J. Org. Chem.* 65 (2000) 7870–7877.

- [30] E. V. Antina, G. B. Guseva, N. A. Dudina, A. I. V'yugin. *Russ. J. Inorg. Chem.* 55 (2010) 1172–1178.
- [31] A. A.-S. Ali, J. Cipot-Wechsler, S. M. Crawford, O. Selim, R. L. Stoddard, T. S. Cameron, A. Thompson. *Canadian Journal of Chemistry-revue Canadienne De Chimie* 88 (2010) 725–735.
- [32] J. D. Hall, T. M. McLean, S. J. Smalley, M. R. Waterland, S. G. Telfer. *Dalton T.* 39 (2010) 437–445.
- [33] K. Heinze, A. Reinhart. *Inorganic Chemistry* 45 (2006) 2695–2703.
- [34] L. Do, S. R. Halper, S. M. Cohen. *Chemical Communications* (2004) 2662–2663.
- [35] G. Li, L. Ray, E. N. Glass, K. Kovnir, A. Khoroshutin, S. I. Gorelsky, M. Shatruk. *Inorganic Chemistry* 51 (2012) 1614–1624.
- [36] C. Bronner, M. Veiga, A. Guenet, L. De Cola, M. W. Hosseini, C. A. Strassert, S. A. Baudron. *Chem.-Eur. J.* 18 (2012) 4041–4050.
- [37] A. Beziau, S. A. Baudron, D. Pogozhev, A. Fluck, M. W. Hosseini. *Chem. Commun.* 48 (2012) 10313–10315.
- [38] S. A. Baudron. *Crystengcomm* 12 (2010) 2288–2295.
- [39] C. Y. Lee, O. K. Farha, B. J. Hong, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, J. T. Hupp. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 15858–15861.
- [40] J. R. Stork, V. S. Thoi, S. M. Cohen. *Inorg. Chem.* 46 (2007) 11213–11223.
- [41] E. A. Katayev, Y. A. Ustynyuk, V. M. Lynch, J. L. Sessler. *Chemical Communications* (2006) 4682–4684.
- [42] S. R. Halper, S. M. Cohen. *Chemistry-a European Journal* 9 (2003) 4661–4669.
- [43] M. K. Panda, K. Ladomenou, A. G. Coutsolelos. *Coordination Chemistry Reviews* 256 (2012) 2601–2627.
- [44] L. H. Yu, K. Muthukumaran, I. V. Sazanovich, C. Kirmaier, E. Hindin, J. R. Diers, P. D. Boyle, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey. *Inorganic Chemistry* 42 (2003) 6629–6647.

- [45] S. Kolemen, Y. Cakmak, S. Erten-Ela, Y. Altay, J. Brendel, M. Thelakkat, E. U. Akkaya. *Organic Letters* 12 (2010) 3812–3815.
- [46] M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub. *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 10211–10220.
- [47] N. DiCesare, J. R. Lakowicz. *Tetrahedron Letters* 42 (2001) 9105–9108.
- [48] N. R. Cha, S. Y. Moon, S. K. Chang. *Tetrahedron Letters* 44 (2003) 8265–8268.
- [49] Y. K. Wu, X. J. Peng, B. C. Guo, J. L. Fan, Z. C. Zhang, J. Y. Wang, A. J. Cui, Y. L. Gao. *Organic & Biomolecular Chemistry* 3 (2005) 1387–1392.
- [50] H. Y. Xu, Z. Shen, Y. H. Yu, X. Z. You. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 21 (2005) 617–625.
- [51] T. Kalai, K. Hideg. *Tetrahedron* 62 (2006) 10352–10360.
- [52] H. Sunahara, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano. *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 5597–5604.
- [53] S. Madhu, M. R. Rao, M. S. Shaikh, M. Ravikanth. *Inorganic Chemistry* 50 (2011) 4392–4400.
- [54] J. Shao, H. Guo, S. Ji, J. Zhao. *Biosensors & Bioelectronics* 26 (2011) 3012–3017.
- [55] S. R. Batten, K. S. Murray. *Coordin. Chem. Rev.* 246 (2003) 103–130.
- [56] D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini. *Cryst.Eng. Comm.* 12 (2010) 2238–2244.
- [57] A. Beziau, S. A. Baudron, M. W. Hosseini. *Dalton T.* 41 (2012) 7227–7234.
- [58] B. Kilduff, D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 11231–11239.
- [59] D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 331–338.
- [60] D. Salazar-Mendoza, S. A. Baudron, M. W. Hosseini. *Chemical Communications* (2007) 2252–2254.

- [61] M. Schmidt, K. Baldridge, J. Boatz, S. Elbert, M. Godon, J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, B. K. Nguyen, S. SU, T. Windus, M. Dupuis, J. Montgomery. *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347–1363.
- [62] C. Adamo, V. Barone. *J Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170.
- [63] R. DitchFie, W. Hehre, J. Pople. *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724–&.
- [64] M. Francl, W. Petro, W. Hehre, J. Binkley, M. Gordon, D. Defrees, J. Pople. *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654–3665.
- [65] P. Hay, W. Wadt. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299–310.
- [66] P. Harihara, J. Pople. *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213–222.
- [67] W. Hehre, R. DitchFie, J. Pople. *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257.
- [68] P. Hay, W. Wadt. *J Chem. Phys.* 82 (1985) 270–283.
- [69] J. D. C. Maia, G. A. Urquiza Carvalho, C. P. Manguiera, S. R. Santana, L. A. F. Cabral, G. B. Rocha. *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 3072–3081.
- [70] J. Stewart 13 (2007) 1173–1213–.
- [71] C.-H. Lee, J. S. Lindsey. *Tetrahedron* 50 (1994) 11427–11440.
- [72] A. J. Sobral, N. G. Rebanda, M. da Silva, S. H. Lampreia, M. Ramos Silva, A. Beja, P. J.A, A. M. Rocha Gonsalves. *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 3971–3973.
- [73] D. Gryko, J. S. Lindsey. *J. Org. Chem.* 65 (2000) 2249–2252.
- [74] K. Muthukumaran, S. H. H. Zaidi, L. H. Yu, P. Thamyongkit, M. E. Calder, D. S. Sharada, J. S. Lindsey. *J. Porphyr. Phthalocya.* 9 (2005) 745–759.
- [75] Q. Miao, J.-Y. Shin, B. O. Patrick, D. Dolphin. *Chem. Commun.* (2009) 2541–2543.
- [76] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O’Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey. *J. Org. Chem.* 64 (1999) 1391–1396.
- [77] A. C. Benniston, S. Clift, A. Harriman. *Journal of Molecular Structure* 985 (2011) 346–354.

- [78] H. Y. Chen, Y. Chi, C. S. Liu, J. K. Yu, Y. M. Cheng, K. S. Chen, P. T. Chou, S. M. Peng, G. H. Lee, A. J. Carty, S. J. Yeh, C. T. Chen. *Advanced Functional Materials* 15 (2005) 567–574.
- [79] S. H. Choi, K. Kim, J. Lee, Y. Do, D. G. Churchill. *Journal of Chemical Crystallography* 37 (2007) 315–331.
- [80] W. Feng-Jiao, Z. Dan-Hong, Z. Shi-Ying, C. Jian-Fang, P. Xiao-Jun. *Acta Physico-chimica Sinica* 28 (2012) 1645–1650.
- [81] J.-L. Jin, H.-B. Li, Y. Geng, Y. Wu, Y.-A. Duan, Z.-M. Su. *Chemphyschem* 13 (2012) 3714–3722.
- [82] T. K. Khan, S. K. Jana, M. R. Rao, M. S. Shaikh, M. Ravikanth. *Inorganica Chimica Acta* 383 (2012) 257–266.
- [83] A. Kaempfe, E. Kroke, J. Wagler. *Organometallics* 33 (2014) 112–120.
- [84] A. N. Amin, M. E. El-Khouly, N. K. Subbaiyan, M. E. Zandler, M. Supur, S. Fukuzumi, F. D’Souza. *Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011) 9810–9819.
- [85] S. Chibani, B. Le Guennic, A. Charaf-Eddin, O. Maury, C. Andraud, D. Jacquemin. *Journal of Chemical Theory and Computation* 8 (2012) 3303–3313.
- [86] M. E. El-Khouly, A. N. Amin, M. E. Zandler, S. Fukuzumi, F. D’Souza. *Chemistry-a European Journal* 18 (2012) 5239–5247.
- [87] B. Le Guennic, O. Maury, D. Jacquemin. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 157–164.
- [88] M. Gouterman. *The Journal of Chemical Physics* 30 (1959) 1139–1161.
- [89] R. Silverstein, F. Webster, D. Kiemle. *Identificacao Espectrometrica de Compostos Organicos*. LTC Editora (2006).
- [90] T. Aharen, F. Habib, I. Korobkov, T. J. Burchell, R. Guillet-Nicolas, F. Kleiz, M. Murugesu. *Dalton Trans.* 42 (2013) 7795–7802.
- [91] Q. Zhang, B. Li, L. Chen. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9356–9362.

¹ Apêndice A

² Resultados – TD-DFT

³ Pirrol

⁴ Otimização de geometria

Distâncias (Å)	
C(2) – C(3)	1.36783
C(3) – C(5)	1.37534
C(5) – C(6)	1.41992
C(6) – C(4)	1.37534
C(4) – C(2)	1.36783

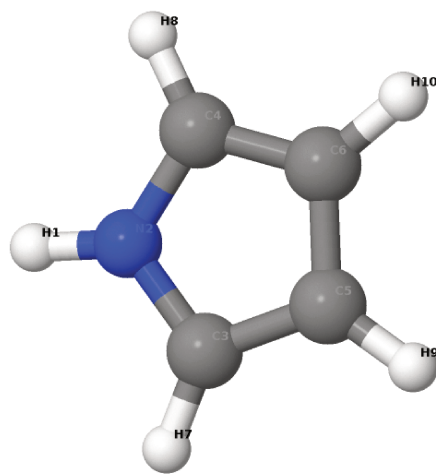
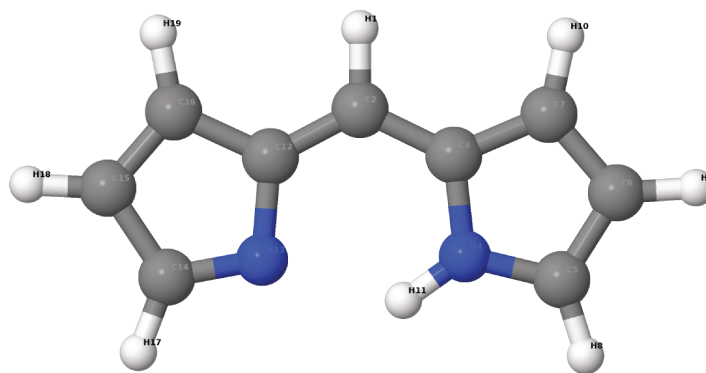


Tabela A.1: Distâncias obtidas via DFT para o pirrol.

1 **Transições eletrônicas**2 **Dipirrometano (Hdpm)**3 **Otimização de geometria**

Distâncias (Å)	
C(2) – C(1)	1,08753
C(2) – C(3)	1,41535
C(2) – C(12)	1,37175
C(3) – N(4)	1,3755
N(4) – C(5)	1,3462
C(5) – C(6)	1,39243
C(6) – C(7)	1,40045
C(7) – C(3)	1,40093
C(12) – N(13)	1,39837
N(13) – C(14)	1,31058
C(14) – C(15)	1,44292
C(15) – C(16)	1,36411
C(16) – C(12)	1,44325

**Tabela A.2:** Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para Hdpm.4 **Transições eletrônicas****Tabela A.3:** Transições eletrônicas calculadas para Hdpm e respectivas atribuições.

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições
1	3,493	354,9	0,448	37	39	20,7	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
							HOMO → LUMO
				38	39	78,7	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
2	3,758	329,9	0,22	37	39	78,7	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
				38	39	20,6	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
3	4,133	300,0	0,001	35	39	99,4	Pirrol → Pirrol $\sigma \rightarrow \pi^*$
4	4,365	284,0	0,06	36	39	96,8	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
5	5,597	221,5	0,052	34	39	86,4	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanômetros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado							
Continuação ⇒							

Tabela A.3 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
6	6,634	186,9	0,105	38	40	10,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				34	39	8,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				38	40	84,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	6,809	182,1	0	33	39	97,4	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
8	7,003	177,0	0,02	36	40	15,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				38	41	79,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
9	7,02	176,6	0	32	39	96,7	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
10	7,265	170,7	0,008	37	40	35,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				38	42	56,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
11	7,336	169,0	0	31	39	94,9	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
12	7,611	162,9	0,053	36	40	3,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				37	40	61,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				37	41	3,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				38	42	25,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
13	7,645	162,2	0	38	43	97,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \sigma^*$
14	7,751	160,0	0,004	35	40	79,1	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				35	41	15,9	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
15	7,754	159,9	0,108	30	39	64,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				37	41	8,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				37	42	13,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
16	7,857	157,8	0	29	39	93,7	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
17	8,051	154,0	0,363	30	39	8,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				36	40	51,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				37	41	15,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				38	41	8,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				38	46	6,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
18	8,058	153,9	0	38	44	97,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \sigma^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.3 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
19	8,231	150,6	0	25	39	1,9	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				28	39	89,5	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
20	8,309	149,2	0,059	34	40	2,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				36	40	11,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				37	41	61,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				37	42	10,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				38	42	7,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								

1 5-fenildipirrometano (1)

2 Otimização de geometria

Distâncias (Å)	
C(8) – C(5)	1,52585
C(8) – C(9)	1,50675
C(8)– C(14)	1,50398
C(9)– N(10)	1,37127
N(10) – C(11)	1,36778
C(11)– C(12)	1,37403
C(12) – C(13)	1,42195
C(13) – C(9)	1,37987
C(14) – N(15)	1,36968
N(15) – C(16)	1,36677
C(16) – C(17)	1,376
C(17) – C(18)	1,41979
C(18) – C(14)	1,37922
Ângulos (°)	
Diedro Fenila	-68,93992
Planos dos Pirróis	-86,45561

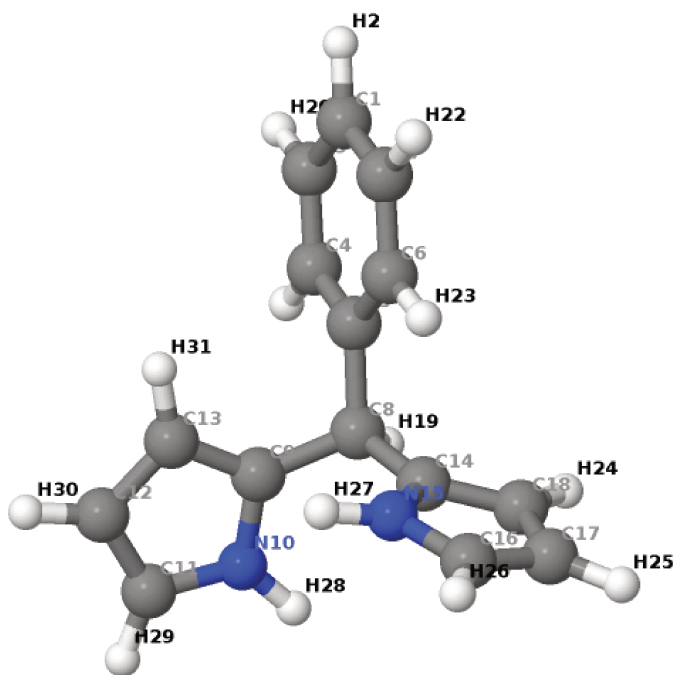


Tabela A.4: Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (1).

3 Transições eletrônicas

Tabela A.5: Transições eletrônicas calculadas para (1) e respectivas atribuições.

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições
1	4,927	251,6	0,011	59	60	97,5	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$ HOMO → LUMO
2	5,063	244,9	0,013	59	61	94,5	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
3	5,289	234,4	0,004	58	60	87,7	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				58	61	8,3	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
4	5,447	227,6	0,022	58	61	74,4	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				58	60	10,4	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	4,3	Fenila → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				57	60	2,6	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
5	5,64	219,8	0,019	54	60	18,3	Fenila → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				55	61	16,5	Fenila → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				58	61	16	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				57	60	11,8	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				57	61	8,4	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	7,9	Fenila → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	7	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	6,7	Fenila → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				56	60	4,2	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				59	61	2,2	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
6	5,991	206,9	0,073	59	62	88,3	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	3,9	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
7	6,104	203,1	0,002	57	60	56,1	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				59	63	13	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	8	Fenila → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				57	61	6,6	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				56	60	6,1	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	3,7	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
8	6,128	202,3	0,080	59	63	64,5	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
				57	60	9,8	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				57	61	9	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
				58	63	7,2	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	4,1	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanômetros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado							
Continuação ⇒							

Tabela A.5 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
9	6,235	198,8	0,004	56	60	39,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	61	19,1	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	14,8	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	60	7,2	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	6,2	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	2,8	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	63	2,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
10	6,245	198,5	0,011	57	61	36,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	60	34,6	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	11	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	9,1	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
11	6,331	195,8	0,027	55	61	37,8	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	18,7	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	16	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	11	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	61	9,6	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
12	6,424	193	0,021	56	61	54,2	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	29,4	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	9,7	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
13	6,542	189,5	0,228	58	63	67,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	20	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	62	6,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
14	6,613	187,5	0,290	58	62	54,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	63	13,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	63	10,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	3,2	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	3,1	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	64	2,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	60	2,2	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	63	1,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	1,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	62	1,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
15	6,774	183,0	0,027	59	64	36,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	63	26	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.5 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
16	6,872	180,4	0,002	57	62	11,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	63	5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	62	33,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	66	19	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	64	12,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	63	12,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	62	3,9	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	62	3,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	62	2,7	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	66	2,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	63	1,9	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	64	1,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
17	6,985	177,5	0,001	59	65	71,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	65	13,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	62	3,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	64	2,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	66	2,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
18	7,056	175,7	0,019	57	62	59,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	62	7,5	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	5,5	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	63	5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	62	4,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	61	3,5	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	65	2,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	2,6	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	64	1,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	1,2	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
56	63	1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
19	7,177	172,7	0,233	55	62	24,5	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	22,7	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	12,1	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	62	8,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	63	8,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	62	5,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	62	4	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	60	3,1	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado				
Continuação ⇒								

Tabela A.5 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
20	7,215	171,8	0,251	55	63	1,3	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	19,6	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	61	17,4	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				59	67	12,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	62	7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	63	5,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	62	2	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	61	3,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	62	2,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	60	2,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	2,5	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	2,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	2,1	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	62	2	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	63	1,8	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	63	1,4	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	1,2	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	60	1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								

1 5-fenildipirrometeno (2)

2 Otimização de geometria

Distâncias (Å)	
C(6) – C(12)	1,48202
C(6) – C(7)	1,42945
C(6) – C(3)	1,3862
C(7) – C(11)	1,40368
C(11) – C(10)	1,40002
C(10) – C(9)	1,39181
C(9) – N(8)	1,34521
N(8) – C(7)	1,37588
C(3) – N(2)	1,39751
N(2) – C(1)	1,31186
C(1) – C(5)	1,43809
C(5) – C(4)	1,3658
C(4) – C(3)	1,44466
Ângulos (°)	
Diedro Fenila	-55,11316
Planos dos Pirróis	-4,94973

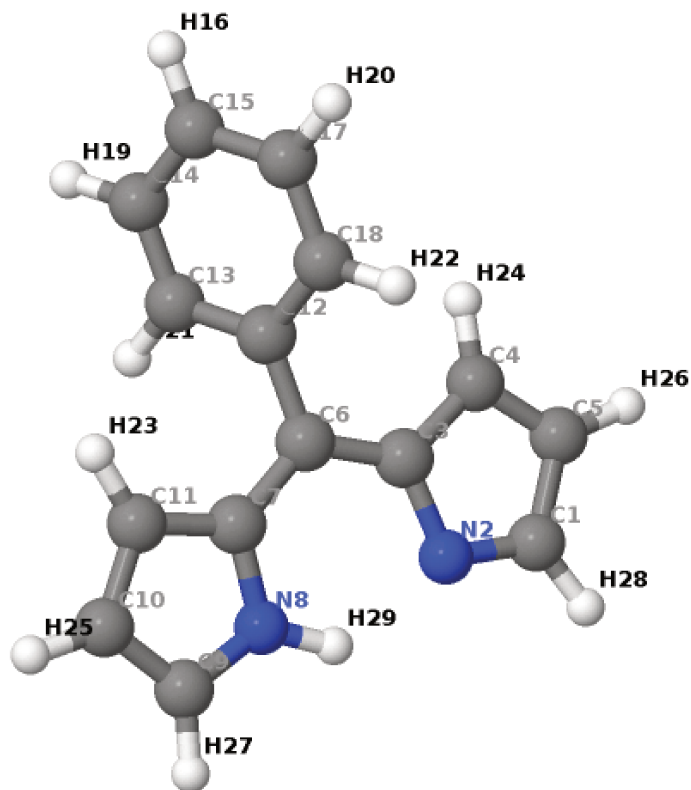


Tabela A.6: Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (2).

3 Transições eletrônicas

Tabela A.7: Transições eletrônicas calculadas para (2) e respectivas atribuições.

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições
1	3,345	370,66	0,378	58	59	82	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$ HOMO → LUMO
				57	59	17	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
2	3,601	344,31	0,142	57	59	82	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
				58	59	17	Pirrol → Pirrol $\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanômetros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado							
Continuação ⇒							

Tabela A.7 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
3	4,069	304,7	0,005	53	59	87	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				55	59	10	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
4	4,141	299,41	0,151	56	59	92	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
5	4,216	294,08	0,046	55	59	83	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	59	8,5	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
6	4,372	283,59	0,009	54	59	94,7	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	4,772	259,82	0,049	58	61	91,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
8	4,817	257,39	0,012	58	60	91,5	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
9	5,452	227,41	0,095	52	59	86,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
10	5,634	220,06	0,001	56	60	42,9	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	30,7	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	6	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	61	5,8	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	4,9	Fenila → Fenila	
				55	61	2,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
11	5,789	214,17	0,016	57	61	65,8	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	60	23,6	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	60	4	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
12	5,809	213,44	0,004	57	60	71,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	61	27,6	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
13	6,213	199,56	0,041	56	61	58,5	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	14,3	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	8,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	60	7	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	5	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
14	6,288	197,18	0,003	55	61	83,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	7,2	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.7 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
15	6,328	195,93	0,011	55	60	85	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	5	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
16	6,473	191,54	0,007	51	59	85,7	Fenila → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				50	59	4,4	Fenila → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				58	62	1,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
17	6,53	189,87	0,231	58	62	64,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				50	59	12,2	Fenila → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				54	60	8,5	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	61	3,6	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				52	59	2,7	Pirrol → Pirrol	
				53	61	1	Pirrol → Fenila	$\sigma \rightarrow \pi^*$
18	6,641	186,7	0,013	50	59	51	Fenila → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				49	59	26,5	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				48	59	5,3	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				54	60	4,5	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	3,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
19	6,717	184,58	0,012	53	61	78,3	Pirrol → Fenila	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				53	60	15,2	Pirrol → Fenila	$\sigma \rightarrow \pi^*$
20	6,807	182,14	0,005	53	60	82,4	Pirrol → Fenila	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				53	61	14,2	Pirrol → Fenila	$\sigma \rightarrow \pi^*$
21	6,85	181	0,039	49	59	28,2	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				52	60	16	Pirrol → Fenila	
				56	60	12	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	11,3	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				50	59	10,3	Fenila → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				48	59	4,3	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				51	59	4,2	Fenila → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				58	63	3,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				52	61	2,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	1,8	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	1,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
22	6,863	180,66	0,059	49	59	26,7	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				52	60	19,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				50	59	15	Fenila → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.7 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
23	6,933	178,83	0,074	56	60	12,8	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	8,4	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				48	59	4,2	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				54	60	3,8	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				52	61	2,6	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	1,7	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				52	61	29,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	23,3	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	63	10,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				52	60	1,6	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	6,7	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	4,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	3,8	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	60	1,4	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	61	1	Pirrol → Fenila	$\sigma \rightarrow \pi^*$
24	6,978	177,68	0,015	58	63	64	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	62	13,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				52	61	10,1	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	1,4	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
25	7,118	174,18	0	48	59	50,6	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				47	59	32,9	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				49	59	7,3	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				46	59	2,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
26	7,215	171,84	0,008	58	64	49,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	62	39,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	63	2,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
27	7,404	167,46	0,213	47	59	33,8	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				52	61	24,5	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	10,1	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				48	59	9,3	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				56	61	6,6	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				49	59	2,5	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				52	60	2,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	64	1,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
28	7,469	166	0,265	52	60	42,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.7 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
29	7,528	164,7	0,261	54	61	22,9	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	60	9,7	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				52	61	3,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	62	3,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				45	59	3,3	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				58	64	3,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	62	2,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	1,4	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				50	60	1,4	Fenila → Fenila	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				47	59	22,2	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				45	59	17,4	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				52	61	15,9	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	13,4	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				48	59	11,5	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				56	61	6,1	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				49	59	2,3	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				46	59	1,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	62	1	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				51	59	1	Fenila → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
30	7,546	164,3	0,068	57	62	49,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	64	28	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	63	4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$

eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanômetros; F₀ = Força do Oscilador
 OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado

5-(4-piridil)dipirrometano (3)

Otimização de geometria

Distâncias (Å)	
C(7)– C(4)	1,52543
C(7) – C(13)	1,50328
C(7) – C(8)	1,50648
C(8) – N(9)	1,37056
N(9) – C(10)	1,36764
C(10) – C(11)	1,37399
C(11) – C(12)	1,42166
C(12) – C(8)	1,38026
C(13) – N(14)	1,36931
N(14) – C(15)	1,36634
C(15) – C(16)	1,37604
C(16) – C(17)	1,41991
C(17) – C(13)	1,37925
Ângulos (°)	
Diedro Piridil	-58,40302
Planos dos Pirróis	-90,43635

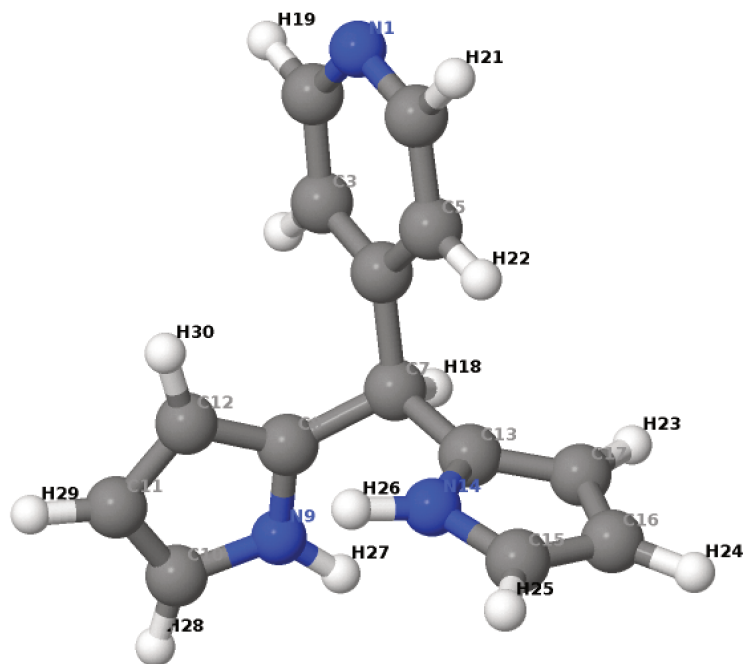


Tabela A.8: Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (3).

Transições eletrônicas

Tabela A.9: Transições eletrônicas calculadas para (3) e respectivas atribuições.

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
1	4,535	273,4	0,0040	59	60	99,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil HOMO $\rightarrow$ LUMO
2	4,907	252,7	0,0001	58	60	97,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
3	4,993	248,3	0,0060	59	61	89,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				55	60	7,9	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
4	5,012	247,4	0,0030	55	60	75,2	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				56	60	13,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				59	61	8,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanômetros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação $\Rightarrow$								

Tabela A.9 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
5	5,361	231,3	0,0010	55	61	77,7	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				56	61	14,0	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
6	5,395	229,8	0,0170	58	61	89,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				55	61	6,1	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
7	5,66	219,0	0,0270	57	60	36,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				54	60	28,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				53	61	15,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				56	60	10,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				58	61	3,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
8	5,742	215,9	0,0060	57	60	56,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				56	60	17,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				54	60	11,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				55	60	6,3	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
9	5,869	211,2	0,0030	56	60	53,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				54	60	28,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				55	60	7,2	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
10	5,96	208,0	0,0870	59	62	89,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	62	3,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
11	6,129	202,3	0,0270	59	63	68,3	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				57	61	12,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				58	62	10,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
12	6,184	200,5	0,0300	57	61	80,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				59	63	8,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	63	3,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
13	6,301	196,8	0,0020	56	61	79,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Piridil
				55	61	13,3	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
14	6,51	190,4	0,0500	53	60	43,3	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				54	61	40,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				58	62	6,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	63	2,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação $\Rightarrow$								

Tabela A.9 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
15	6,555	189,1	0,2290	58	63	71,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	62	17,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	62	5,9	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
16	6,62	187,3	0,2560	58	62	50,0	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	63	13,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				54	61	12,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				58	63	9,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				57	63	2,7	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	64	2,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
17	6,779	182,9	0,0240	59	64	36,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				57	63	21,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				57	62	15,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				56	62	7,0	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	66	5,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				56	63	3,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	63	2,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	66	2,0	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
18	6,856	180,8	0,0010	56	62	36,7	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	66	20,0	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				57	63	14,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	64	14,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				55	62	3,5	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
				56	63	1,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	64	1,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				54	62	1,3	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
				58	63	1,0	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
19	7,012	176,8	0,0000	59	65	74,1		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	65	15,4		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	64	2,3	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
20	7,085	175,0	0,0090	57	62	74,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				57	63	18,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
21	7,278	170,3	0,0200	59	67	39,8		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	64	12,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	66	6,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	65	6,5		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação $\Rightarrow$								

Tabela A.9 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições					
22	7,308	169,6	0,1340	58	64	6,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				56	62	6,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				58	66	5,9	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				56	63	3,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				57	63	3,7	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				58	67	3,5		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				56	63	64,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				56	62	8,7	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				54	61	5,9	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil				
				53	60	5,7	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil				
				55	63	3,8	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol				
				59	67	3,6		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				58	64	1,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				23	7,369	168,2	0,3020	54	61	22,9	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
53	60	22,4	$\pi \rightarrow \pi^*$					Piridil $\rightarrow$ Piridil				
53	61	16,2	$\pi \rightarrow \pi^*$					Piridil $\rightarrow$ Pirrol				
55	62	7,6	$\sigma \rightarrow \pi^*$					Piridil $\rightarrow$ Pirrol				
58	65	5,2						Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
56	63	5,0	$\pi \rightarrow \pi^*$					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
54	60	4,6	$\pi \rightarrow \pi^*$					Piridil $\rightarrow$ Piridil				
59	65	2,0						Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
59	67	1,8						Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
58	64	1,5	$\pi \rightarrow \pi^*$					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
56	61	1,1	$\pi \rightarrow \pi^*$					Pirrol $\rightarrow$ Piridil				
54	62	1,2	$\pi \rightarrow \pi^*$					Piridil $\rightarrow$ Pirrol				
24	7,427	166,9	0,1550					53	61	37,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
								55	62	30,8	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
				54	60	12,0	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil				
				54	62	5,0	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol				
				55	63	3,2	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol				
				58	65	1,4		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
25	7,471	165,9	0,0700	55	62	41,2	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol				
				54	62	14,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol				
				56	62	11,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				58	65	9,6		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
				53	61	6,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil				
				59	65	3,4		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol				
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanômetros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado												
Continuação $\Rightarrow$												

Tabela A.9 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
26	7,528	164,7	0,0150	53	60	2,6	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				54	60	2,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				54	61	1,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				59	66	1,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	65	46,4		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				54	62	20,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
				59	65	13,7		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	64	3,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				53	60	1,7	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				56	63	1,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				54	63	1,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
				54	61	1,3	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				59	66	1,3	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	62	1,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	66	1,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
27	7,545	164,3	0,2020	54	62	46,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
				53	60	10,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				53	61	8,9	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				54	61	7,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
				55	62	7,4	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
				54	60	3,0	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Piridil
				54	63	2,9	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
				58	65	2,1		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	64	1,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				56	63	1,7	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
28	7,596	163,2	0,0030	58	64	41,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	66	35,9	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	67	12,2		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	66	2,7	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
29	7,611	162,9	0,0070	55	63	68,3	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
				56	63	8,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	67	5,2		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				59	64	3,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	66	3,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				58	65	2,0		Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				56	62	1,4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol
				54	63	1,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil $\rightarrow$ Pirrol
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação $\Rightarrow$								

Tabela A.9 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
30	7,618	162,7	0,0710	59	67	22,7		Pirrol → Pirrol
				55	63	18,5	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil → Pirrol
				59	64	17,0	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol → Pirrol
				58	66	13,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol → Pirrol
				54	63	10,9	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil → Pirrol
				57	63	4,8	$\pi \rightarrow \pi^*$	Pirrol → Pirrol
				58	67	2,6		Pirrol → Pirrol
				58	65	1,2		Pirrol → Pirrol
				55	62	1,2	$\sigma \rightarrow \pi^*$	Piridil → Pirrol
				53	61	1,2	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil → Piridil
				53	62	1,1	$\pi \rightarrow \pi^*$	Piridil → Pirrol
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								

1 5-(4-piridil)dipirrometeno (4)

2 Otimização de geometria

Distâncias (Å)	
C(6) – C(12)	1,48289
C(6) – C(7)	1,42768
C(6) – C(3)	1,38423
C(3) – N(2)	1,39764
N(2) – C(1)	1,31111
C(1) – C(5)	1,43963
C(5) – C(4)	1,36475
C(4) – C(3)	1,44571
C(7) – N(8)	1,37574
N(8) – C(9)	1,34504
C(9) – C(10)	1,3921
C(10) – C(11)	1,3995
C(11) – C(7)	1,40404
Ângulos (°)	
Diedro Fenila	-57,1964
Planos dos Pirróis	-3,61281

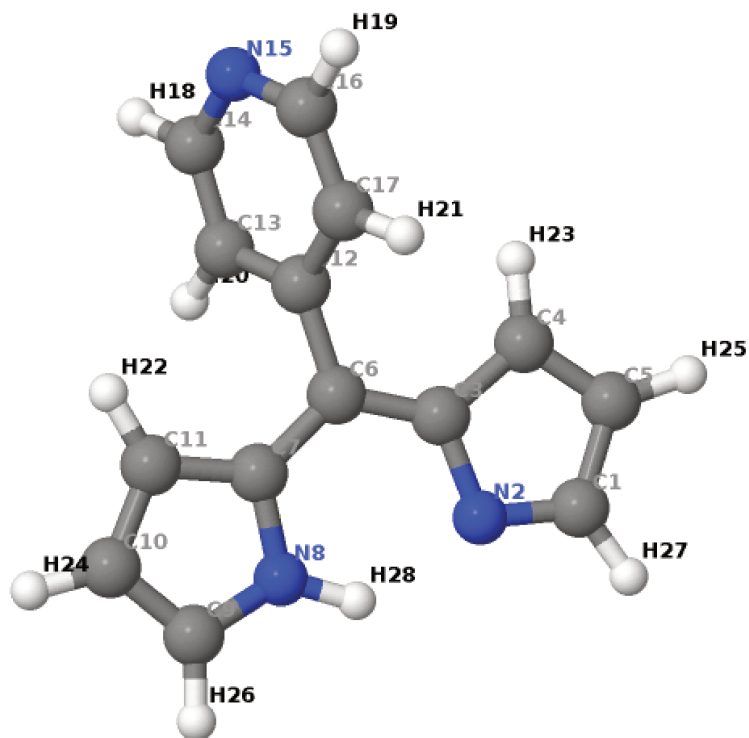


Tabela A.10: Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (4).

1 Transições eletrônicas

Tabela A.11: Transições eletrônicas calculadas para (4) e respectivas atribuições.

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
1	3,3	375,7	0,366	58	59	82,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				HOMO → LUMO				
				57	59	16,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
2	3,557	348,6	0,131	57	59	82,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	59	16,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
3	4,031	307,6	0,004	52	59	84,7	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				56	59	12,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
4	4,131	300,1	0,009	56	59	77,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				52	59	11,7	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				55	59	5,5	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
5	4,208	294,6	0,018	55	59	87,0	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				56	59	6,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
6	4,412	281,0	0,031	58	60	48,1	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	59	47,9	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	4,435	279,6	0,056	58	60	48,0	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	59	46,9	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
8	4,655	266,3	0,164	53	59	85,1	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	61	6,8	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
9	4,775	259,7	0,043	58	61	91,5	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	59	5,8	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
10	5,249	236,2	0,008	55	60	73,1	Piridil → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				56	60	10,3	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	60	8,1	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
11	5,334	232,4	0,000081	55	61	84,0	Piridil → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				56	61	11,0	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
12	5,437	228,0	0,004	57	60	88,4	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	7,2	Piridil → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.11 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
13	5,546	223,6	0,056	51	59	81,1	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	4,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	60	4,5	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	59	4,3	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
14	5,766	215,0	0,014	54	60	41,3	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	61	30,7	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	61	15,4	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	60	4,7	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
15	5,791	214,1	0,012	57	61	65,5	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	18,2	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	61	8,0	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
16	5,933	209,0	0,005	56	60	79,0	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	60	11,6	Piridil → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				54	60	5,9	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
17	6,239	198,7	0,026	53	60	55,5	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	61	19,3	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	62	11,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	6,4	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
18	6,278	197,5	0,022	56	61	68,0	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	60	13,9	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				55	61	9,5	Piridil → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				54	61	4,2	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
19	6,357	195,0	0,001	52	60	96,6	Pirrol → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
20	6,57	188,7	0,22	58	62	65,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	13,5	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				50	59	5,7	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				53	60	3,7	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				51	59	2,9	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	64	1,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				52	60	1,1	Pirrol → Piridil	
21	6,722	184,4	0,007	50	59	45,2	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				49	59	44,6	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.11 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
22	6,771	183,1	0,004	52	61	91,9	Pirrol → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
23	6,789	182,6	0,068	53	61	55,0	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				51	61	13,1	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	12,6	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	6,4	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				48	59	5,0	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
24	6,83	181,5	0,024	51	60	35,3	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	28,5	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	61	9,1	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				52	61	6,6	Pirrol → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				58	62	5,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	60	3,9	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				51	59	1,4	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	60	1,3	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				51	61	1,0	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	64	1,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
25	6,946	178,5	0,004	48	59	74,4	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				58	63	9,9	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				49	59	3,8	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				50	59	3,2	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				51	61	1,5	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	61	1,5	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	62	1,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
26	6,973	177,8	0,01	58	63	65,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				48	59	12,0	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				56	62	11,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				51	61	1,6	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				46	59	1,3	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
27	7,042	176,1	0,015	49	59	44,9	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				50	59	32,3	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				48	59	5,2	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				47	59	3,5	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				50	60	3,0	Piridil → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				54	61	2,9	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	63	2,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.11 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
28	7,168	173,0	0,001	47	59	85,5	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				50	59	3,7	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				57	62	1,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	64	1,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
29	7,239	171,3	0,012	58	64	50,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	62	38,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	63	2,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
30	7,564	163,9	0,196	57	62	41,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				58	64	15,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				46	59	12,2	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				51	60	6,8	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	63	5,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				56	62	4,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				57	64	2,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				54	61	2,3	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				45	59	2,0	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				51	61	1,8	Piridil → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								

1,4-bis(2,2'-dipirrometil)benzeno (5)

Otimização de geometria

Distâncias (Å)	
C(11) – C(1)	1,52609
C(11) – C(23)	1,50367
C(11) – C(3)	1,50748
C(23) – N(25)	1,36963
N(25) – C(27)	1,36637
C(27) – C(29)	1,37597
C(29) – C(31)	1,42009
C(31) – C(23)	1,37944
C(13) – N(15)	1,37132
N(15) – C(17)	1,36798
C(17) – C(19)	1,37398
C(19) – C(21)	1,42185
C(21) – C(23)	1,37987
Ângulos (°)	
Diedro Fenila	-7,3502
Planos dos Pirróis	-87,04279

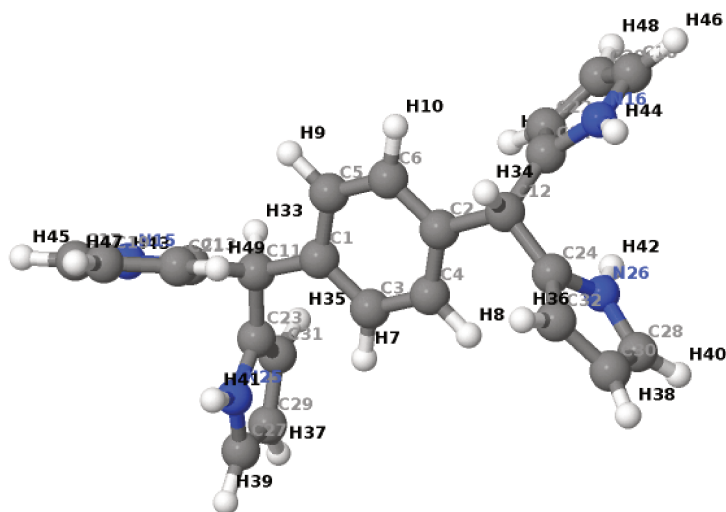


Tabela A.12: Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (5).

Transições eletrônicas

Tabela A.13: Transições eletrônicas calculadas para (5) e respectivas atribuições.

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições
1	4,929	251,5	0,023	97	98	98,5	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$ HOMO → LUMO
2	4,955	250,2	0,001	96	98	97,7	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
3	5	247,968	0,012	97	99	93,3	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
4	5,063	244,9	0,012	96	99	98,6	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
5	5,265	235,5	0,000	95 93	98 99	88,3 4,0	Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$ Pirrol → Fenila $\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanômetros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado							
Continuação ⇒							

Tabela A.13 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
6	5,36	231,3	0,000	94	98	91,5	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	5,424	228,6	0,072	95	99	91,0	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
8	5,452	227,4101247249	0,001	94	99	80,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				88	98	4,6	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				93	99	4,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	98	3,9	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
9	5,598	221,5	0,001	93	99	32,2	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	99	17,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				88	98	17,2	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				91	98	8,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	99	7,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	98	6,0	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	98	5,1	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
10	5,971	207,6	0,095	97	100	44,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	101	37,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				93	98	6,1	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	102	2,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	100	2,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
11	5,973	207,6	0,106	97	101	47,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	100	39,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	100	2,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	102	2,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
12	6,008	206,4	0,208	93	98	69,9	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	103	6,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	101	5,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	99	4,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	102	3,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				88	99	3,3	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
13	6,101	203,2	0,027	96	102	31,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	103	30,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				93	98	8,0	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	101	6,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	100	5,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.13 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
14	6,103	203,1	0,031	89	98	3,1	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	103	3,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	100	2,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	101	2,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				91	99	2,0	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	102	42,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	103	25,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	101	6,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	100	5,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	103	4,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	100	3,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	101	3,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	98	1,8	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	102	1,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
15	6,159	201,3	0,003	92	98	72,9	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				91	98	22,0	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
16	6,23	199,0	0,012	92	99	42,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				90	98	40,5	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	98	7,5	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	103	1,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
17	6,233	198,9	0,017	91	98	28,8	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				93	99	28,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	99	15,0	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				90	99	13,1	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	98	6,2	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
18	6,258	198,1	0,053	92	99	38,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				90	98	38,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				91	99	18,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
19	6,272	197,7	0,003	89	98	56,2	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				91	99	21,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				90	98	15,9	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
20	6,289	197,1	0,001	88	98	27,8	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				91	98	25,1	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	99	22,1	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.13 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
				93	99	9,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	98	7,6	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
21	6,361	194,9	0,000	90	99	70,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	99	23,2	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
22	6,377	194,4	0,167	91	99	42,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				88	99	25,0	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	98	15,7	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	99	9,2	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
23	6,399	193,7	0,007	96	101	46,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	100	41,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	103	6,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
24	6,402	193,7	0,001	97	101	44,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	100	42,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	103	6,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
25	6,494	190,9	0,019	96	102	42,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	103	29,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	102	9,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	100	5,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	100	4,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
26	6,506	190,6	0,000	96	103	50,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	102	42,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
27	6,536	189,7	0,311	95	100	32,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	102	30,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	103	21,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	100	6,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	103	2,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
28	6,543	189,5	0,068	95	102	39,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	103	20,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	103	19,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	100	7,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	102	3,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				88	99	3,2	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
29	6,556	189,1	0,540	95	101	41,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				88	99	19,9	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	100	18,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	102	9,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				91	99	2,0	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	101	1,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
30	6,665	186,0	0,038	94	101	30,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	100	16,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	103	12,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	103	6,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	102	5,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				97	102	5,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	99	3,0	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	103	2,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				93	101	1,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				96	100	1,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
	93	102	1,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$			

eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F₀ = Força do Oscilador
OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado

1 **Bisdipirrometeno (6)**2 **Otimização de geometria**

Distâncias (Å)	
C(11) – C(1)	1,48147
C(11) – C(23)	1,42933
C(11) – C(17)	1,38617
C(23) – N(25)	1,37564
N(25) – C(27)	1,34503
C(27) – C(29)	1,39205
C(29) – C(31)	1,39974
C(31) – C(23)	1,40422
C(17) – N(15)	1,39701
N(15) – C(13)	1,31176
C(13) – C(21)	1,43846
C(21) – C(19)	1,36543
C(19) – C(17)	1,44523
Ângulos (°)	
Diedro Fenila	-55,45341
Planos dos Pirróis	-4,89733

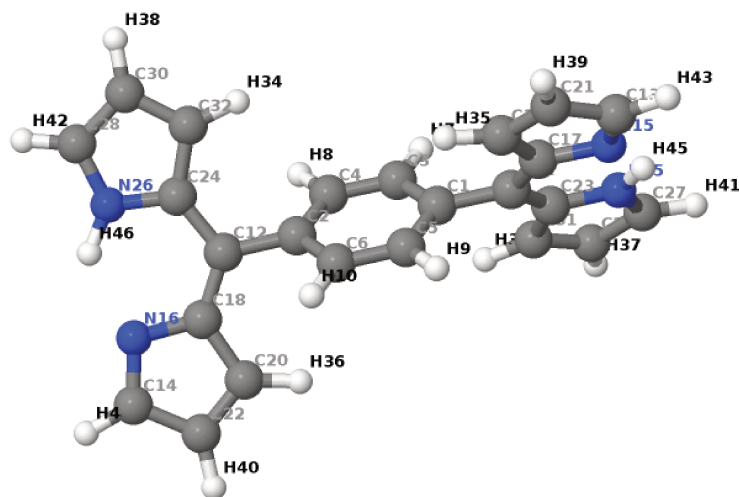


Tabela A.14: Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (6).

3 **Transições eletrônicas**

Tabela A.15: Transições eletrônicas calculadas para (6) e respectivas atribuições.

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
1	3,031	409,5	0,041	94	96	85,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	97	13,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				HOMO → LUMO				
2	3,039	408,4	0,111	95	96	85,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	97	13,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				HOMO → LUMO				
3	3,371	368,2	0,142	95	97	61,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				93	96	23,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	97	7,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.15 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
4	3,38	367,2	0,294	94	97	56,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	96	28,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				93	97	8,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
5	3,56	348,6	0,115	93	96	54,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	97	14,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	97	24,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
6	3,578	346,9	0,329	92	96	48,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	97	28,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				93	97	13,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	3,9	318,2	0,457	91	96	97,2	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
8	4,034	307,7	0,001	86	96	51,0	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				87	97	29,5	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				89	97	3,5	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				88	96	3,5	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
9	4,034	307,7	0,019	87	96	53,5	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				86	97	28,2	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				89	96	12,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
10	4,107	302,2	0,001	92	97	59,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				93	96	17,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				90	96	14,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
11	4,12	301,2	0,004	93	97	76,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	96	21,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
12	4,148	299,2	0,01	90	96	56,9	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	97	15,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	97	9,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				86	96	8,0	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
13	4,154	298,8	0,053	89	96	68,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				90	97	13,6	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				87	96	10,6	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
14	4,248	292,1	0,000	91	97	92,4	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.15 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
15	4,342	285,8	0,000	86	96	5,6	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				88	96	85	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
16	4,588	270,5	0,006	89	96	10,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				88	97	38,5	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				90	97	49,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
17	4,639	267,5	0,001	90	96	16,2	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	97	81,3	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
18	4,68	265,2	0,009	88	97	52	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				90	97	28,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	98	10	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
19	4,696	264,3	0,001	95	98	97	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
20	4,702	263,9	0,032	94	98	80,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				95	99	9,2	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				88	97	5,6	Fenila → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
21	4,732	262,3	0,085	95	99	88,6	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	98	9,3	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
22	4,732	262,3	0,019	94	99	98	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
23	5,07	244,8	0,000	87	97	63,9	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				86	96	34,5	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
24	5,07	244,8	0,000	86	97	63,2	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				87	96	35,2	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
25	5,19	239,1	0,004	85	96	93,7	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
26	5,413	229,3	0,148	84	96	83	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				91	99	8	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
27	5,47	226,9	0,075	85	97	90,8	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
28	5,591	221,9	0,002	91	98	49,8	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				88	99	25,5	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								
Continuação ⇒								

Tabela A.15 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%	Atribuições	
				93	99	11,8	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	98	7,1	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
29	5,689	218,2	0,025	93	98	98,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
30	5,699	217,8	0,001	92	98	89,4	Pirrol → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
				91	98	5,4	Fenila → Fenila	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								

1 Cu(4-pyrdpm)₂ (7)

2 Otimização de geometria

Distâncias M – N (Å)	
Cu(28) – N(33)	1,98594
Cu(28) – N(32)	1,98594
Cu(28) – N(3)	1,97915
Cu(28) – N(4)	1,97915
Ângulos (°)	
N(33) – Cu(28) – N(32)	90,95353
N(32) – Cu(28) – N(4)	98,06011
N(4) – Cu(28) – N(3)	91,40171
N(3) – Cu(28) – N(33)	98,06011
Diedro entre os ligantes	-32,80841

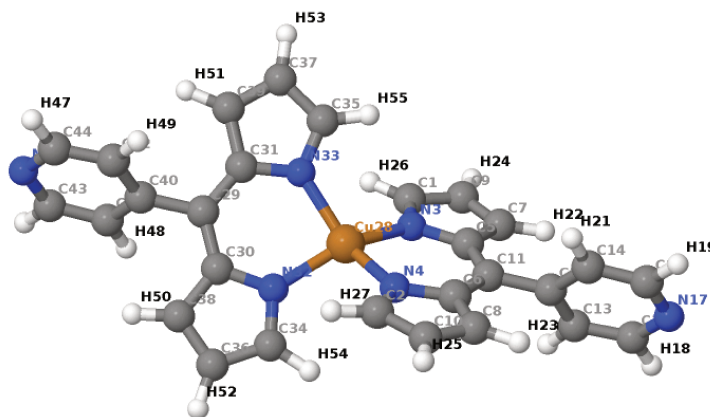


Tabela A.16: Distâncias e ângulos importantes obtidos via DFT para (7).

3 Transições eletrônicas

Tabela A.17: Transições eletrônicas calculadas para (7) e respectivas atribuições.

#	eV	nm	F ₀	OI	OF	%		Atribuições	
1	1,571	789,2	0	124	126	α	18,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	127	α	23,1	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	125	β	27,2	Pirrol → Cobre	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	β	17,0	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanômetros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação ⇒									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
2	1,584	782,7	0	124	127	β	11,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	α	1,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	126	α	27,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	α	18,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	125	β	15,1	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	β	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	β	25,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	β	10,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
3	1,758	705,3	0,001	85	125	β	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				95	125	β	2,1	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				99	125	β	6,3	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				102	125	β	5,5	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				106	125	β	11,3	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				110	125	β	6,5	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				112	125	β	14,7	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				120	125	β	39,2	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				99	127	β	1,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				106	127	β	1,8	Cobre $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				112	127	β	2,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				120	127	β	3,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
4	1,94	639,1	0,001	124	126	α	3,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	127	α	4,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				103	125	β	5,7	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				109	125	β	7,2	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				122	125	β	4,9	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				124	125	β	51,8	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				123	126	β	4,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				109	127	β	1,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				124	127	β	13,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
5	1,979	626,5	0	92	125	β	1,8	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				103	125	β	19,6	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				109	125	β	22,1	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				122	125	β	22,6	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				124	125	β	17,0	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				123	126	β	1,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				103	127	β	3,2	Cobre $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				109	127	β	3,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
6	1,991	622,7	0	122	127	β	1,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	β	3,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	126	α	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	125	β	1,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				100	125	β	7,6	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				108	125	β	35,7	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				121	125	β	22,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				123	125	β	18,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				100	127	β	1,2	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				108	127	β	5,4	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				121	127	β	1,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	β	1,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
7	2,072	598,4	0,001	125	126	α	1,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				100	125	β	1,1	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				108	125	β	12,0	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				121	125	β	4,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				123	125	β	61,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				124	126	β	4,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				108	127	β	1,8	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				123	127	β	9,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
8	2,497	496,5	0	91	125	β	10,2	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				92	125	β	6,1	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				94	125	β	7,7	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				100	125	β	12,2	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				105	125	β	33,9	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				108	125	β	7,9	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				121	125	β	4,8	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				91	127	β	1,7	Cobre $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	127	β	1,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				94	127	β	1,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				100	127	β	2,0	Cobre $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				105	127	β	5,3	Cobre $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				108	127	β	1,1	Cobre $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
9	2,749	451,0	0,002	122	126	α	14,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	α	11,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	126	α	4,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	α	13,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
10	2,755	450,0	0,011	125	127	α	6,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	125	β	6,5	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				121	126	β	17,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	β	6,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	β	11,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	α	4,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	126	α	35,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	α	3,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	α	2,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	α	14,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	125	β	1,5	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				122	126	β	6,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	β	18,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	127	β	4,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	β	1,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
11	2,767	448,1	0,004	123	126	α	16,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	126	α	13,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	α	14,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	125	β	4,1	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				122	126	β	17,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	β	9,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	127	β	11,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	β	5,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
12	2,81	441,2	0,001	122	126	α	2,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	α	38,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	α	2,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	127	α	41,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	125	β	1,4	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				121	126	β	3,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	β	2,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	β	1,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	β	2,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	β	1,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
13	2,835	437,3	0,001	125	126	α	6,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	α	18,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	β	12,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	β	24,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
14	2,854	434,4	0,002	123	127	β	16,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	β	14,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	126	α	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	126	α	1,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	α	1,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	α	7,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	125	β	1,4	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				121	126	β	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	β	27,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	β	8,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	β	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	β	11,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	β	33,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				15	2,886	429,6	0	121	126
117	127	α	4,3					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
120	127	α	11,8					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
119	125	β	11,5					Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
120	126	β	28,7					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
119	127	β	9,4					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
16	2,909	426,2	0	117	126	α	4,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				120	126	α	15,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				121	127	α	23,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				120	125	β	7,2	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				119	126	β	17,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				120	127	β	21,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
17	3,082	402,3	0,142	122	126	α	5,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	α	10,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	α	5,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	127	α	9,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				103	125	β	1,1	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				109	125	β	12,1	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				122	125	β	32,8	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				123	126	β	9,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				109	127	β	1,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				122	127	β	1,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	β	8,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
18	3,119	397,5	0,103	123	126	α	2,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	126	α	6,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	α	2,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	α	32,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				100	125	β	1,5	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				108	125	β	1,7	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				121	125	β	3,4	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				123	125	β	2,0	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				124	126	β	4,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	β	40,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
19	3,314	374,1	0	119	125	β	81,4	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				120	126	β	2,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	127	β	8,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
20	3,377	367,1	0,018	123	126	α	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	α	2,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				89	125	β	1,0	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				91	125	β	1,8	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				100	125	β	5,7	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				105	125	β	1,7	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				108	125	β	13,1	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				121	125	β	54,7	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				122	126	β	2,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	β	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				108	127	β	1,8	Cobre $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	127	β	4,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	β	2,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
21	3,421	362,4	0,003	111	126	α	2,7	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	126	α	19,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117	126	α	2,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				112	127	α	2,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				113	127	α	14,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				112	125	β	2,0	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				113	125	β	5,4	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				120	125	β	3,4	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				111	126	β	2,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	126	β	19,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				110	127	β	1,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				113	127	β	11,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
22	3,429	361,6	0	112	126	α	2,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				113	126	α	17,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				111	127	α	2,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	127	α	17,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117	127	α	1,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				111	125	β	1,1	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				114	125	β	8,4	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				110	126	β	1,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				112	126	β	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				113	126	β	17,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				111	127	β	1,7	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	127	β	13,1	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
23	3,463	358,0	0,387	124	126	α	11,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				92	125	β	1,2	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				103	125	β	8,4	Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				109	125	β	3,2	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				122	125	β	24,4	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				124	125	β	1,0	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				121	126	β	5,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	β	12,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				103	127	β	1,0	Cobre $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				122	127	β	6,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	β	10,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				24	3,506	353,6	0,073	120	126
121	127	α	3,5					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
85	125	β	1,4					Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
99	125	β	2,0					Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
102	125	β	2,3					Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
106	125	β	3,7					Cobre $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
110	125	β	10,4					Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
112	125	β	10,7					Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
120	125	β	43,4					Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
112	127	β	2,0					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
25	3,654	339,3	0	117	126	α	19,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				120	126	α	58,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				121	126	α	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				110	127	α	1,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
26	3,686	336,4	0,015	121	127	α	3,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				112	125	β	1,6	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				120	125	β	2,9	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				119	126	β	2,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				120	127	β	5,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	α	34,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	α	11,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	α	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	126	β	39,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	127	β	8,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	β	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				27	3,723	333,0	0	110	126
117	127	α	11,4					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
120	127	α	69,0					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
120	126	β	13,4					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
28	3,73	332,4	0,163	122	126	α	25,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	126	α	2,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	α	19,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	127	α	2,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	125	β	1,4	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				121	126	β	26,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	β	3,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	β	14,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	127	β	2,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				29	3,746	331,0	0	112	126
111	127	α	2,5					Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
111	128	α	2,5					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
114	128	α	4,2					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
112	129	α	3,1					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
113	129	α	5,0					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
114	129	α	1,1					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
116	130	α	9,9					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
115	131	α	7,3					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
116	131	α	5,9					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
114	125	β	1,3					Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
110	126	β	1,5					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
112	126	β	1,7					Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
30	3,747	330,9	0	111	127	β	2,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				111	128	β	2,6	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	128	β	4,0	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				110	129	β	1,4	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				112	129	β	1,5	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				113	129	β	5,0	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	129	β	1,2	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	130	β	9,8	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	131	β	7,0	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	131	β	6,3	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				111	126	α	3,8	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				112	127	α	2,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				111	128	α	1,1	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				112	128	α	2,3	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				113	128	α	5,4	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				111	129	α	2,7	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	129	α	4,1	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	130	α	13,3	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	131	α	2,6	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	131	α	7,8	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				111	126	β	3,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				110	127	β	1,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				112	127	β	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				110	128	β	1,6	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				112	128	β	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				113	128	β	5,4	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				111	129	β	2,6	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	129	β	4,0	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	130	β	13,3	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	131	β	2,8	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	131	β	7,5	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
31	3,784	327,7	0	121	126	α	50,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117	127	α	7,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				120	127	α	1,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				120	126	β	34,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	127	β	1,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
32	3,845	322,5	0,046	117	126	α	6,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				121	127	α	41,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
33	3,86	321,2	0	119	126	β	8,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				120	127	β	38,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	126	α	11,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				119	127	α	11,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				119	128	α	6,8	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				119	129	α	12,2	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	125	β	8,4	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				118	126	β	13,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	127	β	9,2	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	128	β	6,3	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	129	β	12,9	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
34	3,864	320,9	0	118	126	α	15,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	127	α	9,2	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	128	α	12,6	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	129	α	6,6	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				117	125	β	7,2	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				117	126	β	15,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				117	127	β	7,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				117	128	β	13,2	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				117	129	β	6,2	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
35	3,938	314,8	0,001	123	126	α	2,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	125	β	1,5	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				121	126	β	30,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	126	β	11,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	127	β	7,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	β	43,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
36	3,959	313,2	0	123	126	α	12,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	α	8,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	α	1,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	125	β	1,0	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				121	126	β	9,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	126	β	15,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	127	β	37,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	β	10,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
37	3,974	312,0	0,001	122	126	α	39,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	α	3,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
38	3,998	310,1	0,003	123	127	α	45,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	126	β	2,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	127	β	7,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	126	α	5,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	126	α	18,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	127	α	53,9	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	127	α	4,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				122	126	β	2,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	127	β	13,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
39	4,074	304,3	0	113	126	α	1,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	127	α	1,7	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				111	125	β	3,1	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				114	125	β	79,8	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	125	β	2,3	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \pi^*$
				111	127	β	1,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	127	β	6,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
40	4,094	302,8	0,001	115	126	α	1,2	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	α	4,7	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	127	α	4,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	128	α	1,6	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	128	α	3,7	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	129	α	2,0	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	α	3,3	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	129	α	5,5	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	125	β	1,1	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				116	125	β	7,5	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				118	125	β	29,0	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				115	126	β	1,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	β	6,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118	126	β	1,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				116	127	β	4,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	128	β	1,0	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	128	β	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	128	β	2,8	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	129	β	1,9	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	129	β	2,8	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	β	4,4	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
41	4,1	302,4	0,001	115	126	α	6,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	α	1,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	127	α	4,1	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	128	α	2,2	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	128	α	3,8	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	128	α	5,4	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	129	α	1,1	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	α	1,8	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	129	α	2,9	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	125	β	6,7	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				116	125	β	1,2	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				117	125	β	27,9	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				115	126	β	7,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	β	1,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117	126	β	1,8	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				115	127	β	3,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	128	β	2,1	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	128	β	3,0	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	128	β	4,5	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	129	β	1,4	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	β	1,9	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
42	4,108	301,8	0,004	116	126	α	2,8	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	126	α	6,7	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				116	127	α	3,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	127	α	6,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				119	128	α	1,2	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				119	129	α	2,1	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				116	125	β	7,0	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				118	125	β	47,7	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				115	126	β	1,2	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	β	4,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	127	β	2,8	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	129	β	1,2	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
43	4,114	301,4	0,003	115	126	α	3,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	α	1,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118	126	α	8,1	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				115	127	α	2,7	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118	127	α	4,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	128	α	2,1	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
44	4,125	300,6	0,001	118	129	α	1,1	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				115	125	β	6,3	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				117	125	β	49,1	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				115	126	β	4,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	β	1,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	127	β	2,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	128	β	1,4	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				121	127	α	3,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				110	125	β	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				113	125	β	2,7	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				120	125	β	1,9	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	126	β	62,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	127	β	0,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				120	127	β	24,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
45	4,166	297,6	0,001	114	126	α	1,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				110	125	β	3,0	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				112	125	β	1,4	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				113	125	β	78,7	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				119	126	β	1,2	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				113	127	β	4,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	127	β	1,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				120	127	β	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
46	4,177	296,8	0	121	126	α	8,4	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117	127	α	8,3	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				113	125	β	2,0	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				114	125	β	1,2	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				119	125	β	1,6	Pirrol $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				119	126	β	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				120	126	β	15,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	127	β	58,8	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				120	127	β	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
47	4,191	295,8	0	119	126	α	1,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				116	127	α	1,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	127	α	1,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				125	128	α	12,7	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	α	8,1	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	129	α	6,8	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
48	4,198	295,3	0	116	125	β	23,4	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				115	126	β	2,7	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	β	3,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	127	β	2,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	128	β	12,6	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	129	β	8,7	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	β	7,6	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	126	α	1,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118	126	α	2,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				115	127	α	1,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118	127	α	1,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				124	128	α	10,2	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	128	α	6,2	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	α	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	129	α	12,4	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	125	β	21,2	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				115	126	β	3,8	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	β	2,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	127	β	2,1	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	128	β	10,5	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	128	β	6,6	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	β	11,7	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
49	4,23	293,1	0	117	126	α	61,7	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				120	126	α	9,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				121	127	α	20,6	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	126	β	4,0	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
50	4,242	292,3	0,014	119	126	α	2,1	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				119	127	α	1,8	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				124	128	α	7,7	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	128	α	7,2	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	α	6,6	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	129	α	24,1	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118	125	β	2,3	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				118	126	β	3,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	127	β	2,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				123	128	β	6,1	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	128	β	4,9	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	129	β	5,6	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
51	4,243	292,2	0,019	124	129	β	20,4	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118	126	α	4,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	127	α	2,1	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				124	128	α	7,7	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	128	α	22,8	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	α	7,4	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	129	α	5,0	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117	125	β	3,4	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				117	126	β	5,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				117	127	β	3,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				117	128	β	1,1	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				123	128	β	6,7	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	128	β	17,4	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	129	β	5,3	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	β	3,7	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
52	4,276	290,0	0	115	126	α	4,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118	126	α	16,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				115	127	α	2,2	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				118	127	α	8,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				124	128	α	1,7	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	128	α	3,0	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				125	129	α	1,7	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				115	125	β	7,9	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				116	125	β	1,8	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				117	125	β	8,9	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				117	126	β	20,1	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				117	127	β	9,7	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				123	128	β	1,6	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	128	β	3,0	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117	129	β	1,1	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				124	129	β	1,3	Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				53	4,279	289,7	0	116	126
119	126	α	12,4					Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
115	127	α	1,8					Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
116	127	α	5,2					Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
119	127	α	10,6					Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
125	129	α	2,5					Pirrol $\rightarrow$ Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
115	125	β	3,9					Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação $\Rightarrow$									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições	
54	4,289	289,1	0,016	116	125	β	12,5	Piridil → Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				118	125	β	8,0	Piridil → Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				118	126	β	15,5	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	127	β	10,9	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	128	β	1,1	Piridil → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	129	β	2,2	Piridil → Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				115	126	α	15,3	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	α	1,1	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	126	α	1,5	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				115	127	α	1,2	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	127	α	11,2	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	127	α	1,4	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				115	125	β	6,4	Piridil → Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				116	125	β	29,6	Piridil → Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				118	125	β	1,3	Piridil → Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				117	126	β	1,8	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	126	β	2,9	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	127	β	2,3	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				124	128	β	10,0	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				123	129	β	4,3	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
55	4,289	289,1	0	115	126	α	3,1	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	126	α	13,2	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	126	α	2,3	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				115	127	α	10,2	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				116	127	α	1,5	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				119	127	α	1,8	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				115	125	β	31,1	Piridil → Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				116	125	β	2,9	Piridil → Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$
				118	125	β	1,5	Piridil → Cobre	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
				117	126	β	2,1	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	126	β	4,5	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				117	127	β	1,3	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				118	127	β	2,6	Piridil → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
				123	128	β	4,3	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
				124	129	β	8,5	Pirrol → Piridil	$\pi \rightarrow \pi^*$
56	4,29	289,0	0	121	126	α	9,4	Pirrol → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				114	127	α	1,4	Piridil → Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$
				117	127	α	61,6	Pirrol → Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado									
Continuação ⇒									

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições					
57	4,453	278,4	0,004	120	127	α	10,5	Pirrol $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
				119	127	β	14,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				115	126	α	13,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				116	126	α	4,1	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				115	127	α	8,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				116	127	α	1,2	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				115	125	β	11,8	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$				
				116	125	β	1,2	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$				
				115	126	β	29,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				116	126	β	8,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				115	127	β	17,4	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				116	127	β	1,9	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
58	4,462	277,9	0,006	115	126	α	3,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				116	126	α	10,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				115	127	α	1,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				116	127	α	11,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				115	125	β	1,4	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$				
				116	125	β	10,7	Piridil $\rightarrow$ Cobre	$\pi \rightarrow \sigma^*$				
				115	126	β	7,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				116	126	β	26,0	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				115	127	β	2,6	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				116	127	β	21,8	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\pi \rightarrow \pi^*$				
				59	4,61	268,9	0	118	126	α	15,8	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
								118	127	α	3,3	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$
118	128	α	16,4					Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
118	129	α	8,9					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
117	126	β	26,0					Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
117	127	β	2,0					Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
117	128	β	15,2					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
117	129	β	7,4					Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
60	4,617	268,5	0	119	126	α	15,8	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
				119	127	α	3,8	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
				119	128	α	8,5	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
				119	129	α	15,9	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
				118	126	β	27,5	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
				118	127	β	2,2	Piridil $\rightarrow$ Pirrol	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
				118	128	β	6,9	Piridil $\rightarrow$ Piridil	$\sigma \rightarrow \pi^*$				
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado													
Continuação $\Rightarrow$													

Tabela A.17 – Continuação

#	eV	nm	F ₀	OI	OF		%	Atribuições
				118	129	β	14,7	Piridil $\rightarrow$ Piridil $\sigma \rightarrow \pi^*$
eV = Energia em elétron-volts; nm = Comprimento de onda em nanometros; F ₀ = Força do Oscilador OI = Orbital molecular inicial; OF = Orbital molecular final; % = Contribuição da transição para o estado								