

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



*Este exemplar corresponde a redução final da Tese
defendida por Alberto dos Santos Marques e
Aprovada pela Comissão Julgadora.*

Chhiu-Tsu Lin
13/09/84

"ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DAS PROPRIEDADES
DE LUMINESCÊNCIA DA CUMARINA À 77 K"

ALBERTO DOS SANTOS MARQUES

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: PROF. DR. CHHIU-TSU LIN

CAMPINAS-1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"A floresta esconde todos os símbolos"
Álvaro Maia (Humaitã 1893-Manaus, 1969)

*Para o Seu Flavio
e Dona Benedicta*

AGRADECIMENTOS

- De maneira especial expresso a minha profunda gratidão ao Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin, do Instituto de Química da UNICAMP, pela oportunidade de conhecer este ramo da Ciência, pelo descortino com que orientou este trabalho, pela agradabilíssima convivência durante esses anos todos, integridade, incentivo, amizade e muita paciência;

- Ao Prof. Dr. Yuji Takahata, do Instituto de Química da UNICAMP, pela ajuda como orientador de programa, pelos ensinamentos sobre a utilização do método HAM/3, pelas valiosas discussões e sugestões durante a realização deste trabalho, pela amizade, incentivo e paciência;

- Ao Prof. Dr. Pill Soon-Song, da Texas Tech University, U.S.A., pelas discussões, sugestões e incentivo no início deste trabalho;

- À Profª Drª Teresa Dib Zambon Atvars, do Instituto de Química da UNICAMP, pela montagem do sistema de luminescência e ajuda nos primeiros espectros.

- Ao Prof. Carlos Alberto Caetano, pela montagem do aparato de luminescência, pelo auxílio em toda parte experimental, pelas valiosas discussões e sugestões e por ter, no convívio destes longos anos, exaustivamente me transmitido muito otimismo com relação ao inevitável funesto porvir;

- Ao Prof. Dr. Wladimir Oswaldo Negrão Guimarães, do Instituto de Física da UNICAMP, pelo apoio, incentivo e amizade;

- Ao Prof. Dr. Sebastião Ferreira Fonseca pela ajuda na purificação dos cristais da cumarina;

- Aos técnicos João Goes e Edvaldo, do Instituto de Física, pelo auxílio nas medidas com variação de temperatura e ao Fontana, da vidraria, pela solicitude e boa vontade com que resolveu meus problemas.

- Ao Prof. Octávio Hamilton Botelho Mourão, Magnífico Reitor da Universidade do Amazonas, pelo irrestrito apoio a este trabalho;

- Ao Instituto de Ciências Exatas da Universidade do Amazonas com extensão ao Departamento de Química, pela minha manutenção durante a realização deste trabalho;

- À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e especialmente à Diretoria do Instituto de Química, pelas facilidades concedidas para realização deste trabalho;

- À Direção do Centro de Computação da UNICAMP pelas facilidades computacionais;

- Ao Programa Institucional de Capacitação de Docentes (PICD-UA) pela bolsa (1980-1981) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa subsequente (1982-1984);

- À FAPESP (Proc. nº 1334/74); CNPq (Proc. nº 403304/79) e ao convênio CNEN-CTA 103092/74, pelos auxílios financeiros;

- À todos os colegas e amigos do Instituto de Química, que direta ou indiretamente tenham colaborado com seu apoio e incentivo;

- Ao Sidney Geraldo dos Santos, pelo desenho das figuras;

- À Valda Gostautas Carvalho e Marilza Vezehaci Roque, pela boa vontade e esmero no trabalho datilográfico;

- À Gianna, com especial carinho.

RESUMO

A espectroscopia de luminescência e espectro de polarização da cumarina (1,2 benzopirona), obtida do Cumarū (Tonka Bean) um produto natural da Amazonia e derivados, foram investigados em solventes polar e apolar a 77K. A emissão da cumarina em etanol $\sim 10^{-3}M$, mostrou uma relação de intensidades da fosforescência (P) e fluorescência (F) ($I_{rel} P/F = 1,29$) e em n-hexano o espectro de emissão foi obtido a $\sim 10^{-3}M$ e a $\sim 10^{-6}M$ ($I_{rel} P/F = 0,1$). Foi observado que a fluorescência da cumarina em N-hexano a $10^{-3}M$ mostrou-se deslocada (~ 45 nm) para o vermelho, em comparação àquela a $10^{-6}M$. Foi atribuído que a emissão a $10^{-3}M$ foi originada de espécies excímero e o espectro menos intenso a $10^{-6}M$ de um monômero. Estudos comparativos do comportamento fotofísico da cumarina em meio apolar ($\sim 10^{-6}M$) e polar ($\sim 10^{-3}M$), deram evidências que a fluorescência e população do estado triplete na cumarina são fortemente alterados pela temperatura, solvente, átomo pesado externo. Isto foi devido a eficiente conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$, resultante da proximidade dos estados excitados singlete de menores energias $S_1(\pi\pi^*)$ e $S_2(n\pi^*)$. A velocidade da conversão interna aumentou com o aumento da temperatura e diminuiu com a polaridade do solvente. A velocidade do cruzamento intersistemas aumentou com o átomo pesado externo, o que está de acordo com as previsões do modelo de cálculos do efeito da proximidade e o comportamento fotofísico de outros compostos carbonílicos mais simples, com estados excitados singlete ($n\pi^*$) e ($\pi\pi^*$) próximos. O aumento na velocidade do cruzamento intersistemas foi via acoplamento spin-orbital-vibrônico, entre os estados ($n\pi^*$) e ($\pi\pi^*$).

Os derivados da cumarina foram divididos em dois grupos; o grupo (A) constituído de cumarinas com substituintes doadores de elétrons na posição sete e o grupo (B) com substituintes retiradores de elétrons na posição três e o grupo $-(CH_3)$ nas posições seis e sete. O grupo (A) tem um comportamento fotofísico diferente da cumarina em meio apolar, a conversão interna e a fluorescência foram os canais de desativação mais importantes das espécies excitadas. Entretanto foi observada em meio polar somente a fluorescência. Essas cumarinas devido as suas características fotofísicas, podem ser provavelmente utilizadas como meio ativo de lasers de corante, tal como o conhecido meio ativo 7-hidroxycumarina/etanol. Conforme a literatura, 5,7 dimetoxicumarina mostrou interessante reatividade com materias biológicas como o DNA. O grupo B tem comportamento fotofísico semelhante ao da cumarina nos dois solventes.

As energias de excitação teóricas ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) singlete e triplete foram calculadas usando o método semi empírico SCF-MO-CI HAM/3, para todas as cumarinas em meio apolar e algumas cumarinas ligadas por ponte de hidrogênio com o solvente, o resultado foi usado para ajudar nas interpretações experimentais. Tentou-se correlacionar também, as distribuições eletrônicas HOMO E LUMO obtidas do cálculo HAM/3, com as atividades química e fotobiológica das cumarinas.

ABSTRACT

The luminescence spectra and polarization spectra of coumarin (1,2-benzopyrone), obtained from Tonka Bean (Cumarū) which exist widely in Amazonia, have been investigated in polar and non-polar solvents at 77 K. The emission of coumarin in ethanol ($\sim 10^{-3}$ M) gives the intensity ratio of phosphorescence and fluorescence as ($I_{rel} P/F = 1,29$). The emission spectra of coumarin have been recorded also in n-hexane at ($\sim 10^{-3}$ M) and at $\sim 10^{-6}$ M ($I_{rel} P/F = 0,1$). It was observed that the fluorescence spectrum of coumarin in n-hexane at $\sim 10^{-3}$ M is more intense and red-shifted (~ 45 nm) in comparison with that at 10^{-6} M. We assigned the emission spectrum at $\sim 10^{-3}$ M as originated from the excimer species whereas the less intense spectrum at 10^{-6} M as monomer emission. Comparative studies of the photophysical behavior of coumarin in non-polar solvent ($\sim 10^{-6}$ M) and polar ($\sim 10^{-3}$ M), provided the evidences that the fluorescence and triplet formation in coumarin is strongly altered by the temperature, solvent and external heavy-atom. This is probably due to the efficient $S_1 \rightarrow S_0$ internal conversion resulted from the proximity of the lowest energy $S_1(\pi\pi^*)$ and $S_2(n\pi^*)$ singlet states. The internal conversion rate increase with increasing temperature and decreasing solvent polarity. The intersystems crossing rate increases with the external heavy atom, which is in agreement the predictions from model calculations of the proximity effect and the photophysical behavior of some simple aromatic ketones with close-lying $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ singlet states. The enhancement in the intersystems crossing rate is probably

via the spin-orbit-vibronic coupling route between ($n\pi^*$) and ($\pi\pi^*$) states.

The derivatives of coumarin can be divided into two groups: the group (A), constituted of coumarins with electron-donors substituents in the position seven, and the group (B) are electrons-withdraw substituents in the three position and the ($-\text{CH}_3$) group in the six and seven positions. The group (A) of coumarin derivatives have different photophysical behavior than coumarin molecule in non-polar solvents, the internal conversion and the fluorescence are both more important for the desatiation of excited species. However, we observed only fluorescence for group (A) in polar solvents. Because of photophysical characteristics of these coumarins, they could be employed as the active media for dye-lasers, such as well-known active media 7-hydroxy-coumarin/ethanol. As shown in the literature, the coumarin 5,7-dimethoxycoumarin also show some interesting reactivities with biological materials, e.g. DNA. The group (B) has photophysical behavior similar to the coumarin molecules in both solvents.

Theoretical calculations on the excitation energies of ($\pi\pi^*$) and ($n\pi^*$), singlet and triplet states have been calculated using HAM/3 SCF MO CI semiempirical method for all coumarins in non-polar solvents and for some coumarins in hydrogen-bonded solvents the results were used to assist the experimental interpretations. From electron distributions of HOMO and LUMO resulted from the HAM/3 calculation, we attempt also to correlate them with the chemical and photobiological activities.

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO.....	1
I.1) A Absorção de Luz por Hidrocarbonetos Aromáticos..	1
I.2) Um Pouco de História.....	8
I.3) Transições não Radiativas.....	9
I.4) O Espectro de Emissão.....	22
I.5) O Princípio Franck-Condon.....	23
I.6) O Tempo de Vida.....	27
I.7) Efeito do Solvente e do Substituente.....	27
I.8) O Efeito da Proximidade.....	31
I.9) Excímeros.....	37
I.10) A Cumarina (1,2-benzopirona).....	39
I.11) Os Derivados da Cumarina.....	44
I.12) Objetivos.....	46
<u>CAPÍTULO II</u>	
EXPERIMENTAL.....	48
II.1) Introdução.....	48
II.2) A Extração e Purificação da Cumarina.....	48
II.3) A Purificação dos Derivados da Cumarina e dos Sol- ventes.....	49
II.4) O Arranjo Experimental.....	51
II.5) Os Espectros de Absorção da Cumarina.....	55
<u>CAPÍTULO III</u>	
ESTUDOS DE ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA DA CUMARINA À 77K.....	61

	Página
III.1) Previsões da Teoria de Grupo.....	61
III.2) O Efeito do Solvente e da Concentração.....	67
III.3) Efeito da Temperatura.....	83
III.4) O Efeito da Força da Ponte de Hidrogênio.....	92
III.5) O Efeito do Átomo Pesado Externo.....	97
 <u>CAPÍTULO IV</u>	
O ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE LUMINESCÊNCIA A 77K DOS DERIVADOS DA CUMARINA.....	106
IV.1) Introdução.....	106
IV.2) Os Derivados da Cumarina em n-hexano.....	107
IV.3) Os Derivados da Cumarina em Etanol.....	131
 <u>CAPÍTULO V</u>	
O MÉTODO SEMI EMPÍRICO HAM/3.....	160
V.1) Introdução.....	160
V.2) A Energia HAM.....	161
V.3) Os Estados de Transição HAM/3.....	168
V.4) O Cálculo das Energias de Excitação Singlete.....	171
V.5) A Posição Relativa dos Estados Excitados do Benzaldeído.....	173
V.6) O Efeito dos Para-Substituintes do Benzaldeído na Posição Relativa dos Estados Excitados.....	178
V.7) A Acetofenona e o Efeito dos Para-Substituintes..	187
V.8) Otimização de Ponte de Hidrogênio.....	197
 <u>CAPÍTULO VI</u>	
AS PREVISÕES DO MÉTODO SEMI EMPÍRICO HAM/3 PARA A CUMARINA E DERIVADOS.....	203
VI.1) Introdução.....	203

	Página
VI.2) Os Cálculos HAM/3 para 2-pirona.....	204
VI.3) As Energias de Excitação HAM/3 para a Cumarina..	205
VI.4) As Previsões HAM/3 para os Derivados da Cumarina.	221
VI.5) A Reatividade das Cumarinas Segundo o Método HAM/3	249
<u>CAPÍTULO VII</u>	
DISCUSSÃO E CONCLUSÃO.....	254
VII.1) A Fotofísica da Cumarina em n-hexano a 77K.....	254
VII.2) A Fotofísica da Cumarina em Etanol a 77K.....	261
VII.3) A Fotofísica dos Derivados da Cumarina em n-hexa no a 77K.....	268
VII.4) A Fotofísica dos Derivados da Cumarina em Etanol a 77K.....	281
VII.5) Aplicações.....	287
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	289

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1) A Absorção de Luz por Hidrocarbonetos Aromáticos⁽¹⁻⁴⁾

Os compostos orgânicos e biológicos têm vários tipos de orbitais; sigma ligante (σ), sigma antiligante (σ^*), pi ligante (π), pi antiligante (π^*) e o orbital não ligante (n). Cada orbital tem uma energia associada, os orbitais π têm maior potencial de ionização que o orbital n, geralmente, o orbital σ tem menor potencial de ionização e juntamente com o orbital π , participam da ligação entre os átomos, para formação das moléculas, daí serem sensíveis às constantes vibracionais ao contrário do orbital n, que pouco contribue para a ligação.

No estado fundamental S_0 da molécula os elétrons permanecem emparelhados em cada orbital, conforme Pauli e Aufbau.

No estado excitado os orbitais π^* são geralmente dispostos como de menor energia que o orbital σ^* , ver figura I.1, parte A.

A molécula submetida a uma fonte de excitação como uma lâmpada de Hg ou Xe de alta pressão, produz estados eletronicamente excitados através das transições entre os orbitais; ($n \rightarrow \pi^*$) e ($\pi \rightarrow \pi^*$), para citar as mais comuns.

A absorção da luz por uma molécula segue algumas regras ou aproximações, explicáveis através de um modelo de mecânica quântica e teoria de grupo.

A absorção de luz acontece pela interação do vetor elé-

trico da luz com os elétrons da molécula; em uma primeira aproximação, seria como a interação do vetor elétrico da luz E com o momento dipolar elétrico da molécula. O momento dipolar da molécula, R , é calculado pela média da distância e direção entre os elétrons, dada pelo vetor r . O operador para absorção de luz é:

$$R = e \sum_i r_i \quad (I.1)$$

r_i é o operador do momento dipolar para o elétron i . A absorção depende da existência de um estado de maior energia que o fundamental:

$$E_n - E_m = h\nu \quad (I.2)$$

e da integral do momento de transição, que representa o deslocamento de carga (mudança do momento dipolar) durante a transição, que não deve ser igual a zero.

$$R_{mn} = \langle \psi_m | R | \psi_n \rangle \quad (I.3)$$

A absorção estimulada e a emissão espontânea entre dois estados eletrônicos, dependem das grandezas do momento de transição conectado a esses estados; além da emissão espontânea (A_{mn}) depender da frequência (ν) na qual a transição ocorre:

$$B_{mn} = \left(\frac{8\pi^3}{3h^2c} \right) |R_{mn}|^2 \quad (I.4)$$

$$A_{mn} = \left(\frac{64\pi^4}{3hc^3}\right) \nu^3 |R_{nm}|^2 \quad (I.5)$$

onde (B_{mn}) é absorção estimulada.

A intensidade da transição entre os estados Ψ_n e Ψ_m , chamado força do oscilador, é dado:

$$f_{mn} = \left(\frac{8\pi^2 c \nu m}{3he^2}\right) |R_{mn}|^2 \quad (I.6)$$

onde m é a massa do elétron, ν é a frequência de absorção. A força do oscilador pode estar relacionada ao coeficiente de absorção experimental:

$$f_{mn} = 4,32 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu \quad (I.7)$$

onde $\int \epsilon d\nu$ é a banda de absorção integrada. As equações (I.6) e (I.7) tornam possível relacionar o momento de transição teórico e a força do oscilador experimental ou coeficiente de extinção molar.

A molécula ao absorver luz, excitações eletrônicas ocorrem e pode-se representá-las como na figura I.1.

A análise do momento de transição através da equação (I.3) e usando as regras de seleção tem-se que: Se $R=0$ a transição é proibida, se $R \neq 0$ a transição é permitida. Considerando também que a probabilidade de emissão e absorção dependem muito da grandeza de R , conforme as equações (I.4) e (I.5).

Na equação (I.3), R é calculado de forma aproximada devido às funções de onda da molécula serem também aproximadas; con

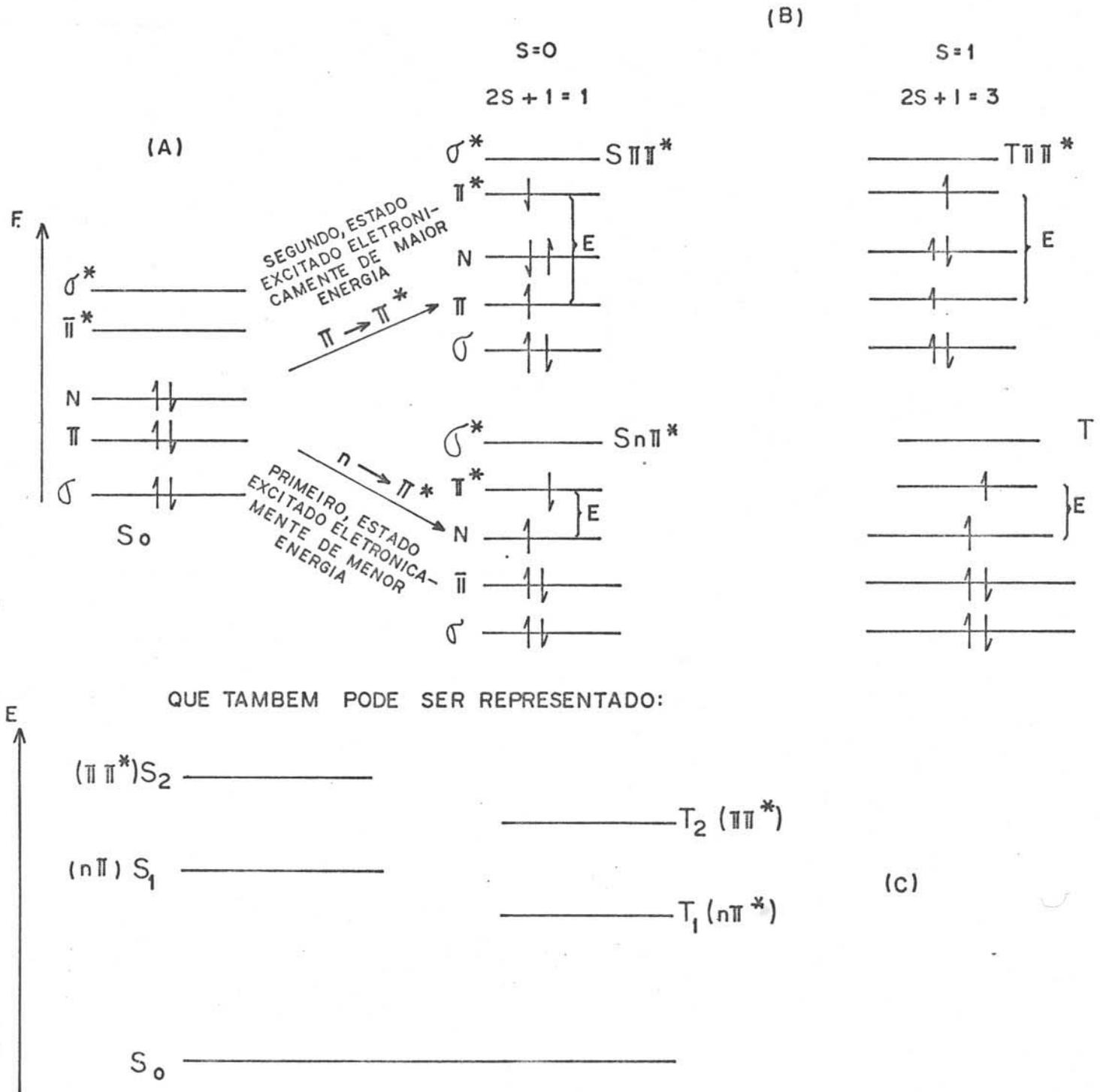


Figura I.1. (A) Estado fundamental hipotético S_0 ; (B) Absorção e formação dos estados excitados; (C) Representação do estado fundamental hipotético (S_0); Estados excitados singlete ($n\pi^*$) e ($\pi\pi^*$) e estados excitados triplete ($n\pi^*$) e ($\pi\pi^*$)

sidera-se que apenas um elétron \bar{e} é excitado na transição e que as energias dos orbitais são as mesmas nos estados fundamental e excitado. Também considera-se que na função de onda total, a parte vibracional e spin são fatoradas fora, em relação a parte e-letrônica. O operador R interage somente com os elétrons. Seja,

$$\Psi_i \cong \phi_i X_i S_i \quad (I.8)$$

onde ϕ_i é parte eletrônica; X_i parte vibracional e S_i parte spin. Substituindo (I.8) em (I.3) temos:

$$R_{mn} \sim e \int \phi_n \Sigma r_i \phi_m d\tau_e \int X_n X_m d\tau_v \int S_n S_m d\tau_s \quad (I.9)$$

onde $d\tau_e$; $d\tau_v$ e $d\tau_s$ são as integrações sobre todas as coordenadas eletrônicas, vibracionais e spin, sendo que são independentes entre si.

A primeira integral de (I.9) é o momento de transição eletrônica R_e . A integral do momento de transição eletrônica para a transição $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$, $S_0 \rightarrow S_1$ será:

$$R_e = \int \phi_n(\pi\pi^*) r \phi_m d\tau \quad (I.10)$$

O operador r é um vetor que pode ser analisado através de três componentes r_x , r_y e r_z . A manipulação das operações de simetria pertencem a teoria de grupo. Há uma relação de R_e com a intensidade da transição, independente da simetria dos estados, para transição $(\pi \rightarrow \pi^*)$ as propriedades espaciais dos orbitais com respeito à sobreposição, mostram que essa transição é mais in-

tensa que a $^1(n \rightarrow \pi^*)$. O momento de transição resultante é pequeno para $^1(n \rightarrow \pi^*)$ e grande para $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$.

$$\int \phi_{\pi} r \phi_{\pi^*} d\tau \neq 0 \quad \text{e} \quad \int \phi_n r \phi_{\pi^*} d\tau = 0 \quad (I.11)$$

A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é permitida por dipolo elétrico e é polarizada no plano da molécula. Através da utilização da simetria dos estados pode-se concluir sobre a probabilidade de transição e a polarização da transição, conforme por exemplo, o naftaleno na referência (6). O vetor r afeta somente a simetria desses orbitais porém não a grandeza de suas sobreposições. A transição $(n \rightarrow \pi^*)$ envolve orbitais de diferentes direções. A função de onda de n tem sua amplitude máxima onde o orbital π^* é zero e vice-versa. O momento de transição resultante é pequeno. É uma transição permitida por dipolo magnético com polarização fora do plano. (5)

Um fator importante na determinação da transição molecular eletrônica r , é a natureza dos spins eletrônicos nos estados ψ_m e ψ_n . Se os spins permanecem emparelhados durante as transições, a integral $\int S_m S_n d\tau$ da equação (I.9) é um, se os spins vêm a ser desemparelhados durante a transição, então $\int S_m S_n d\tau$, será zero. Essa regra de seleção é mais rigorosa que a de simetria e sobreposição. Embora haja quebra nessa regra como o caso das transições singlete-triplete.

Se porém examinadas as transições $S_0 \rightarrow S_1$ ou S_2 (singlete \rightarrow singlete) e $S_0 \rightarrow T_1$ ou T_2 (singlete \rightarrow triplete), através da função de onda total - equação I.9 - composta da parte espacial e spin; para o estado fundamental S_0 tem-se:

$${}^1\Psi_0 = \Psi_\mu(1)\Psi_\mu(2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (\text{I.12})$$

spin

para o estado excitado (S_1):

$${}^1\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\mu(1)\Psi_\nu(2) + \Psi_\mu(2)\Psi_\nu(1)] \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (\text{I.13})$$

para o estado triplete (T_1):

$${}^3\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\mu(1)\Psi_\nu(2) - \Psi_\mu(2)\Psi_\nu(1)] \times \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (\text{I.14})$$

a transição $S_0 \rightarrow S_1$ ou S_2 , será:

$$R_{S_0 \rightarrow S_1 \text{ ou } S_2} = \langle {}^1\Psi_1 | r | {}^1\Psi_0 \rangle \neq 0 \quad (\text{I.15})$$

uma transição permitida por spin.

A transição $S_0 \rightarrow T_1$ ou T_2 ;

$$R_{S_0 \rightarrow T_1 \text{ ou } T_2} = \langle {}^3\Psi_1 | r | {}^1\Psi_0 \rangle = 0 \quad (\text{I.16})$$

será proibida por spin devido serem funções de onda ortogonais, teoricamente, na prática há uma probabilidade de transição muito pequena, possível através do acoplamento spin-orbital.

I.2) Um Pouco de História

Schmidt em 1896,⁽¹⁶⁾ observou dois tipos de fosforescências, uma vermelha e outra verde, quando tinha em meio rígido violeta metil. Jablonski⁽¹⁷⁾ definiu que em uma determinada molécula haviam duas fosforescências α e β e explicou através do seu diagrama, considerando um estado metaestável ou fosforescente, que energeticamente ficava abaixo do estado fluorescente. Ao absorver luz, a molécula desativava-se pelo caminho α (fluorescência) ou pelo caminho β (fosforescência), voltando ao estado fundamental.

Essa teoria foi quantitativamente verificada por Lewis, Lipkin e Magel.⁽¹⁶⁾ Em 1944 Lewis e Kasha⁽¹⁷⁾ estudando a carbazola em EPA a 90 K, mostraram que a fluorescência e a fosforescência tinham tipos de espectro diferentes, a fluorescência era emitida de um estado diferente do estado emissor da fosforescência. Para evitar desativações moleculares da fosforescência, os estudos de emissões moleculares mostraram melhores resultados em meio rígido. Em 1945 Lewis e Calvin⁽¹⁸⁾ e depois em 1949 Lewis, Calvin e Kasha⁽¹⁹⁾, detectaram a susceptibilidade magnética induzida por luz, em uma solução catiônica de fluoresceína e ácido bórico, em meio rígido, demonstrando a existência de elétrons desemparelhados no estado fosforescente. Weissman e Lipkin⁽²⁰⁾ em 1942, estudando a fosforescência da fluoresceína em ácido fosfórico a 95 K concluíram que este era um processo que envolvia uma transição de dipolo elétrico. Em 1955, Evans⁽²²⁾ mostrou que o estado fosforescente era responsável pelo paramagnetismo, usando medidas de tempo de vida da fos

forescência e susceptibilidade paramagnética.

Em 1952 E.V. Shpol'ski, ⁽²¹⁾ observou que em uma solução naftaleno/n-pentano a 77 K, os espectros de absorção e emissão, mostravam bandas muito mais finas que com qualquer outro solvente apolar em meio rígido. Concluiu que esse efeito do solvente era seletivo. As condições ideais para o aparecimento de espectros quase-lineares dos corantes, são obtidas quando o comprimento do eixo ao longo da molécula do solvente hidrocarboneto e do corante, eram muito próximos, por exemplo; o naftaleno tem comprimento 7,2 Å e o n-pentano 7,36 Å, a largura da linha espectral do naftaleno será maior em n-hexano (8,75 Å) que no n-pentano.

Rabane e Khizhmjakov, ⁽²¹⁾ observaram que a largura da banda diminuiu quando a temperatura cai de 77 K para 4 K.

I.3) Transições não Radiativas e Radiativas

El Sayed ^(7,14) estabeleceu as regras de seleção das transições não radiativas para moléculas grandes em meio rígido; mudanças muito grandes na distância internuclear do estado excitado em relação ao estado fundamental, indicam que os dois estados são formados por transições de caracteres diferentes, por exemplo, $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ em um composto heterocíclico. As transições não radiativas intersistemas $^1(n\pi^*) \leftrightarrow ^3(\pi\pi^*)$ ou $^1(\pi\pi^*) \leftrightarrow ^3(n\pi^*)$ podem ser até 100 vezes mais rápidas que aquelas entre estados do mesmo tipo, ou seja; $^1(n\pi^*) \leftrightarrow ^3(n\pi^*)$ ou $^1(\pi\pi^*) \leftrightarrow ^3(\pi\pi^*)$. O acoplamento spin-orbital de primeira ordem é proibido entre estados de mesma configuração, as regras de seleção para transições

não radiativas de primeira ordem singlete-triplete são: (7,14)

$$\langle S_{n\pi^*} | H_{SO} | T_{n\pi^*} \rangle \approx \langle S_{\pi\pi^*} | H_{SO} | T_{\pi\pi^*} \rangle \approx 0 \quad (I.17)$$

e

$$\langle S_{n\pi^*} | H_{SO} | T_{\pi\pi^*} \rangle \neq 0 \quad (I.18)$$

logo $n\pi^* \leftrightarrow \pi\pi^*$, $n\pi^* \leftrightarrow n\pi^*$, $\pi\pi^* \leftrightarrow \pi\pi^*$. Os dois últimos acoplamentos s̄o ocorrem em moléculas planares. A representação dessas regras está a seguir na figura I.2.

Naturalmente que os estados singlete e triplete nunca são puros mesmo no hélio. Pode-se mudar um estado singlete em um estado triplete ou vice-versa, por aplicação de uma força que mude a direção do momento spin magnético de um dos elétrons.

Em um sistema atômico ou molecular o momento magnético $\vec{\mu}$ de um elétron girando está relacionado com o seu momento angular \vec{s} através da seguinte expressão: (7)

$$\vec{\mu} = - [|e| / me] \vec{s} \quad (I.19)$$

A energia de interação entre o momento dipolar magnético $\vec{\mu}$ de um elétron, e o campo magnético devido ao seu movimento orbital com velocidade \vec{v} , no campo elétrico do núcleo \vec{E} , é classicamente dado por: (7)

$$H_1 = -\vec{\mu} \cdot (\vec{E} \times \vec{v}) \quad (I.20)$$

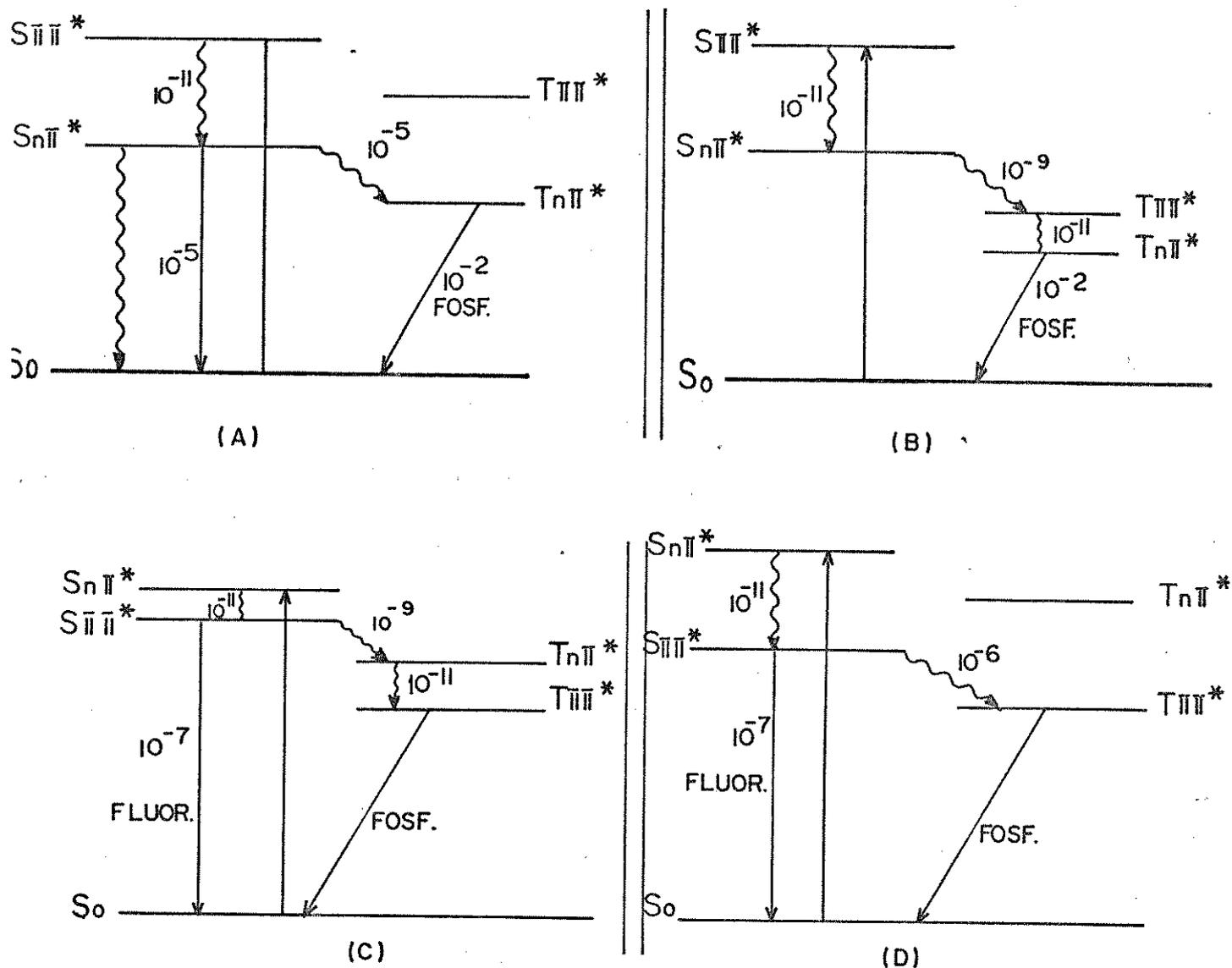


Figura I.2. O efeito do ordenamento e tipo de estado da velocidade acoplamentos spin-orbital, em moléculas com heteroátomos. (—) Radiativa, (~~~~) Transição não radiativa. Tempo envolvido em segundos⁽⁷⁾

Substituindo a equação (I.19) na equação (I.20) e considerando os efeitos relativísticos, a parte principal do Hamiltoniano resulta: (7)

$$H_{SO} = \frac{|e|\hbar}{2mc^2} (\vec{E} \times \vec{v}) \cdot \vec{s} = + \frac{|e|\hbar}{2m^2c^2} (\vec{E} \times \vec{p}) \cdot \vec{s} = \frac{1}{2m^2c^2} (\text{grad. } \vec{V} \times \vec{p}) \cdot \vec{s} \quad (\text{I.20})$$

onde V é a energia potencial do elétron. Para um campo Coulombico atômico $V = -Ze^2/r$ e a equação I.20 vem a ser:

$$H_{SO} = \frac{Ze^2}{2mc^2} \frac{1}{r^3} (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{s} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (\text{I.21})$$

A mistura entre os estados de diferentes multiplicidades ocorre como resultado da interação spin-orbital, H_{SO} . Para um potencial do campo central como em átomos, desprezando a interação spin-outro orbital, ou seja, a interação entre o spin de um elétron e o spin do outro, H_{SO} tem a forma: (7,8)

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \left[\frac{1}{r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \right] \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (\text{I.22})$$

onde o único acoplamento que está sendo considerado é entre o momento angular spin, \vec{S}_i e o momento angular orbital \vec{L}_i , do mesmo elétron, i . A somatória de todos os elétrons e a interação spin-outro orbital são desprezados. A grandeza do acoplamento spin-orbital depende da carga nuclear, o que dá origem ao efeito do átomo pesado, observado em transições entre estados de diferentes multiplicidades. (9) Como consequência do fato o Ha-

miltoniano spin-orbital, deve pertencer a uma representação totalmente simétrica do grupo de simetria molecular, os estados misturados via acoplamento spin-orbital, devem ter a mesma simetria total. Desta forma a simetria total (função de onda espacial x função de onda spin) dos dois estados, deve ser a mesma isto é; (7)

$$\langle S_k | H_{SO} | T_e^i \rangle = 0 \quad (I.23)$$

a menos que $\tau_{S_k} = \tau_{T_e^i}$. Nessa equação devido a interação spin-orbital os estados singlete de uma molécula poliatômica tem certa quantidade de caráter triplete e o estado triplete de menor energia tem similarmente algum caráter singlete.

Nessa equação S_k e T_e^i referem-se à função de onda total do k-ésimo estado singlete e T_e^i a função de onda de ordem-zero perturbada pela interação spin-orbital. Em moléculas de razoável simetria, esta regra de seleção causa a mistura dos estados triplete e singlete!

O Hamiltoniano usado anteriormente (H_{SO}) é de natureza eletrônica; as coordenadas nucleares são mantidas fixas no espaço. As perturbações vibracionais não são consideradas, devido considerações de simetria local ou molecular, quando há vibrações pouco simétricas, a molécula apresenta alguma distorção e o cancelamento de termo pode ser evitado e os termos vibrônicos podem ser introduzidos, na mistura singlete-triplete, e a interação spin-orbital ocorrerá na nova estrutura molecular distorcida. O Hamiltoniano total pode ser escrito: (7)

$$H = H_0 + H_{SO} \quad (I.24)$$

onde H_0 é o Hamiltoniano eletrônico independente-spin de ordem-zero para núcleo fixo, contém as usuais energias potencial e cinética para os elétrons, assim como os operadores da pura energia-spin. Ambos H_0 e H_{SO} contêm coordenadas nucleares como parâmetros. O Hamiltoniano é expandido - expansão Herzberg-Teller (39) - em uma série de Taylor, sobre a configuração de equilíbrio, (10) expressada em termos de coordenadas normais Q_i , do estado eletrônico fundamental para absorção $S_0 \rightarrow T_1$ ou para emissão do estado $T_1 \rightarrow S_0$. Os seguintes termos podem ser obtidos para o deslocamento nuclear de primeira ordem:

$$H(Q_i) = H_0^0 + H_{SO}^0 + \sum_i \left(\frac{\partial H_0}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \sum_i \left(\frac{\partial H_{SO}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \quad (I.25)$$

$$H(Q_i) \equiv H_0(Q_i) + H_{SO}(Q_i) + H_V + H_{SV} \quad (I.26)$$

$$H(Q_i) \equiv H_0(Q_0) + H' \quad (I.27)$$

onde H' é composto dos termos de interação spin-orbital (H_{SO}), interação vibrônica (H_V) e interação spin-vibrônica (H_{SV}). Os subscritos zero referem-se a posição nuclear de equilíbrio, na qual as derivadas parciais são avaliadas, Q_i refere-se ao $3n-6$ coordenadas normais do apropriado estado eletrônico. O H_{SO} e o H_{SV} misturam os estados por perturbação de primeira ordem, porém o H_V precisa de perturbação de segunda ordem (spin-orbital H_1 -vibrônico H_2).

Com a mistura dos estados S_1-T_1 via acoplamento spin-orbital, o estado de menor energia triplete de uma molécula poliatômica, terá algum caráter singlete e o estado singlete terá algum caráter triplete. De acordo com a teoria de perturbação de primeira ordem, a função de onda total T_1 (a qual é uma função de onda de ordem-zero perturbada pela interação spin-orbital) pode ser escrita: (7)

$$T_1 = T_1^0 + \sum_j \delta_{1j} S_j^0 \quad (I.28)$$

a somatória é sobre todos os estados singlete, δ_{1j} é o coeficiente de mistura entre T_1^0 e S_j^0 - ver referência (39). A função de onda do estado fundamental é dada por, S_0 ; (39)

$$S_0 = S_0^0 + \sum_l \delta_{0l} T_l^0 \quad (I.29)$$

a somatória é sobre todos os estados triplete.

O processo não radiativo de $S_n \rightarrow T_n$ é chamado cruzamento intersistemas (CIS) (figura I.3). Para moléculas grandes, a constante de velocidade do (CIS) é dado pela regra dourada de Fermi (11)

$$K_{nm} = \left(\frac{2\pi}{h}\right) \rho_n |H'_{nm}|^2 \quad (I.30)$$

onde ρ_n é a densidade de estados n , triplete quase degenerado com o estado singlete M , e H'_{nm} é o elemento de matriz do acoplamento ou mistura dos dois estados, m e n . Quanto mais forte a interação spin-orbital entre os estados, mais eficiente será

o cruzamento intersistemas (figura I.3). O acoplamento spin-orbital é mais pronunciado quando o elétron está em um orbital que tem grande probabilidade de estar próximo ao núcleo, especialmente um orbital que está próximo a um núcleo de número atômico alto - efeito do átomo pesado. Conforme a teoria da perturbação δ_{1k} o coeficiente de mistura entre os estados é dado por: (7)

$$\delta_{1k} = \frac{\langle T_1^0 | H_{SO} | S_k^0 \rangle}{|E_{T_1} - E_{S_k}|} \quad (I.31)$$

donde conclui-se também que a grandeza do acoplamento depende inversamente do ΔE entre o estado perturbados singlete e o estado triplete.

A probabilidade de transição radiativa entre T_1 e S_0 é proporcional ao quadrado da integral do momento da transição, \vec{M}_{T_1, S_0} , dado por: (7)

$$\vec{M}_{T_1, S_0} = \langle T_1 | \sum_i r_i | S_0 \rangle = \sum_j \delta_{1j} \vec{M}_{S_j, S_0} + \sum_l \delta_{0l} \vec{M}_{T_1, T_l} \quad (I.32)$$

a somatória é sobre todos os i elétrons, os termos como $\vec{M}_{T_1^0, S_0^0}$ e $\vec{M}_{T_j^0, S_i^0}$, desaparecem devido a ortogonalidade do spin (regras de seleção spin). (7) Essa equação dá duas importantes conclusões: (7) i) a probabilidade de transição radiativa da fosforescência é permitida pela possibilidade de mistura dos estados singlete e triplete através do acoplamento spin-orbital. Por isso, a fosforescência é menos provável, devido à pequena quantidade de mistura singlete, tendo como resultado o maior tempo de vida da fosforescência que a mais provável emissão radiativa sin

glete-singlete, fluorescência, ver figura I.3. ii) A característica da polarização da fosforescência será idêntica àquelas das transições de perturbação $S_0 \leftrightarrow S_k$ e $T_k \leftrightarrow T_1$.

Se o processo não radiativo ocorre entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade é chamado conversão interna (CI), ver figura I.3. Kasha⁽¹²⁾ observou que a maior parte das moléculas orgânicas aromáticas, têm como estado emissor o estado excitado de menor energia singlete e triplete (S_1 e T_1) (regra de Kasha). A exceção é o azuleno e derivados, a velocidade da CI é maior que 10^{11} s^{-1} .

A separação entre os estados singlete e triplete é determinada por duas vezes a integral de troca:

$$E_{(+)} - E_{(-)} = 2 K_{ij} \quad (I.33)$$

onde K_{ij} é a integral de troca eletrostática (energia de correlação Fermi) que tem a forma:

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_i(2) | \frac{1^2}{\bar{X}_1 - \bar{X}_2} | \phi_j(1)\phi_j(2) \rangle \quad (I.34)$$

onde $1^2/\bar{X}_1 - \bar{X}_2$ é a energia de repulsão Coulombica e \bar{X} são as coordenadas espaciais dos dois elétrons. Na equação I.33, $E_{(+)} - E_{(-)}$ representam as energias dos estados singlete e triplete, funções de onda espacial simétrica e antisimétrica respectivamente. A diferença de energia entre os dois estados singlete e triplete é de natureza eletrostática.

A diferença entre estados $\pi\pi^*$ (${}^1L_a - {}^3L_b$), conforme Platt⁽⁴⁾, em hidrocarbonetos aromáticos é da ordem de 10^4 cm^{-1} . (13)

Em compostos carbonílicos pequenos, a transferência de carga de orbital n para orbital π^* do anel benzênico é estimada $\sim 0,64 e$, onde e é a carga eletrônica transferida da vizinhança do oxigênio para a vizinhança do carbono mais próximo. Isso indica que não há grande sobreposição da densidade eletrônica dos orbitais n e π^* . O que quer dizer que a integral de troca eletrônica, equação I.34, será muito menor que no caso de hidrocarbonetos aromáticos, produzindo menor separação singlete-triplete para os estados $n\pi^*$ da carbonila, que é da ordem de 10^3 cm^{-1} . (11)

Em compostos carbonílicos aromáticos espera-se - por simetria - que o acoplamento spin-orbital seja bem maior que nos hidrocarbonetos aromáticos. A energia de separação S-T deve ser relativamente pequena. Pela equação I.32, o coeficiente de mistura será maior quanto menor a separação S-T, logo maior acoplamento.

A emissão da fosforescência do estado $^3(n\pi^*)$ proveniente do acoplamento com o estado $^1(\pi\pi^*)$ terá um tempo de vida mais curto ($\tau_0 \sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ s}$) que o $^3(\pi\pi^*)$ que é acoplado por um fraco estado $^1(n\pi^*)$ ou $^1(\sigma\pi^*)$ ($\tau_0 \sim 10^{-1} - 1 \text{ s}$). Devido o tempo de vida radiativo da fosforescência $\tau_0 = 1/k_p$ pode ser relacionado com a força do oscilador pela aproximada relação: (11)

$$\tau_0 = \frac{1,5}{f(\bar{\nu})^2} \quad (\text{I.34})$$

O cruzamento intersistemas tem como constante de velocidade, k_{cis} , com três ordens de grandeza maior para compostos carbonílicos aromáticos que para hidrocarbonetos aromáticos, (10^{-9} s^{-1} contra 10^{-6} s^{-1}), dando do maior grau de acoplamento spin-

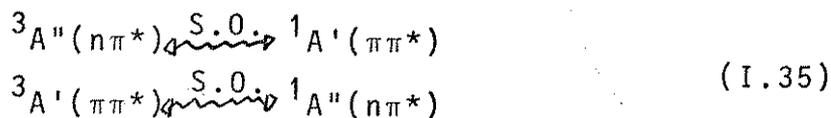
orbital na primeira classe de compostos.

O acoplamento spin-orbital vibrônico é tão importante para os compostos carbonílicos aromáticos, quanto o acoplamento spin-orbital é para a formação dos estados tripletes em relação aos hidrocarbonetos aromáticos. Esse acoplamento ocorre através de uma vibração que não é totalmente simétrica causando uma distorção da superfície de potencial do estado excitado de menor energia, afastada de sua configuração nuclear de equilíbrio, ao longo desse específico modo normal. A simetria da vibração deve ser tal que, o movimento capacite o estado excitado de menor energia, a assemelhar-se ao estado que está vibrônicamente acoplado. Os três últimos termos da equação I.28 - ver referência(39)- são os responsáveis pelo acoplamento spin-orbital-vibrônico. Espera-se maior interação vibrônica entre estados que estão próximos energeticamente.

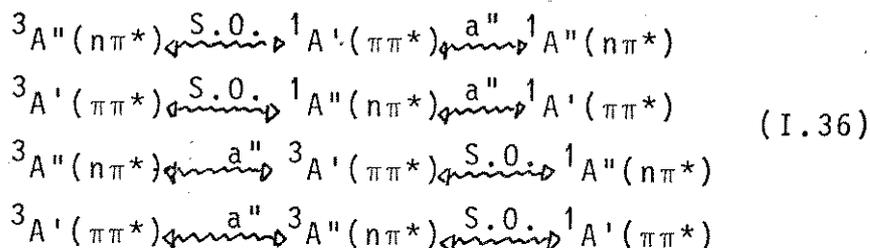
O grande problema é que o estado excitado triplete de menor energia de um composto aromático carbonílico, sendo $\pi\pi^*$ ou $n\pi^*$ não é puro, devido ter sido vibrônicamente perturbado; podemos representar pela equação: ⁽¹¹⁾ $T_1 = a^3(n\pi^*) + b^3(\pi\pi^*)$ onde a e b são coeficientes de mistura dos estados $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$. O tempo de vida e polarização óptica, podem ser usados para diferenciar os estados ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$), devido terem valores experimentais característicos diferentes; porém se houver fortes interações vibrônicas, as observações experimentais podem levar a resultados inconclusivos. ⁽¹⁵⁾ A cumarina por exemplo, que pertence ao grupo pontual C_s , considerando um plano de simetria que contenha a molécula, pode-se demonstrar os possíveis mecanismos de acoplamento. Um estado ($n\pi^*$) terá simetria A'' , sendo fora

do plano, e o estado ($\pi\pi^*$) terá simetria A' no plano.

direto acoplamento spin-orbital pode ser descrito:

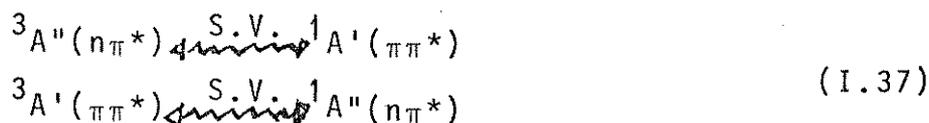


Os tipos de interações spin-orbital-vibrônica podem ser escritos como:



O segundo e o último esquemas referem-se a estados ${}^3(\pi\pi^*)$ diferentes entre si, pois a interação vibrônica no segundo ocorre no estado singlete, no último ocorre no estado triplete, através das vibrações a'' fora do plano necessárias para a mistura vibrônica.

Outros mecanismo podem ser responsáveis pelo aparecimento de vibrações fora do plano, envolvem termos spin-vibrônicos de primeira ordem, ao longo dos modos normais $a''(\partial H_{S0}/\partial Qa'')Qa''$ (o terceiro termo da equação I.28) - ver referência(39) - podem ser escritos como:



Mesmo com esses acoplamentos presentes, um método de boa resolução como a espectroscopia de luminescência a 77 K, auxiliado por um método semiempírico de orbitais moleculares como o método HAM/3, que é capaz de fornecer a posição relativa dos estados $n\pi^*$ singlete e triplete, pode-se explicar a fotofísica da cumarina e família, unindo as informações experimentais e cálculos.

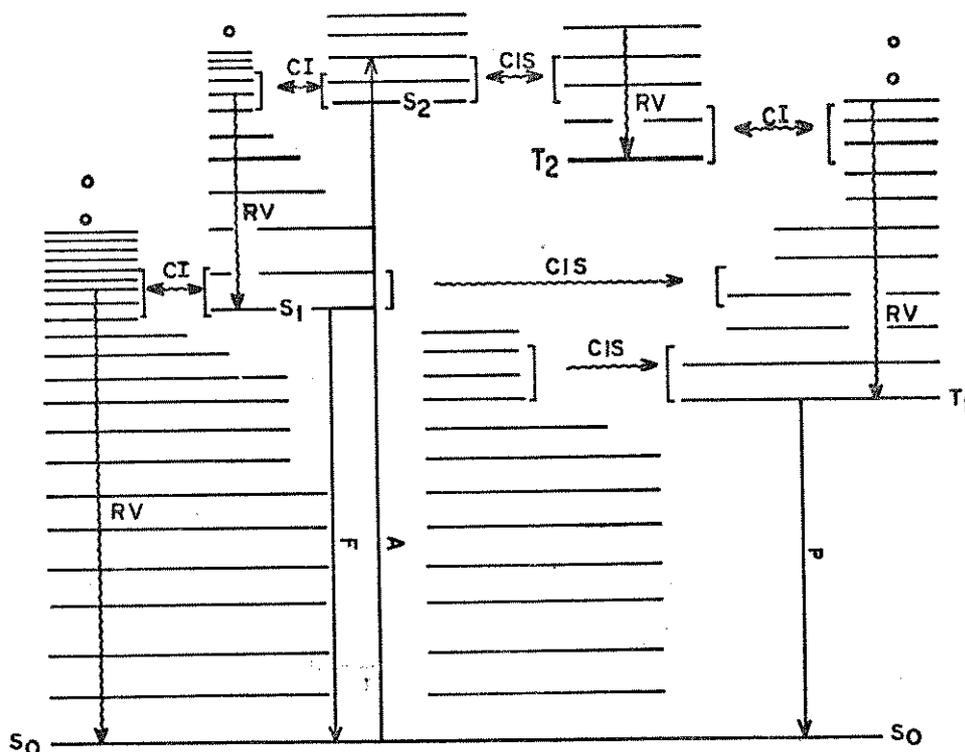


Figura I.3. Diagrama de Jablonski com a representação dos estados excitados. Os processos radiativos são linhas retas verticais. Os não radiativos são linhas onduladas. É dado também as faixas de tempo de vida de cada processo. 1) A-absorção; 2) F-fluorescência do estado de menor energia singlete $S_1 \rightarrow S_0$, com tempo de vida de 10^{-6} - 10^{-9} s; 3) P-fosforescência do estado triplete de menor energia, com tempo de vida de 10^{-3} a 10^2 s; 4) RV-relaxação vibracional que ocorre dentro dos estados eletrônicos, em $\sim 10^{-12}$ s; 5) CI-conversão interna é um processo não radiativo que ocorre entre estados de mesma multiplicidade, em $\sim 10^{-6}$ - 10^{-12} s; 6) CIS-cruzamento inter-sistemas é um processo não radiativo que ocorre entre estados de multiplicidades diferentes, em $\sim 10^{-4}$ - 10^{-12} s para $S_1 \rightarrow T_1$ e $S_2 \rightarrow T_2$, porém em 10 - 10^{-5} s de $S_0 \rightarrow T_1$. (22)

I.4) O Espectro de Emissão

Se uma molécula é excitada com uma lâmpada de Hg ou Xe de alta pressão, tem-se emissões com as seguintes características:

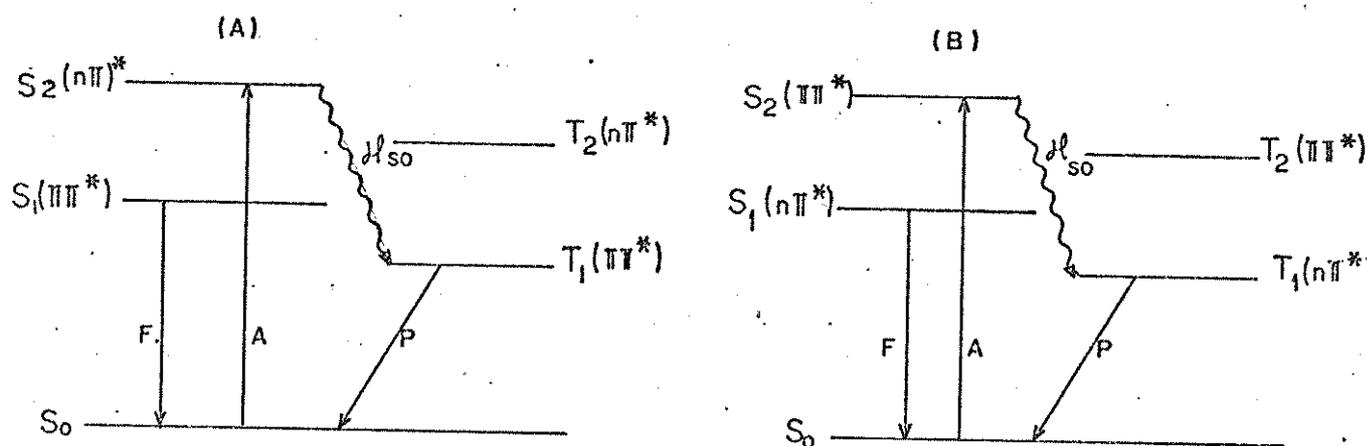


Figura I.4. (A): A=absorção; F=fluorescência, transição permitida por dipolo elétrico, polarização no plano; P=fosforescência, transição com caráter permitido por dipolo magnético, polarização fora do plano; H_{S_0} = acoplamento spin-orbital.

(B): F=fluorescência, transição permitida por dipolo magnético, polarização fora do plano; P=fosforescência, transição com caráter permitido por dipolo elétrico, polarização no plano.

Pode-se comparar as fluorescências (A) e (B): Se S_1 é $(n\pi^*)$, a fluorescência tem longa vida e é polarizada fora do plano, se S_1 é $(\pi\pi^*)$, a fluorescência tem vida curta e é polarizada no plano. Comparando as fosforescências (A) e (B), se T_1

é ($n\pi^*$) a fosforescência tem tempo de vida curto, com polarização no plano, se T_1 é ($\pi\pi^*$) a fosforescência tem tempo de vida longo, com polarização fora do plano. (7)

I.5) O Princípio Franck-Condon

As transições eletrônicas ocorrem rapidamente cerca de 10^{-15} s, ou seja, o tempo que uma molécula precisa ao absorver um quanta de luz no estado fundamental e passar para o estado excitado. As transições vibracionais necessitam do rearranjo das posições do núcleo atômico, que levam 10^{-12} s. O princípio Franck-Condon diz que as transições eletrônicas ocorrem sem mudança na posição do núcleo. No espectro de absorção contribui para definição da forma e estrutura das bandas e na definição dos orbitais envolvidos na transição - ver figura I.5.

Na emissão, as bandas vibrônicas da luminescência a baixas temperaturas são também governadas pelo princípio Franck-Condon. Os níveis $v=0$ são altamente populados nos estados fundamental e excitado, a banda 0-0 é o máximo da banda de emissão, se o equilíbrio das configurações nucleares dos estados fundamental e excitado, são semelhantes. Se o equilíbrio é um pouco diferente, a mais provável transição vibrônica será $\Delta v=1$, $\Delta v=2$ ou outro valor de Δv , dependendo do grau de descolamento.

À baixa temperatura, quase todas as transições originam-se do nível $v=0$ do estado excitado (ou do estado fundamental para absorção), o número de transições vibrônicas é muito menor, nas emissões ou absorções, que na temperatura ambiente. À baixa temperatura se obtêm espectros com melhores resoluções para

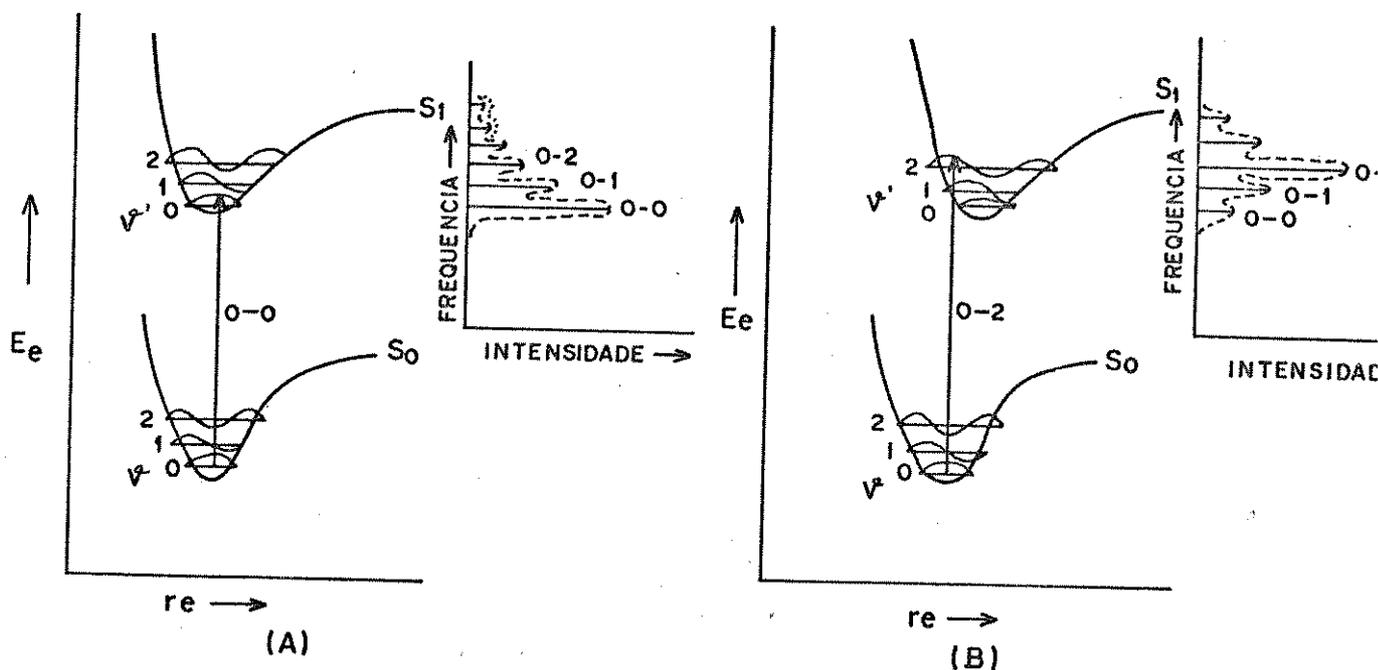


Figura I.5. Princípio Franck-Condon⁽¹⁾ e sua influência (para moléculas diatômicas) na determinação da forma da banda de absorção, produzida pela excitação eletrônica da curva de potencial S_0 para curva S_1 . No caso (A) as configurações apresentam equilíbrio nuclear e a direita tem-se o proposto espectro de absorção. Assume-se que todas as absorções são provenientes do nível $v=0$ do estado fundamental eletrônico. O máximo de sobreposição da transição eletrônica, ocorre em $v'=0$. No caso (B) o máximo ocorre no nível $v'=2$ devido as configurações de equilíbrio nucleares diferirem. O espectro tem forma diferente de (A). A forma geral das curvas está indicada: vapor (—) e para solução (----).

estrutura vibracional e os processos de difusão, colisão e vibracional são retardados. Com consequência, há menor grau de competição entre a fluorescência e a conversão interna, supressão por difusão e desativação por colisão, em relação à temperatura ambiente.

A espectroscopia de luminescência à 77 K, tem por objetivo determinar a natureza dos estados emissores das moléculas, se $\pi\pi^*$ ou $n\pi^*$ e a fotofísica da molécula. O contorno Franck-Condon é um parâmetro que pode ajudar nesses estudos. Para os compostos orgânicos aromáticos é de importância biológica

esses estudos possibilitam o estabelecimento das atividades química e biológica dessas moléculas.

El-Sayed^(7,14) concluiu que grandes diferenças no equilíbrio internuclear dos estados excitado e fundamental, pode acontecer se o estado emissor é ($n\pi^*$), se há muito pouca diferença no equilíbrio internuclear dos estados excitado e fundamental, o estado emissor é ($\pi\pi^*$).

O contorno Franck-Condon é a distribuição da intensidade espectral, que juntamente com a frequência vibracional ΔE , contribui para designação do estado luminescente.

No caso do benzaldeído⁽²³⁾ há dois tipos de transições $n\pi^*$ (carbonila) e $\pi\pi^*$ (anel benzênico). No espectro de luminescência, se a atividade vibrônica está relacionada com grupo carbonila, o $\Delta E \sim 1,700 \text{ cm}^{-1}$ com grande contorno Franck-Condon. Por outro lado se a atividade vibrônica está relacionada com o anel benzênico, $\Delta E \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ com menor fator Franck-Condon, o estado luminescente é $\pi\pi^*$.

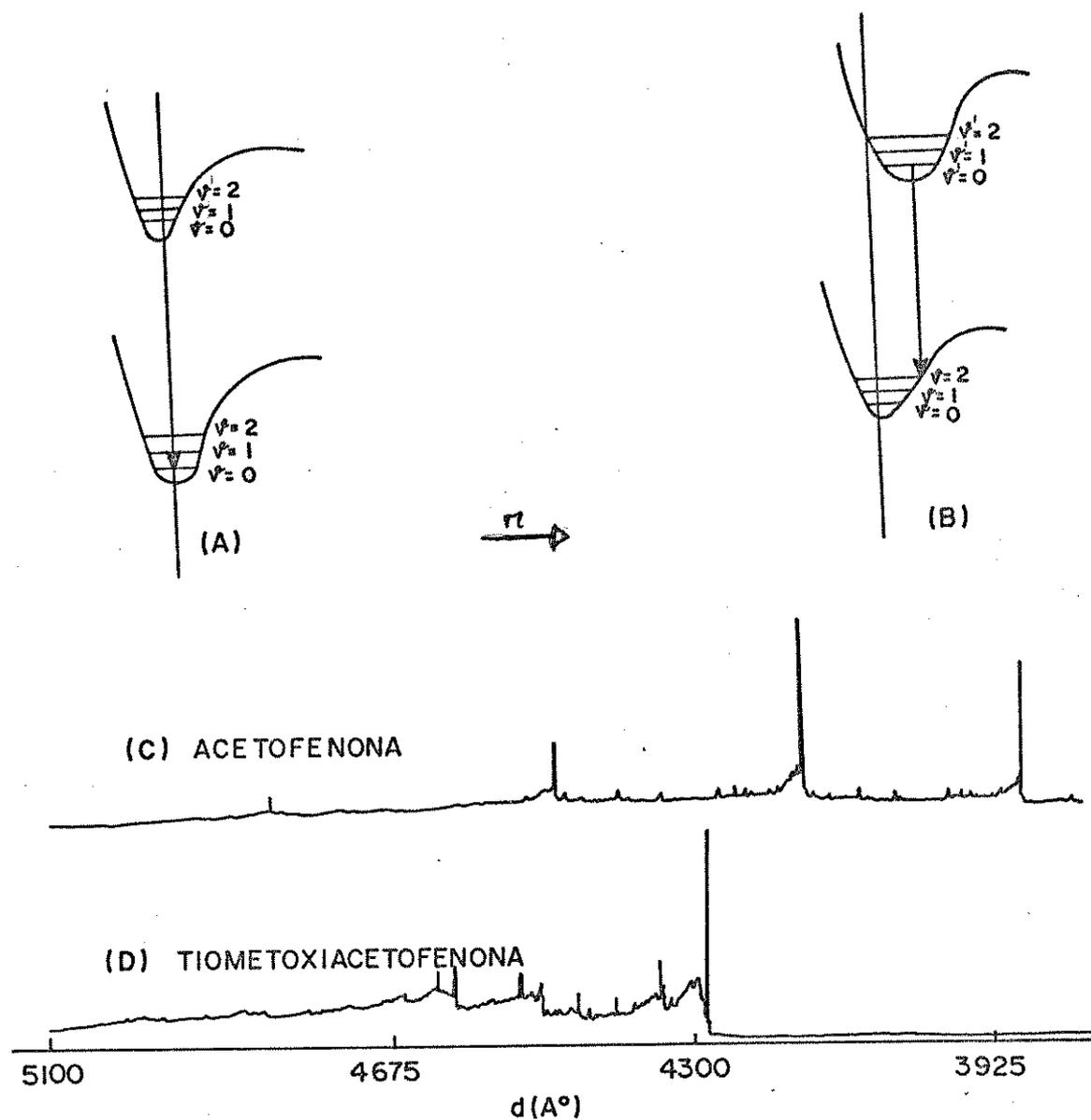


Figura I.6. Deslocamentos hipotéticos entre estados eletrônicos fundamental e excitado. (A) Pequena mudança na distância internuclear sob excitação eletrônica. (B) Grande mudança na distância internuclear sob excitação eletrônica. (C) Caracteriza o caso (B) emissão $^3_{(n\pi^*)}(24)$, (D) caracteriza o caso (A) emissão $^3_{(\pi\pi^*)}(24)$.

I.6) O Tempo de Vida

O tempo de vida do estado excitado (τ^0) é dado pela equação (I.38) quando o único processo para relaxação desse estado, é a emissão espontânea, (22)

$$\frac{1}{\tau^0} = \left(\frac{\bar{\nu}^2}{3,47} \times 10^8 \right) \frac{g_l}{g_u} \int E d\bar{\nu} \quad (\text{I.38})$$

onde g_l é a multiplicidade do estado de menor energia, g_u é a do estado excitado e $\int E d\bar{\nu}$ é a intensidade de absorção integrada de $l \rightarrow u$.

A combinação das equações I.7 e I.38 produz: (22)

$$f = 1,500 \frac{g_u}{g_l} \frac{1}{\nu^2 \tau^0} \quad (\text{I.39})$$

que relaciona a força do oscilador de uma absorção e o inverso do tempo de vida da emissão. (22)

Como exemplo, (24) uma série de acetofenonas para-substituídas foram estudadas e o tempo de vida foi um dos parâmetros utilizados para a determinação do estado emissor das fosforescências, com medidas a 77 K e 1,6 K. Os resultados obtidos com esses tempos de vida, concordaram plenamente com outros parâmetros como o contorno Franck-Condon.

I.7) Efeito do Solvente e do Substituente

Scheibe (25,26) estudou os deslocamentos anômalos das bandas de absorção de certas moléculas insaturadas, para menores

comprimentos de onda, quando se troca o solvente de baixa constante dielétrica por um de alta. Burawoy⁽²⁷⁻²⁹⁾ verificou que as cetonas, aldeídos, tiocetonas e compostos nitrogenados, mostraram uma fraca banda de absorção que se movimentou para menores comprimentos de onda, quando foi trocado o solvente n-hexano para o etanol.

Mais tarde, as bandas deslocadas para o azul, foram definitivamente associadas aos compostos contendo carbonilas, tio-carbonilas e nitrogênio. Kasha,⁽¹²⁾ Platt⁽³⁰⁾ e outros, reconheceram em seguida que tais bandas de absorção geralmente surgiam das transições singlete-singlete ($n\pi^*$)

O fenômeno do deslocamento para o azul foi usado para caracterizar as transições ($n\pi^*$) e distingui-las das transições ($\pi\pi^*$), por sugestão de Kasha⁽¹²⁾ e desenvolvido por McConnell.⁽³¹⁾ O último estudou 17 compostos nos solventes: hidrocarboneto, etanol e água. Concluiu que o deslocamento para o azul do máximo das bandas de absorção, estaria relacionado com a orientação das moléculas do solvente em volta da molécula do soluto e a distribuição de cargas no estado fundamental dessa molécula. Na excitação se a distribuição de carga muda muito (como no caso da transição $n\pi^*$), as moléculas do solvente não teriam a posição e orientação ligada fortemente à distribuição de cargas do estado excitado. Isso deu origem ao deslocamento para o azul, das bandas de absorção, desde que - em relação a um solvente não polar - um solvente polar dê maior energia de solvatação para o estado fundamental do soluto que para o estado excitado.

Brealey e Kasha,⁽³²⁾ concluíram sobre a importância da ponte de hidrogênio entre soluto e solvente, com relação ao des

locamento para o azul. A causa do grande deslocamento para o azul, quando se troca o solvente hidrocarboneto para o hidroxilado, seria a ponte de hidrogênio, via orbital n do soluto, comprovado experimentalmente. A ponte de hidrogênio também estabiliza o estado fundamental mais que o estado excitado e como resultado, a excitação envolvendo a remoção de um dos elétrons ligados pela ponte, necessitará de mais energia (deslocamento-azul), do que se o soluto estivesse em meio apolar. Outros pesquisadores mais tarde estudaram a importância da ponte de hidrogênio nas soluções. (33-36)

Os estados excitados $\pi\pi^*$ ⁽⁵⁾ são pouco afetados pela ponte de hidrogênio. O estado excitado de menor energia singlete de alguns compostos aromáticos nitrogenados e compostos carbonílicos é ($n\pi^*$), neste caso se observa a não emissão de fluorescência. Outros hidrocarbonetos aromáticos com o estado excitado de menor energia $^1(\pi\pi^*)$, fluorescem. No primeiro caso, a ponte de hidrogênio pode deslocar, para maiores energias o estado $^1(n\pi^*)$, passando o estado de menor energia a ser $^1(\pi\pi^*)$. Neste caso o composto pode fluorescer.

O deslocamento das transições $\pi\pi^*$ provocado pela presença de substituintes são provenientes de dois efeitos.⁽¹⁾ O efeito indutivo, que atua através de modificação no campo potencial, provocando menos consequência em termos de grandeza de modificação de comprimentos de onda das transições, em relação à molécula não substituída.⁽¹⁾ O efeito conjugativo aumenta o número efetivo de elétrons π ; esse efeito pode ser visto pelo aumento da densidade de elétrons dos níveis π e sua consequente destabilização.⁽¹⁾ A transição $\pi\rightarrow\pi^*$ nesse caso é deslocada pa-

ra o vermelho devido a remoção de um elétron do populado nível π . (1)

Existem dois tipos de efeito indutivo : um positivo, onde o substituinte doa cargas, resultando num deslocamento para o vermelho da transição $\pi\pi^*$; um negativo onde o substituinte retira cargas, resultando num deslocamento para o azul.

Se o substituinte é halogênio, hidroxila ou grupo amino, há um deslocamento para o vermelho, indicando o domínio do efeito conjugativo sobre o efeito indutivo negativo. Se o substituinte é um grupo alquila o problema é mais complexo, o carbono sp^3 é menos eletronegativo que o sp^2 ; o potencial de ionização sp^2 é maior que os dos elétrons sp^3 . Essa situação resulta na transferência de carga (efeito indutivo positivo, com deslocamento para o vermelho) relativo ao grupo inicial que seria o metil. O efeito indutivo ocorre na ordem: t-butil > i-propil > etil > metil, ou seja, o deslocamento para o vermelho, o que implica no domínio, neste caso, do efeito indutivo.

Além disso, a inclusão de certos substituintes causa outros efeitos, como a introdução de orbitais moleculares adicionais, desta forma, transições adicionais são possíveis e marca da alteração no espectro pode ocorrer. Por exemplo, a inclusão de grupos: aldeido, cetona e carboxila, modifica o número de níveis π , além da inclusão do nível n, devido aos elétrons p não ligantes, do oxigênio. Se for comparado um composto insaturado orgânico, com um substituído por uma carbonila, a transição $\pi\pi^*$ é deslocada para o vermelho. (1)

Sidman⁽⁵⁾ estabeleceu o que pode ocorrer às transições $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$, no caso de substituintes doadores de elétrons; a

transição $n\pi^*$ desloca-se para menores comprimentos de onda, devido ao aumento de energia do estado excitado, causado pelo acúmulo de cargas em região localizada. A transição ($\pi\pi^*$) desloca-se para maiores comprimentos de onda, devido a interação de ressonância entre o sistema de elétron π e o substituinte.

Recentemente, Lin⁽²⁴⁾ e Hirota⁽³⁷⁾ estudaram o efeito do substituinte na acetofenona usando espectroscopia de emissão de alta resolução e concluíram que o substituinte doador de elétron inverte o estado excitado triplete de menor energia, no caso, passando de $^3(n\pi^*)$ para $^3(\pi\pi^*)$. Comprovado também através de cálculos HAM/3 para benzaldeído, acetofenona e derivados.⁽³⁸⁾

A extensão dos efeitos do solvente e substituintes nos estados de um composto carbonílico aromático, depende da natureza do estado. Esses efeitos podem em geral, inverter o estado excitado de menor energia, desde que, as separações relativas entre esses estados excitados possam ser influenciadas pela mudança do solvente e adição de substituintes, o grau do acoplamento spin-orbital e acoplamento vibrônico entre os estados pode também ser muito alterado.

I.8) O Efeito da Proximidade

Os compostos aromáticos carbonílicos e nitrogenados, possuem o estado $n\pi^*$ como estado excitado de menor energia. Se o estado excitado ($\pi\pi^*$) está muito próximo do estado $n\pi^*$, há uma forte interação via acoplamento vibrônico. Essa interação produz efeitos importantes nas propriedades radiativas e não radiativas dessas moléculas, tanto no estado singlete como no estado

triplete. Hã dois tipos de interações vibrônicas, a fraca e a forte, a primeira já tratada anteriormente tem relação com o esquema de acoplamento Herzberg-Teller. (1,23,39)

Hochstrasser⁽⁴⁰⁾ e Lim⁽³⁹⁾ discutiram a forte interação vibrônica causada por estados muito próximos, chamado efeito da proximidade, cujas evidências experimentais foram também estudadas.⁽³⁹⁾ A proximidade de dois estados excitados de diferentes simetrias, da ordem de uma frequência vibracional ou menor, contém ambos, a curva de potencial do estado eletrônico de menor energia fica distorcida e pode ser deslocada ao longo de uma coordenada fora do plano. A mistura dos estados modifica a estrutura vibrônica, polarização e o tempo de vida da emissão. Se por exemplo, um estado triplete $\pi\pi^*$ de menor energia é perturbado por um estado triplete ($n\pi^*$), observou-se experimentalmente⁽³⁹⁾ que o estado $^3(\pi\pi^*)$ de menor energia, adota um potencial com dois mínimos. Concluiu-se que os critérios normalmente usados para distinção entre estados emissores perdem um pouco sua eficiência.

Compostos carbonílicos como a quinolina em meio não polar exibiram fraca fluorescência ou não a exibiram. Concluiu-se⁽³⁹⁾ que a conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$, ocorreu nesses solventes de forma importante, daí porque o rendimento quântico da fosforescência não sofre alteração, quando troca-se o meio para um solvente polar. O aumento da conversão interna em meio apolar, pode ser racionalizado, assumindo que o estado de menor energia singlete é destorcido, ou deslocado, devido às interações com outro estado excitado de imediatamente maior energia, tipo pseudo-Jahn Teller.^(39,40)

Uma outra indicação do efeito da proximidade entre estados excitados, foi o efeito do substituinte e da temperatura, por exemplo, ⁽³⁹⁾ a pirazina em meio apolar tem como estado de menor energia triplete $^3(n\pi^*)$, com a inclusão de um grupo metil -2-metilpirazina -o estado $^3(\pi\pi^*)$ foi deslocado para o vermelho e o estado $^3(n\pi^*)$ foi para o azul. A diferença de energia entre os estados $^3(\pi\pi^*)$ - $^3(n\pi^*)$ do 2,6-dimetilpirazina, foi bem menor que a diferença para os estados da pirazina e 2-metilpirazina. O rendimento quântico e o tempo de vida da fosforescência ($n\pi^*$), mostraram um grande decréscimo indo da pirazina para 2,6-dimetilpirazina. Como a variação do rendimento da emissão com o aumento da metilação foi aproximadamente paralela ao tempo de vida e como o rendimento quântico do cruzamento intersistemas $S_1 \rightarrow T$ foi quase idêntico para essas moléculas, o aumento da conversão interna $T_1 \rightarrow S_0$ foi responsabilizado pela dependência da fosforescência com a metilação. ⁽³⁹⁾

A grande supressão da fluorescência com o aumento da temperatura em compostos aromáticos carbonílicos ou nitrogenados, por exemplo, a isoquinolina em etanol; foi explicada através do aumento da velocidade da conversão interna, visto que, esse aumento não afetou o rendimento quântico da fosforescência, isto é; a velocidade do cruzamento intersistemas permaneceu inalterado. ⁽³⁹⁾

Estudos ⁽³⁹⁾ para a determinação da velocidade do decaimento não radiativo para isoquinolina/etanol, através da grandeza do fator pré-exponencial e a grandeza da energia de ativação, sugeriram que a proximidade dos estados $^1(n\pi^*)$, $^1(\pi\pi^*)$, causada pela quebra da ponte de hidrogênio devido ao aquecimento; levou

ao ultra rápido processo não radiativo.

Quando há forte acoplamento vibrônico, a discussão baseada no acoplamento Herzberg-Teller não é adequada. A função de onda para esse caso deve ser considerada como uma função do deslocamento nuclear. A função de onda eletrônica adiabática para o caso de forte acoplamento foi (39)

$$\Psi(q, Q) = \alpha(Q)\Psi_1^0 + \beta(Q)\Psi_2^0 \quad (\text{I.40})$$

O operador Hamiltoniano e a dedução do auto valor da função de onda $\Psi(q, Q)$, através de um tratamento variacional foi feito por Hochstrasser. (40) Foi assumido que a frequência dos modos normais foi idêntica em ambos os estados eletrônicos e a configuração de equilíbrio escolhida foi Q_0 para os dois estados. A energia potencial foi harmônica exceto para o termo H_{ij} . As duas novas energias potenciais foram dadas por: (39)

$$E_{1,2}(Q) = \frac{1}{2}[E_1^0 + E_2^0 + \sum_a f_{aa} Q_a^2] \pm \frac{1}{2}[\Delta E^2 + 4(\sum_a V_{12}(a)(Q_a) + \frac{1}{2} \sum_{a,b} V_{12}(a,b) Q_a Q_b)^2]^{1/2} \quad (\text{I.41})$$

Esta equação descreve o efeito pseudo-Jahn-Teller, onde: Q_a e Q_b foram as coordenadas normais ao longo das quais se modifica a posição de equilíbrio da configuração nuclear ou modos de mistura; V_{12} foi a interação vibrônica entre os dois estados; f_{aa} foi a constante de força igual em ambos estados eletrônicos Ψ_1^0 e Ψ_2^0 .

A diferenciação da equação I.41 com respeito ao modo de perturbação Q_a , supondo que o termo $V_{12}(a,b)$ não foi importante,

conduz ao seguinte resultados: (40)

$$Q_a (f_{aa} \pm \frac{2V_{12}^2(a)}{\{\Delta E^2 + 4[\sum_a V_{12}(a)(Q_a)]^2\}^{1/2}}) \quad (I.42)$$

Este resultado mostrou que o estado $\Psi_2(q, Q)$ da equação I.41, não tem outro mínimo exceto em Q_0 , por outro lado o estado $\Psi_1(q, Q)$ que tem menor energia, tem dois mínimos simetricamente dispostos que ocorrem em Q_a e foram dados por: (39)

$$Q_a^2 = \left\{ \frac{[V_{12}^2(a)]}{f_{aa}^2} \right\} - \left\{ \frac{\Delta E^2}{[4V_{12}^2(a)]} \right\} \quad (I.43)$$

A condição para o duplo mínimo (40) é:

$$2V_{12}^2(a) > \Delta E f_{aa} \quad (I.43)$$

A pequena constante de força dos modos de acoplamento vibracional, é a condição mais comum para o duplo mínimo, e deve ser satisfeita.

Se a diferença entre os estados é grande - $\Delta E \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$, (40) comparado com a energia da interação, a raiz quadrada na equação I.41 pode ser aproximada (40) por:

$$[\Delta E^2 + 4\sum_a V_{12}(a)(Q_a^2)]^{1/2} \approx \Delta E + 2\sum_a V_{12}^2(a)(Q_a^2)/\Delta E \quad (I.44)$$

As energias de interação nos dois estados tomam a forma: (39)

$$E_1 = H_{11}(Q) + \frac{1}{2a} \sum_a f_{aa} Q_a^2 - \sum_a V_{12}^2(a)(Q_a^2)/\Delta E \quad (I.45)$$

$$E_2 = H_{22}(q) + \frac{1}{2} \sum_a f_{aa} Q_a^2 + \sum_a V_{12}^2(a) (Q_a^2) / \Delta E \quad (\text{I.46})$$

As equações I.45 e I.46, mostram que a constante de força (frequência) do modo de mistura Q_a , diminui no estado eletrônico de menor energia 1, e aumenta no estado de maior energia 2, como resultado da interação vibrônica. A modificação da constante de força no estado de menor energia é dado por: (40)

$$\frac{1}{2} \sum_a \left(f_{aa} - 2 \frac{V_{12}^2(a)}{\Delta E} \right) Q_a^2 \quad (\text{I.47})$$

o decréscimo da constante de força é maior quanto mais forte é a interação vibrônica (V_{12}) e menor a diferença de energia (ΔE). Na figura I.7 tem-se as curvas de energia potencial resultante da interação pseudo-Jahn-Teller. (39)

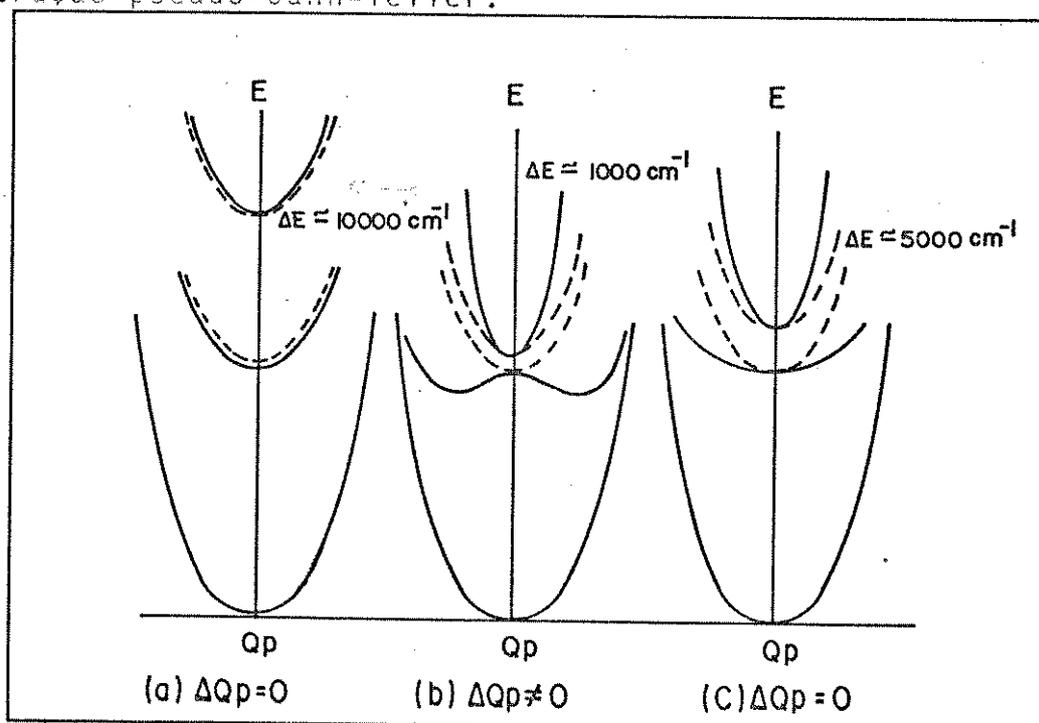


Figura I.7. (39,40) Modificação das curvas de energia potencial resultante das interações pseudo-Jahn-Teller, (a) Interação entre dois separados estados excitados. (b) Interação entre dois estados excitados aproximadamente degenerado. (c) Interação entre dois estados excitados próximos. As linhas pontilhadas das curvas representam as curvas de potencial antes da interação vibrônica.

I.9) Excímeros

A existência de excímeros foi comprovada por Foster,⁽²¹⁾ ao estudar a fluorescência do pireno em solução de etanol, variando a concentração de $10^{-4}M$ - $10^{-2}M$ na temperatura ambiente. A $10^{-4}M$ foi obtida uma fluorescência tipo imagem-espelho da primeira banda de absorção; a $10^{-2}M$ ocorreu o aparecimento de uma larga banda desestruturada em maiores comprimentos de onda. Foi concluído que as espécies responsáveis pela emissão a $10^{-2}M$, seria um dímero formado no estado excitado, o excímero, suportado pelo fato da velocidade de formação ser dependente da viscosidade. Uma outra constatação foi que o pireno não forma dímeros no estado fundamental, mesmo a altas concentrações; o pireno existe como dímero estável somente no estado excitado.

Hã três processos de formação de excímeros em soluções líquidas: i) associação por colisão; ii) associação por processos de colisão controlada por difusão; iii) associação de íons moleculares positivo e negativo por colisão. Em soluções sólidas a 77 K, os componentes estão largamente dispersos, em geral os hidrocarbonetos aromáticos são emitem fluorescência de excímeros, exceto em altas concentrações devido a ausência de difusão molecular, embora alguma migração do monômero excitado possa ocorrer, porém a orientação e a separação das moléculas inibem o processo a curta-faixa ($\sim 3,5\text{\AA}$).

Os fatores que inibem a formação de excímeros em compostos aromáticos são: i) quando o potencial de interação do excímero V' é insuficiente para sobrepôr-se ao potencial repulsivo intermolecular R_1 e produzir um estado de ligação com energia me-

nor que a monômero; ii) em alguns compostos, V' é tão forte que um fotodímero estável é formado, e a fotodimerização é observada preferencialmente, que a fluorescência do excímero. A fotodimerização é um caso extremo de formação de excímero na qual a interação fotofísica resulta em uma reação fotoquímica.

Os processos de desativação do monômero e o excímero estão na figura I.8: (21)

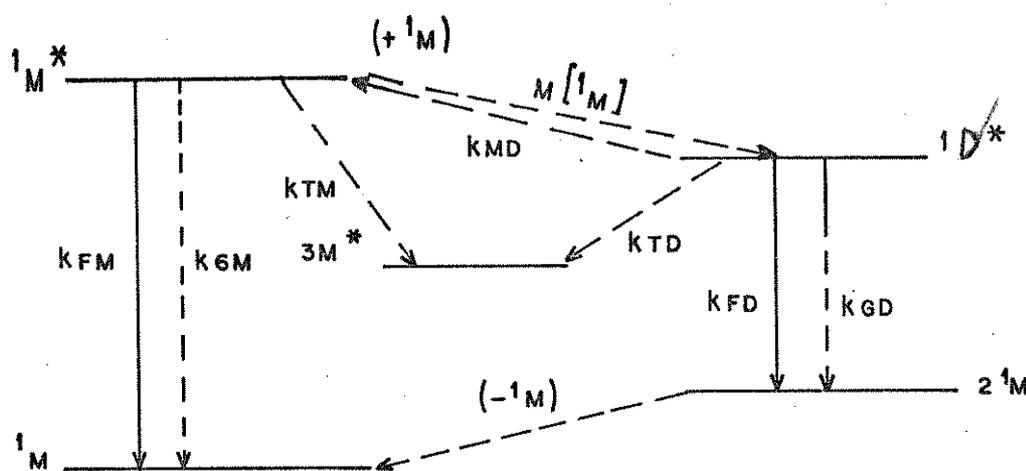


Figura I.8. Velocidades de mecanismos em sistema monômero(M)/excímero(D). Linhas sólidas são processos radiativos; k_{FM} = velocidade da fluorescência do monômero; k_{gm} é a velocidade de conversão interna; k_{DM} é a velocidade de formação do excímero; k_{MD} é a velocidade de dissociação do excímero; k_{TM} é a velocidade do cruzamento intersistemas; k_{TD} é a velocidade do cruzamento intersistemas dímero; k_{FD} é a velocidade de fluorescência do excímero; k_{GD} é a velocidade de conversão interna do excímero.

O espectro de absorção não mostra mudanças quando se aumenta a concentração da solução, indicando que os excímeros estão dissociados no estado fundamental.

A fluorescência mesma à baixa temperatura, quando a emissão é de um excímero, ela se apresenta deslocada para maiores comprimentos de onda em relação à fluorescência do monômero e tem forma de banda desestruturada, devido a dissociação do excímero no estado fundamental.

A fosforescência é de intensidade fraca e desestruturada, foi observada no naftaleno à baixa temperatura em solução líquida.

I.10) A Cumarina (1,2-benzopirona)

As cumarinas são substâncias de grande uso atualmente em várias áreas da vida moderna: na medicina como anticoagulantes, (41-43) nos alimentos como corantes e essências, nas indústrias de cosméticos, inseticidas, plásticos, borrachas sintéticas. (44) Há estudos que definem as cumarinas como não carcinogênicas e outros que as definem como carcinogênicas. (45) São conhecidas em fotobiologia como agentes de fotossensibilização da pele, (46) e na física pelo seu largo emprego como meio ativo de lasers de corante. (47)

Compostos como os psoralenos (furocumarinas), (48,49) e aflatoxinas (50), têm como esqueleto básico a cumarina, ver figura I.9.

Os psoralenos são conhecidos como potentes sensibilizadores da pele, usado na cura de eritema e vitiligo (50) através de fototerapia, porém um tratamento prolongado com irradiação U.V.

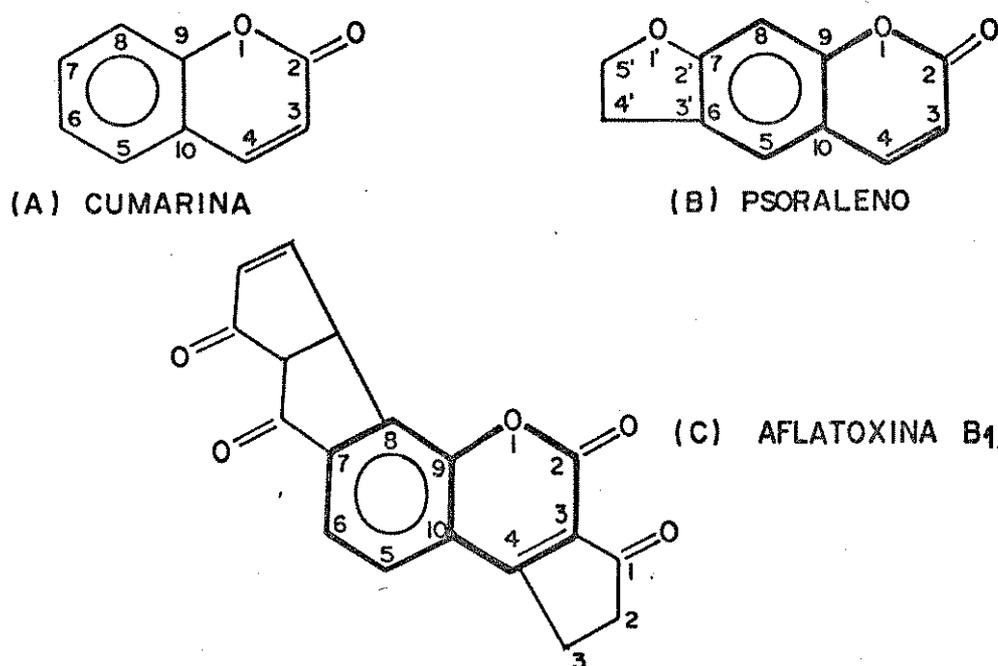


Figura I.9.

hã riscos, como os constatados em animais, que mostraram indução ao aparecimento de cêlulas carcinomas escamosas. Porém com respeito à cãncer no homem, nãõ hã nada de concreto. A forte fotossensibilização da pele por psoralenos, estã correlacionada com sua fotoreatividade com as bases pirimidina do DNA, via cicloadição.

As aflatoxinas⁽⁵⁰⁾ sãõ os mais potentes hepatocarcinogênicos, a base quĩmica de sua carcinogenicidade estã estabelecida em termos de ligações covalentes com ácido nucleicos, particularmente o DNA. Estudos mostram que esses compostos inibem o DNA, RNA e a biosĩntese de proteĩnas,⁽⁵⁰⁾ E possĩvel que a fotoreatividade das aflatoxinas, com respeito a sua ligação com DNA, tenha um mecanismo semelhante ao dos psoralenos. Para se

conhecer o mecanismo eletrônico, envolvido na fotocicloadição dos psoralenos, e o comportamento das aflatoxinas, deve-se entender a fotofísica da cumarina, para então se ter um modelo fotofísico que talvez possa ser extrapolado para os psoralenos e aflatoxinas.

As cumarinas são em geral extraídas de plantas, elas ocorrem nas raízes, flores e frutos sempre como misturas.⁽⁵¹⁾ O Brasil provavelmente é a maior fábrica natural de cumarinas, mesmo apenas considerando especificamente a Amazônia. Por exemplo: o cumaru é um tipo de feijão que existe em abundância na Amazônia, conhecido entre outros nomes como "Tonka bean",⁽⁵²⁾ dele se extrai a cumarina em grande quantidade.⁽⁵²⁾

O estudo das cumarinas é de grande importância para o Brasil, pois pode ser engajado no esforço para se desenvolver uma Tecnologia Nacional para utilização dessas matérias primas, seja como fármacos, por exemplo, a ação anticoagulante do dicumarol [3,3'-metil-bis-(4-hidroxycumarina); warfarina: 3-(α -acetoni-benzil)-4-hidroxycumarina⁽⁷²⁾], seja como constituinte de aparatos sofisticados como os lasers de corante, seja como parte da alimentação humana através da ingestão de produtos industrializados ou ainda como artigos de consumo em geral.

Gallivan⁽⁵³⁾ estudou a luminescência da cumarina em meio polar e apolar, nas temperaturas de 298 K e 77 K, nas concentrações de 10^{-2} - 10^{-5} M. Concluiu que a fluorescência foi dependente da temperatura; as emissões em meio polar e apolar foram devidas às espécies diferentes, isto é: no meio apolar houve no estado excitado uma mistura de exciplexos e monômeros, cuja fluorescência tem um máximo em ~410 nm, na concentração de 10^{-5} M

da solução cumarina/3-metilpentano a 77 K. A existência de exciplexos foi comprovada por estudos de deslocamento dos espectros de absorção a 298 K e 77 K nas mesmas concentrações supracitadas. O decréscimo da eficiência da fluorescência, em ambos solventes com o aumento da temperatura, foi sugerido ser consequência de uma desativação não convencional unimolecular do estado singlete.

Song⁽⁵⁵⁾ estudou os estados excitados da cumarina usando a espectroscopia de luminescência a 77K, considerando o efeito do solvente e temperatura. Usou também a polarização das bandas de emissão e cálculos teóricos da molécula isolada, com os métodos semi-empíricos de orbitais moleculares Huckel estendido; LCAO MO SCF CNDO/2 e o método P.P.P SCF MO CI, para determinação das energias de excitação. Os solventes usados foram etanol e 3-metilpentano nas concentrações de cumarina, respectivamente, $5,7 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $9 \times 10^{-5} \text{ M}$. Concluiu que em etanol, o estado de menor energia singlete e triplete foi ($\pi\pi^*$), através de polarização das bandas de emissão e cálculos teóricos, em meio apolar não foram designados os estados emissores. O espectro de emissão da cumarina em 3-metilpentano, tem fluorescência com máximo em ~410 nm e mostrou um declínio na polarização, explicado em termos de atividade vibrônica, envolvendo vibrações fora do plano e transferência de energia.

Também foi concluído, através de cálculos de mudanças de densidades de elétrons π e movimento de ordem de ligação nos estados excitados, que houve um alongamento da ligação ($C_3=C_4$) no estado triplete, significando que a emissão ($\pi\pi^*$) foi localizada. Hammond⁽⁵⁶⁾ chegou à mesma conclusão, inclusive sobre a rea-

tividade da cumarina, quando isolou fotodímeros da cumarina em benzeno, do tipo trans cabeça-cabeça ligados via região ($C_3=C_4$) na pirona, ver figura I.9. Em meio polar a formação de fotodímeros é menos eficiente, tem a forma cis cabeça-cabeça via estado singlete e estado fundamental.

Song⁽⁵⁷⁾ fez um estudo de alta resolução da fosforescência da cumarina em etanol, a 12 K e 77 K. Três vibrações fundamentais foram atribuídas a 77 K e uma quarta a 12 K, foi resolvida. A progressão vibracional com polarização mais negativa ($\Delta\bar{\nu} = 1596 \text{ cm}^{-1}$), que começou na banda 0-0, foi um modo de estiramento (C=C) da pirona. O fraco componente vibrônico ($\Delta\bar{\nu} = 737 \text{ cm}^{-1}$) mostrou polarização com mais caráter no plano, foi designado como modo vibracional (CH) fora do plano, aparentemente associado à dupla ligação do etileno na pirona. O componente ($\Delta\bar{\nu} = 1253 \text{ cm}^{-1}$) está associado ao modo do anel benzeno. O tempo de vida da fluorescência da cumarina em meio polar foi menor que 2 ns e não foi possível medir; o da fosforescência foi 0,47s. O rendimento quântico também em meio polar a 77 K foi ($\phi_P/\phi_F = 5,83$) em contraste com a medida em meio apolar ($\phi_P/\phi_F < 0,02$).⁽⁵³⁾ Song⁽⁵⁷⁾ sugeriu que a largura da banda e o tempo de vida da fluorescência da cumarina/etanol, foi devido à quebra do discreto estado Born-Oppenheimer, consequência da vizinhança do estado $^1(n\pi^*)$. O alongamento de ($C_3=C_4$) no estado triplete e a densidade de spin acumulada na região, contribuiu para o aparecimento do modo (CH) fora do plano nas bandas da fosforescência. A saturação dessa dupla ligação produziu uma fosforescência semelhante à dos fenóis. A fotofísica da cumarina não foi totalmente entendida devido a ausência de informações sobre a posição relati

va dos estados excitados ($n\pi^*$) e de estudos sobre a distribuição relativa dos estados excitados.

I.11) Os Derivados da Cumarina

Alguns estudos foram feitos com derivados da cumarina, usando espectros de absorção para verificação da energia das transições $\pi\pi^*$, pois as transições $n\pi^*$ experimentalmente não foram determinadas e nem através de cálculos.

Foram adicionados à cumarina vários substituintes e analisou-se as transições eletrônicas através de espectros ultravioletas e visível. Os resultados foram comparados com cálculos teóricos semi empíricos. (58-61)

Song⁽⁶²⁾ estudou alguns derivados da cumarina e concluiu que quando o substituinte é um grupo doador de elétrons como (OH), a banda P_{0-0} é mais deslocada que quando o grupo é o metil. Em meio polar a fluorescência é predominante para 7-hidroxycumarina (7HC), 3-fenilcumarina (3FC), 6,7-dihidrocumarina-6-glicosídeo (6,7DHC-6-G), 5,7-dimetoxicumarina (5,7DMC), 3-metilcumarina (3MC). Os derivados da cumarina têm características semelhantes no estado triplete, devido a parcial localização da excitação triplete na região ($C_3=C_4$), comum a todos esses compostos. A natureza localizada no estado triplete pode ser atribuída ao valor $D \sim 0,1244 \text{ cm}^{-1}$,⁽⁵⁴⁾ energia de desdobramento do campo zero (ZFS), obtido de estudos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) da cumarina. Harrigan⁽⁷³⁾ concluiu também com seus estudos de RPE, que a cumarina em dibromobenzeno (DBB) a $4,2\text{K}$, tem $D \sim 0,1001 \text{ cm}^{-1}$, indicando densidade de spin localizada.

Mais tarde novamente Harrigan,⁽⁷⁴⁾ com estudos de fosforescência retardada induzida por microonda, concluiu que a cumarina/dureno, $D=0,1112 \text{ cm}^{-1}$, e que o grau de mistura entre $^3(\pi\pi^*)$ - $^3(\pi\pi^*)$ foi da ordem de 0,01, o coeficiente de acoplamento spin-orbital foi de 0,002. São valores pequenos comparados com os do benzaldeído.⁽⁷⁴⁾

Song⁽⁶²⁾ observou que houveram deslocamentos para o vermelho da fosforescência da cumarina com os substituintes: 5OH; 6-OH; 6,7-OH; 6,7-OCH₃; acompanhadas de longos tempos de vida da fosforescência.

A reatividade das cumarinas foi observado ser via estado triplete, exceto a 5,7DMC que em etanol, tem como emissão predominante a fluorescência, com um tempo de vida ($\tau_S=7,2$)⁽⁵⁷⁾ e ($\phi_F=0,65$)⁽⁵⁷⁾, logo sua reatividade foi via estado excitado singlete, comprovada experimentalmente através de estudos de fotodimerização e fotodicloadição ao DNA e base pirimidina⁽⁶³⁾. A única cumarina que intercala-se ao DNA tem semelhança estrutural ao 5-metoxipsoraleno, ver figura I.10.

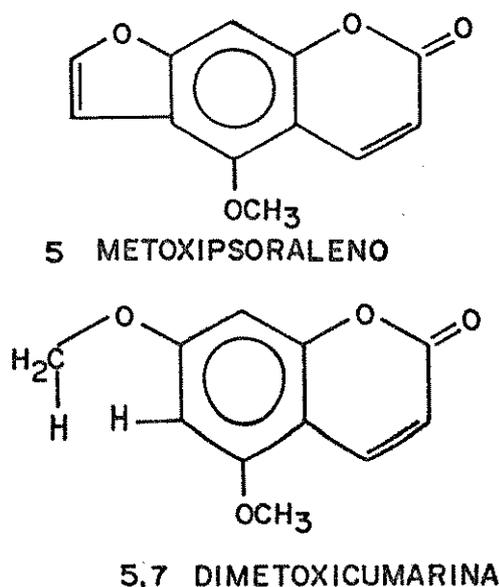


Figura I.10 Comparação da estrutura molecular da 5,7 DMC e 5-metoxipsoraleno.

A inclusão de grupos como metoxi, produz um alargamento da distância entre $(n\pi^*)-(\pi\pi^*)$, provocando forte transferência de carga pelos grupos substituintes para a região $(C_3=C_4)$.

I.12) Objetivos

1) Estudar o comportamento fotofísico da cumarina, obtida do cumaru, um produto natural da Amazônia, e derivados, com a utilização da espectroscopia de luminescência a 77 K, em comparação com a distribuição relativa dos estados excitados, fornecida pelo novo método semi empírico HAM/3 (Hydrogenic-Atoms in Molecules, versão 3), levando em conta, que a localização relativa dos estados excitados $(n\pi^*)$ singlete e triplete, não é conhecida experimentalmente. 2) Estudar a fotofísica da cumarina considerando o efeito da temperatura, efeito da força da ponte de hidrogênio, efeito da concentração e o efeito do átomo pesado externo para, se possível, propor um modelo fotofísico em meio polar e apolar, através de um estudo comparativo entre experimental e cálculo. 3) Estudar o comportamento fotofísico dos derivados da cumarina disponíveis, através do efeito do solvente, efeito do substituinte e efeito da concentração. Usar o método HAM/3 para o cálculo da distribuição relativa dos estados excitados das cumarinas e comparar com as observações experimentais para, se possível, propor uma provável fotofísica dessas moléculas, baseada no modelo estabelecido para a cumarina. 4) Tentar mostrar que o método HAM/3, apesar de ser utilizado principalmente, para determinação de potenciais de ionização e energias de excitação e a

finidade eletrônica,^(112,114,117-119) pode dar substancial contribuição para elucidação da fotofísica desse tipo de moléculas e também contribuir com informações sobre as regiões moleculares de maiores coeficientes de atividade, reatividade química e regiões onde ocorrem as transições ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$). Todas essas informações poderão ajudar na determinação de um modelo fotofísico para as cumarinas.

CAPÍTULO II

EXPERIMENTAL

II.1) Introdução

Este capítulo será iniciado com a extração e purificação da cumarina, em seguida será descrita a purificação dos demais compostos envolvidos neste trabalho. Na seção 4 será descrita a parte instrumental e como foram feitas as medidas de polarização de bandas e do efeito da temperatura.

Na última seção será mostrado o espectro infravermelho da cumarina e um resumo dos experimentos.

II.2) A Extração e Purificação da Cumarina

O cumaru é um tipo de feijão que existe em abundância na Amazônia brasileira, proveniente de árvores cuja melhor safra ocorre da idade de 7-10 anos, os frutos podem ser colhidos de fevereiro a maio e as árvores produzem até 25 kg de frutos.⁽⁵²⁾ A quantidade de cumarina livre de mistura é de 2,5%, e sua extração a partir do cumaru pode seguir vários procedimentos ou combinações deles. Através de aquecimento dos feijões diretamente com condensação dos componentes voláteis ou o uso de solventes voláteis como o etanol, clorofórmio, cloreto de etileno ou certos hidrocarbonetos, seguido pela destilação do solvente com extrato, pode-se obter a cumarina como componente predominante.⁽⁵²⁾

Neste trabalho o cumaru foi seco ao sol durante dois

dias, macerado e refluxado com n-hexano, o extrato ficou em re pouso até o aparecimento de cristais alongados, quase incolores que foram recolhidos por filtração.

A purificação dos cristais foi feita através de cro matog rafia de placa (5/30 cm), feitas com sílica G e GF tipo 60,50% de cada, a corrida foi feita em cuba com solução de n-hexano/a- ce tato de etila 20%. Uma vez comprovada a presença de impure zas, foi feita uma cromatografia de coluna. Utilizou-se uma co lu na de 250 ml com sílica, o solvente usado foi n-hexano/aceta- to de etila, 20%; o material colhido foi submetido à ro to-evapo ra ção e o resíduo do balão (amostra de cumarina pura) foi subme- tido à sucessivas recristalizações com clorofórmio ultra seco.

O ponto de fusão foi constatado ser da ordem de 68,5 - 69°C, estando de acordo com a literatura.⁽⁶⁷⁾ Os cristais da cumarina purificados foram armazenados em frasco fechado e gua rdado durante seu uso em dessecador evacuado e com os secantes cloreto de cálcio e sílica.

II.3) A Purificação dos Derivados da Cumarina e dos Solventes

As outras cumarinas usadas neste trabalho são: 7-hidro- xicu marina (7HC); 5,7-dimetoxicumarina (DMC); 3-ácido carboxil- cumu arina (ACC); 7-etoxicumarina (7EC); 7-metilcumarina (7MC) ; 6-metilcumarina (6MC); da Aldrich Chemical Company; 6,7 e 7,8- dihidro xicu marina foram da Faltz e Bauer, Paris. Todas elas foram submetidas à sucessivas recristalizações em clorofórmio a te at ingirem os pontos de fusão registrados na literatura.⁽⁶⁷⁾

Os solventes usados foram: n-hexano para espectroscopia

da Merck e submetido a meticoloso tratamento conforme sugestão da literatura,⁽⁶⁸⁾ isto é: 1) Agitou-se em um funil de separação durante 4 horas a mistura de n-hexano e H₂SO₄ P.A. da Merck, extravasou-se a camada inferior. 2) Lavou-se com água 5 ou 6 vezes o funil com o solvente e extravasou-se a camada inferior. 3) O n-hexano foi passado em coluna de alumina básica da Carlo Erba para cromatografia, lentamente. 4) O material recolhido destilou-se sob peneira molecular 5 Å, tipo 5A da Fischer Scientific Company. 5) O solvente foi guardado durante a noite em recipiente fechado e com peneira molecular⁽⁶⁹⁾, no dessecador evacuado com cloreto de cálcio e sílica. O etanol absoluto da Merck foi submetido a peneira molecular 5 Å, por uma noite em dessecador. Os álcoois fluorados, 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) e 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP) foram usados sem qualquer tratamento, foram originários da Fluka Ag. Chem. Fabrik CH 9470 Buchs Puriss. e purum respectivamente. O 1,2,4,5-tetrabromobenzeno (TBB); 1,2,4,5-tetraclorobenzeno (TCB); p-dibromobenzeno (DBB) e o 1,2,4,5-tetrametilbenzeno (TMB) ou dureno, são da Aldrich e foram submetidos a sucessivas recristalizações em etanol até atingirem o grau de pureza exigido para esses experimentos, constatados através de ponto de fusão.

A pureza das amostras usadas em estudos de emissão a baixas temperaturas é muito importante.⁽⁷¹⁾ Pequenas quantidades de impurezas na amostra pode mudar as propriedades espectrais do cristal por aprisionamento da energia eletrônica, seguida por emissão da impureza da molécula. Daí a necessidade de se usar vários métodos de purificação às vezes, para maior segurança com o material manuseado. As técnicas mais comuns são :

recristalizações, destilação a vácuo, sublimação a vácuo, coluna cromatográfica e refinamento de zona.

II.4) O Arranjo Experimental

Os espectros de emissão foram obtidos conforme sistema mostrado na figura II.1. As amostras foram preparadas minutos antes da medida, e contidas em um tubo de quartzo com cerca de 0,2 cm de diâmetro e ~25 cm de comprimento. Em seguida a amostra fresca foi resfriada a 77 K e evacuada em uma linha de vácuo⁽⁷⁰⁾ até 10^{-3} mm de Hg, o tubo em seguida foi fechado sob atmosfera de nitrogênio gasoso da White Martins tipo ss.

A próxima etapa foi colocar a amostra em um frasco térmico Dewar com nitrogênio líquido, marca Scalon modelo S217, - nº 8 da figura II.1. A fonte de excitação foi a lâmpada de Hg de alta pressão da Oriel Corporation, 200 Watts, série 62895M, nº 1 da figura II.1. A linha selecionada foi a 313 nm, através do filtro de solução a 20% de NiSO_4 , contido em recipiente vedado com janelas de quartzo e caminho óptico de 5 cm, mais um filtro UG1 da Funbec, ver nºs 2 e 3 da figura II.1 respectivamente. A linha da lâmpada isolada e a região da absorção dessa linha pela cumarina em etanol e n-hexano, pode ser vista na figura II.2.

A emissão foi colimada e direcionada para o monocromador da Jarrel-Ash, modelo 82020, série 34575, U.S.A.; daí para fotomultiplicadora, nº 12 da figura II.1, fabricada pela RCA modelo P-128; em seguida para o contador de fótons, um fotômetro quântico modelo 1140A da Princeton Applied Research, para final

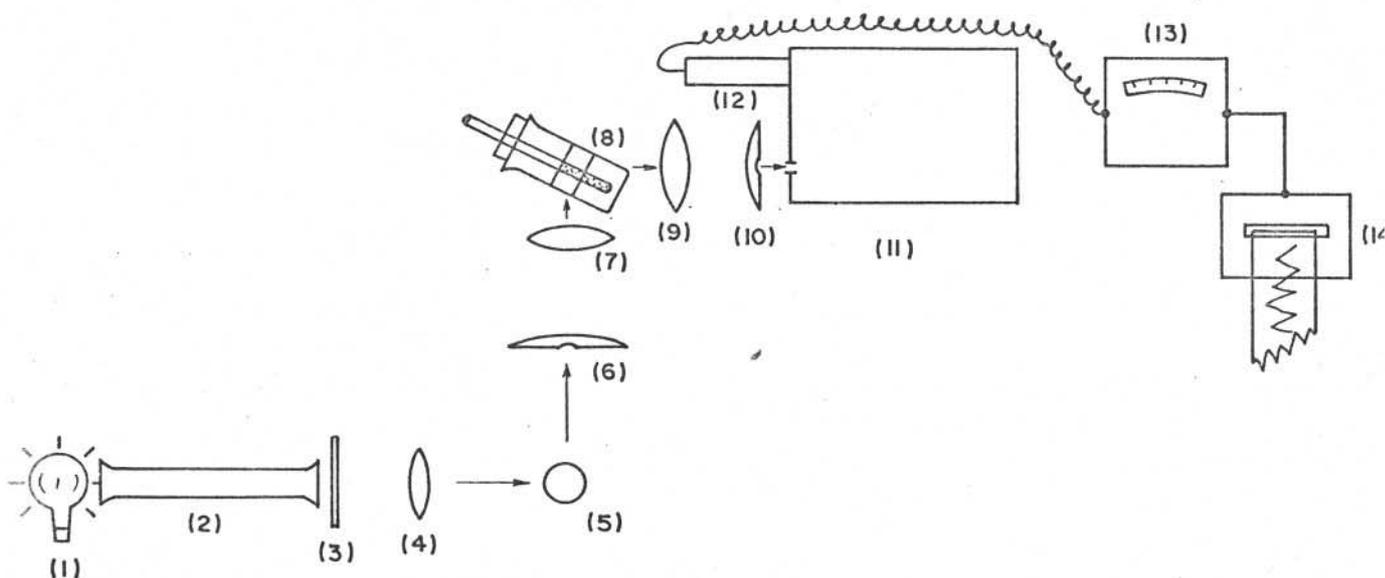


Figura II.1. Arranjo experimental para espectroscopia de luminescência a 77 K. (1) Lâmpada de Hg 200 Watts; (2) Filtro de NiSO_4 20%; (3) Filtro UG-1; (4) Lente de quartzo biconvexa; (5) Espelho; (6) Filme polaróide; (7) Lente de quartzo biconvexa; (8) Dewar com amostra contida em tubo de quartzo; (9) Lente de quartzo biconvexa; (10) Filme polaróide; (11) Monocromador; (12) Foto multiplicadora; (13) Fotômetro quântico; (14) Registrador com carta.

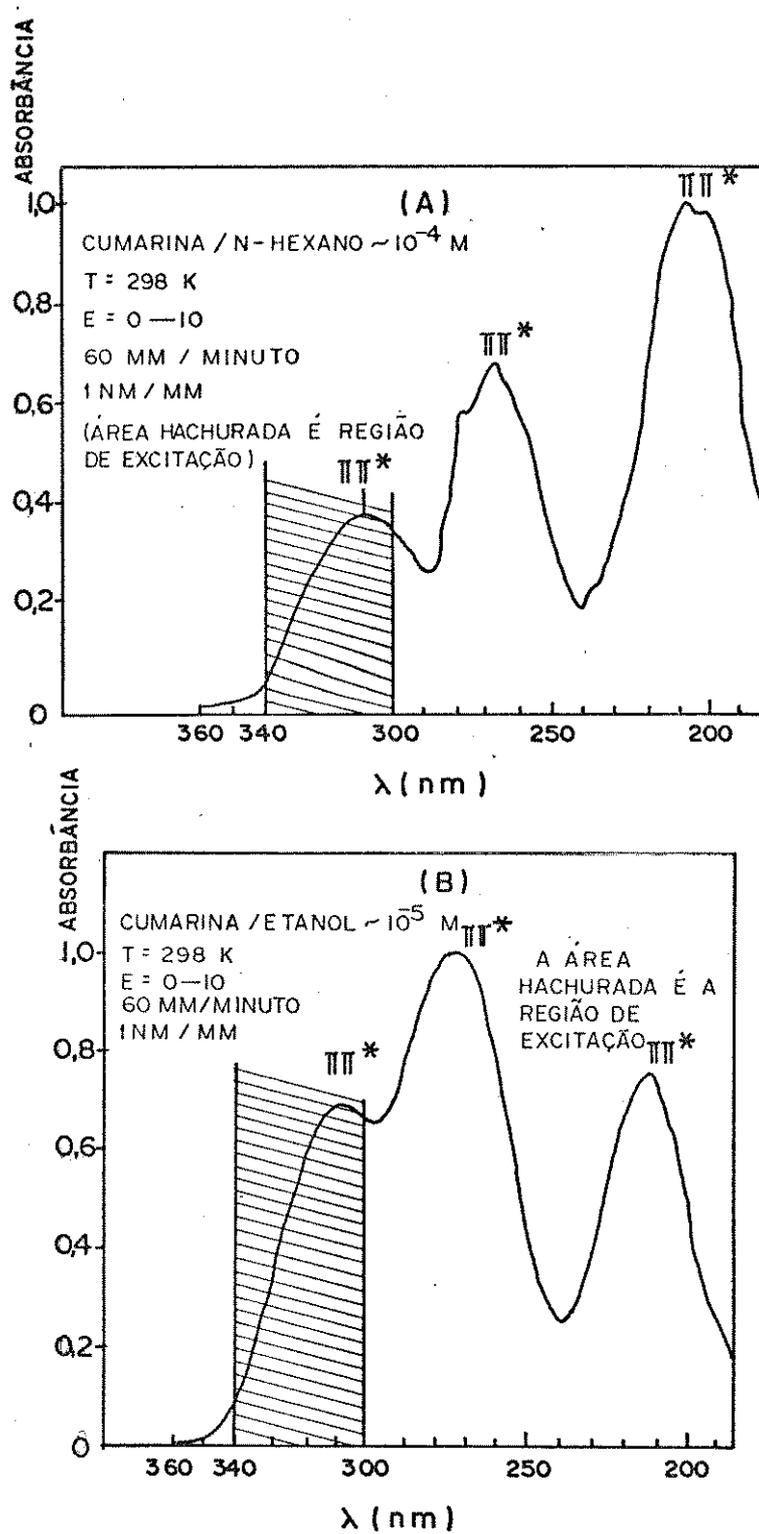


Figura II.2. Espectros de absorção da cumarina obtidos com o espectrofotometro visível e ultravioleta, DMR-21 Zeiss, na temperatura ambiente.

mente o espectro ser gravado no registrador da Hewlett-Packard, 7100 BM Strip Chart Record - acompanhar pela figura II.1.

A polarização das bandas foi feita usando-se dois filmes polaróides conforme os nºs 6 e 10 da figura II.1. Para determinação da polarização se no plano ou fora do plano polarizado, foi necessário o conhecimento da simetria da banda single te excitada. Se o estado $^1(\pi\pi^*)^1(La)$ foi excitado, a sua emissão teve polarização paralela ($//$), se a excitação envolveu a formação de um estado $^1(n\pi^*)$, sua emissão teve polarização perpendicular (\perp).

Na fosforescência se a excitação foi $^1(\pi\pi^*)$ e essa emissão tem polarização ($//$) a excitação da luz, a emissão é de um estado $^3(n\pi^*)$. Se a emissão foi perpendicular (\perp) a excitação da luz, ela foi polarizada fora do plano, sendo proveniente do estado $^3(\pi\pi^*)$. Usando esse método o grau de polarização P é dado por:

$$P = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} \quad (II.1)$$

onde $I_{//}$ e I_{\perp} representam as intensidades dos componentes paralelo e perpendicular respectivamente. O método foi utilizado a través das mudanças de P em função do comprimento de onda de excitação.

Dois espectros de emissões foram registrados, sendo um com polarização no plano e o outro com polarização fora do plano, as intensidades relativas de cada banda, da fluorescência e fosforescência foram medidas manualmente em cada espectro e transportada para a equação (II.1) acima, através da qual se calculou o grau de

polarização.

Os gráficos do grau de polarização da banda foram obtidos da relação entre o grau de polarização (P) versus comprimento de onda (nm), e gravado dos espectros de emissão normal, conforme será mostrado nos próximos capítulos deste trabalho.

A corrida dos espectros de emissão foram de 50 Å/minuto ou 5 nm/minuto. As soluções das cumarinas e solventes tinham a concentração entre 10^{-3} M - 10^{-6} M.

A intensidade relativa ($I_{rel} P/F$) foi medida com um planímetro, relacionando a área espectral da fosforescência (I_p) e a área da fluorescência (I_f) através de integração das áreas.

Nos experimentos com espectros de emissão da cumarina em etanol e n-hexano variando a temperatura, foi usado um multímetro digital acoplado a um par termoelétrico de Alumel-Cromel, com a referência conservada a 0°C e a parte sensível do par, presa ao tubo da amostra de modo que a luz de excitação incidisse justamente nesta região. As medidas foram feitas com a amostra a 77 K, imersa em nitrogênio líquido, este foi o ponto de partida; e ininterruptamente, correu-se o espectro na velocidade (máxima) do monocromador (500 Å/minuto) até todo o nitrogênio ter-se evaporado e a amostra ter-se fundido, passando para o estado líquido, o registro continuou até a amostra não emitir com intensidade suficiente para que o aparelho pudesse registrar - ver figura II.3.

II.5) Os Espectros de Absorção da Cumarina

O espectro infravermelho do cristal puro da cumarina em

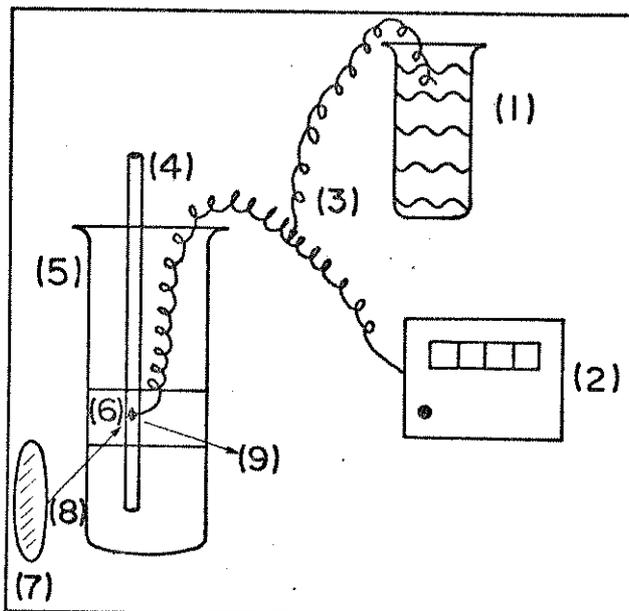


Figura II.3. Sistema para obtenção de espectros de emissão com variação da temperatura. (1) Vaso Dewar fechado com gelo moído no interior. (2) Multímetro digital acoplado. (3) Par termoeletrico de Alumel-Cromel. (4) Tubo de quartzo fechado com amostra. (5) Vaso Dewar com nitrogênio líquido no interior até a marca. (6) O par termoeletrico preso no tubo de quartzo, na posição exata da excitação da amostra pela fonte de Hg. (7) Lente de quartzo biconvexa, parte componente do sistema de luminescência. (8) Linha de excitação. (9) Emissão.

KBr pode ser visto na figura II.4. A atribuição tentativa das bandas está na tabela III.1.

O espectro ultra-violeta da cumarina em n-hexano a $\sim 0,987 \times 10^{-4}$ M e em etanol a $\sim 0,996 \times 10^{-5}$ M foram obtidos na temperatura ambiente e podem ser vistos na figura II.2.

Figura II.4. Espectro infravermelho da cumarina em KBr, obtido no espectrofotômetro infravermelho da Perkin-Elmer 399B.

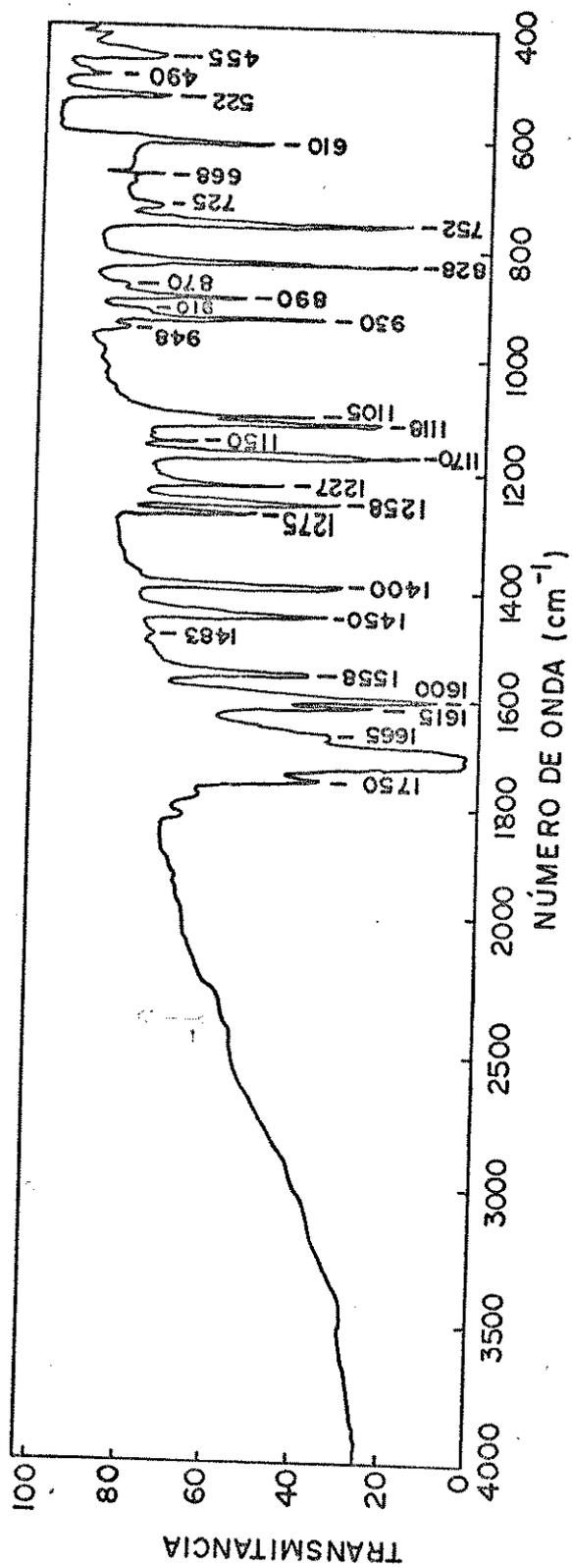


TABELA II.1

Os Experimentos Realizados com a Espectroscopia de Luminescência para a Cumarina

Experimento	Reagentes	Condições do Experimento
1	n-hexano	purificação
2	etanol	purificação
3	cumarina/n-hexano	conc. ^(x) $1,9931 \times 10^{-3} \text{M}$; 10^{-6}M ; $T^{(*)} = 77 \text{ K}$ e $P^{(+)}$
4	cumarina/etanol	conc. $1,5136 \times 10^{-3} \text{M}$; $T = 77 \text{ K}$ e P
5	cumarina/n-hexano	conc. $1,5200 \times 10^{-3} \text{M}$; variação de temperatura
6	cumarina/n-hexano	conc. 10^{-6}M ; variação de temperatura
7	cumarina/etanol	conc. $1,4726 \times 10^{-3} \text{M}$; variação de temperatura
8	cumarina/2,2,2trifluoro-etanol	conc. $0,363 \times 10^{-3} \text{M}$; $T = 77 \text{ K}$; P
9	cumarina/1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol	conc. $0,1917 \times 10^{-3} \text{M}$; $T = 77 \text{ K}$; P
10	cumarina/dureno	conc. $0,1 \times 10^{-3} \text{M}$; $T = 77 \text{ K}$; P
11	cumarina/tetraclorobenzeno	conc. $1,4089 \times 10^{-3} \text{M}$; $T = 77 \text{ K}$; P
12	cumarina/dibromobenzeno	conc. $0,457 \times 10^{-3} \text{M}$; $T = 77 \text{ K}$; P
13	cumarina/tetrabromobenzeno	conc. $2,27 \times 10^{-3} \text{M}$; $T = 77 \text{ K}$; P

(x)=Concentração da Solução; (*) T= Temperatura do Experimento;

(+) Medidas de Polarização

TABELA II.2

Os Experimentos Realizados com a Espectroscopia de Luminescência para os Derivados da Cumarina

Experimento	Reagentes	Condições do Experimento
1	6-metilcumarina/n-hexano	conc. ^(x) $1,2 \times 10^{-3}$ M; T ^(*) = 77K
2	6-metilcumarina/n-hexano	conc. 10^{-6} M; T = 77K
3	7-metilcumarina/n-hexano	conc. $0,9062 \times 10^{-3}$ M; T = 77K
4	7-metilcumarina/n-hexano	conc. 10^{-6} M; T = 77K; P ⁽⁺⁾
5	7-hidroxycumarina/n-hexano	conc. $1,0 \times 10^{-3}$ M; T = 77K
6	7-hidroxycumarina/n-hexano	conc. 10^{-6} M; T = 77K, P
7	7-etoxicumarina/n-hexano	conc. $1,1474 \times 10^{-3}$ M; T = 77K
8	7-etoxicumarina/n-hexano	conc. 10^{-6} M; T = 77K; P
9	3-acetilcumarina/n-hexano	conc. $1,0 \times 10^{-3}$ M; T = 77K
10	3-acetilcumarina/n-hexano	conc. 10^{-6} M; T = 77K; P
11	3-ác.carboxilcumarina/n-hexano	conc. $0,9999 \times 10^{-3}$ M; T = 77K
12	3-ác.carboxilcumarina/n-hexano	conc. 10^{-6} M; T = 77K; P
13	5,7-dimetoxicumarina/n-hexano	conc. $1,0 \times 10^{-3}$ M; T = 77K
14	5,7-dimetoxicumarina/n-hexano	conc. 10^{-6} M; T = 77K; P
15	6,7-dihidroxycumarina/n-hexano	conc. $0,9999 \times 10^{-3}$ M; T = 77K
16	7,8-dihidroxycumarina/n-hexano	conc. $1,0 \times 10^{-3}$ M; T = 77K
17	6-metilcumarina/etanol	conc. $0,9999 \times 10^{-3}$ M; T = 77K; P
18	7-metilcumarina/etanol	conc. $1,20 \times 10^{-3}$ M; T = 77K; P
19	7-hidroxycumarina/etanol	conc. $0,9999 \times 10^{-3}$ M; T = 77K; P
20	7-etoxicumarina/etanol	conc. $1,000 \times 10^{-3}$ M; T = 77K; P
21	3-acetilcumarina/etanol	conc. $0,9999 \times 10^{-3}$ M; T = 77K; P
22	3-ác.carboxilcumarina/etanol	conc. 1×10^{-3} M; T = 77K; P
23	5,7-dimetoxicumarina/etanol	conc. $0,999 \times 10^{-3}$ M; T = 77K; P
24	6,7-dihidroxycumarina/etanol	conc. $0,9999 \times 10^{-3}$ M; T = 77K; P
25	7,8-dihidroxycumarina/etanol	conc. $0,9999 \times 10^{-3}$ M; T = 77K; P

(x) Concentração da Solução; (*) Temperatura; (+) Medidas de Polarização

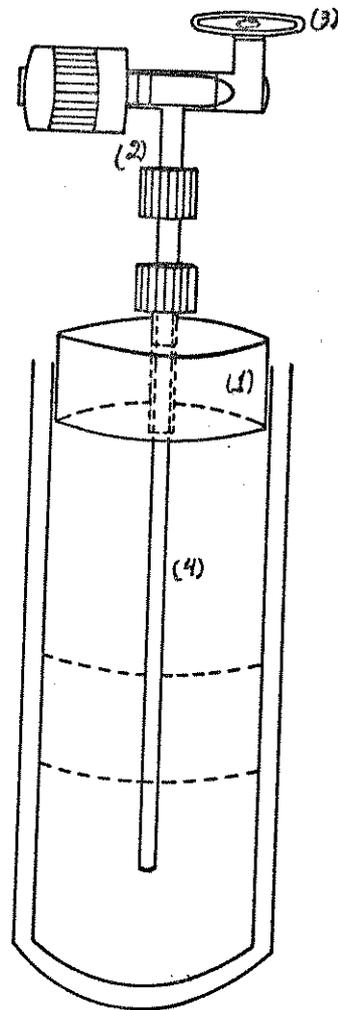


Figura II.5. O vaso Dewar mais detalhado, com tampa de cortiça (1), dispositivo de vidro com torneira (2), junta plana para fixação na linha de vácuo (3) e tubo da amostra (4).

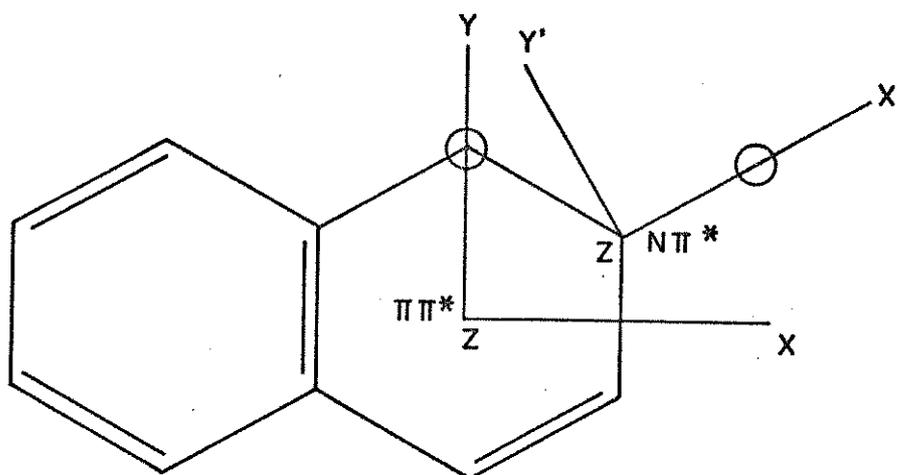
CAPÍTULO III

ESTUDOS DE ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIAÀ 77K DA CUMARINAIII.1) Previsões da Teoria de Grupo

No estado fundamental, a cumarina provavelmente é planar⁽⁷⁵⁾ e sua simetria C_S .⁽¹⁴⁷⁾ As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ singlete e triplete de menor energia são localizadas^(48,55,63) na região ($C_3=C_4$) do anel da pirona, esses orbitais são anti-simétricos ao plano da molécula - na figura III.1 está a orientação da cumarina nos eixos de coordenadas - logo a".⁽²²⁾ O estado excitado $^1(\pi\pi^*)$ teria a simetria $A'(\Gamma_{a''} \times \Gamma_{a''} = \Gamma_{A'})$ ⁽²²⁾ - ver figura III.1. A transição $n \rightarrow \pi^*$ envolve o orbital n no plano da molécula e o orbital π^* fora do plano da molécula, o estado excitado $^1(n\pi^*)$ teria simetria $A''(\Gamma_{a'} \times \Gamma_{a''} = \Gamma_{A''})$. Nos estados triplete a parte espacial da função de onda total será a mesma, isto é, A' para $^3(\pi\pi^*)$ e A'' para $^3(n\pi^*)$. Nos estados triplete, os spins dos elétrons estão em três direções Γ_x , Γ_y e Γ_z para $^3(\pi\pi^*)$ e $\Gamma_{x'}$, $\Gamma_{y'}$ e $\Gamma_{z'}$ para $^3(n\pi^*)$, cada direção tem uma função de onda total, produto da parte espacial e parte spin.

Devido os eixos para os estados excitados "puros" ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) serem diferentes - ver figura III.1 - os eixos (xy) e ($x'y'$) no plano, sofrem uma rotação de 30° , um em relação ao outro.⁽¹¹⁾

Na figura III.2 tem-se a simetria das três direções do spin eletrônico para os estados triplete, obtida pela função de



C_S	I	$\sigma(xy)$	R	
A'	1	1	1	T_x, T_y, R_z
A''	1	-1	1	T_z, R_x, R_y

$$\begin{aligned} \Gamma_{a'} & \times \Gamma_{a'} = \Gamma_{a'} \\ \Gamma_{a''} & \times \Gamma_{a''} = \Gamma_{a'} \\ \Gamma_{a'} & \times \Gamma_{a''} = \Gamma_{a''} \end{aligned}$$

Figura III.1. Estrutura molecular da cumarina com sistemas de eixo para os estados $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$ e tabela de simetria do grupo C_S .

onda total, daí pode-se concluir sobre as regras de seleção radiativa esperadas para o acoplamento spin-orbital. As simetrias dos spin eletrônicos através de rotação transformam os spins que estão no plano em $\Gamma_{a''}$ e o terceiro spin fica como $\Gamma_{a'}$.

A simetria resultante $\Gamma_{\text{spin}} \times \Gamma_{\text{espacial}}$ de cada orientação está na figura III.2. Foi considerado que o acoplamento spin-orbital só ocorre entre estados de diferentes tipos eletrônicos - ver capítulo I, seção 2. Essas regras também foram aplicadas para predição da polarização óptica. Do capítulo I, seção 2, tem-se que H_{S0} somente mistura estados de mesma simetria.

tria total ($\Gamma_{\text{orbital}} \times \Gamma_{\text{spin}}$) devido o operador spin-orbital ser totalmente simétrico. Daí os spins Γ_x e Γ_y - na figura III.2 - dos estados $^3(\pi\pi^*)$ e $^3(n\pi^*)$ estarem conectados com o direto acoplamento spin-orbital, todos de simetria A'' , então a emissão da fosforescência ocorreu com a contribuição desses spins em detrimento ao terceiro, cuja simetria é A' , a polarização da emissão está relacionada com a simetria do estado singlete que provocou o acoplamento direto. O acoplamento com $^3(n\pi^*)$ foi feito por um $^1(\pi\pi^*)$, as direções dos spins do estado triplete que tem simetria total A' , estão envolvidas com o acoplamento spin-orbital direto e a polarização da emissão pode ser sugerida.

A fluorescência da cumarina é também uma emissão importante pois é observada em meio polar e apolar^(53,55) e foi considerada na figura III.2.

As orientações Γ_z e Γ_z' , que não colaboram para emissão da fosforescência, podem contribuir para essa emissão, através de perturbação de modos normais assimétricos, a'' , tipo interação spin-vibrônica de primeira ordem, essa perturbação pode destruir a simetria espacial da molécula, possibilitando o acoplamento nessa direção. Essa previsão está na figura III.3.

A existência de estados excitados de maior energia singlete e triplete, pode sugerir perturbações tipo spin-orbital-vibrônica de segunda ordem, com os estados excitados de menor energia via acoplamento vibrônico de modos normal a'' . A polarização da emissão está relacionada com as alterações de simetria do estado emissor - ver figura III.4 - para os estados triplete e figura III.5 para os estados singlete.

Na figura III.4 tem-se inicialmente em (A) e (B), um a-

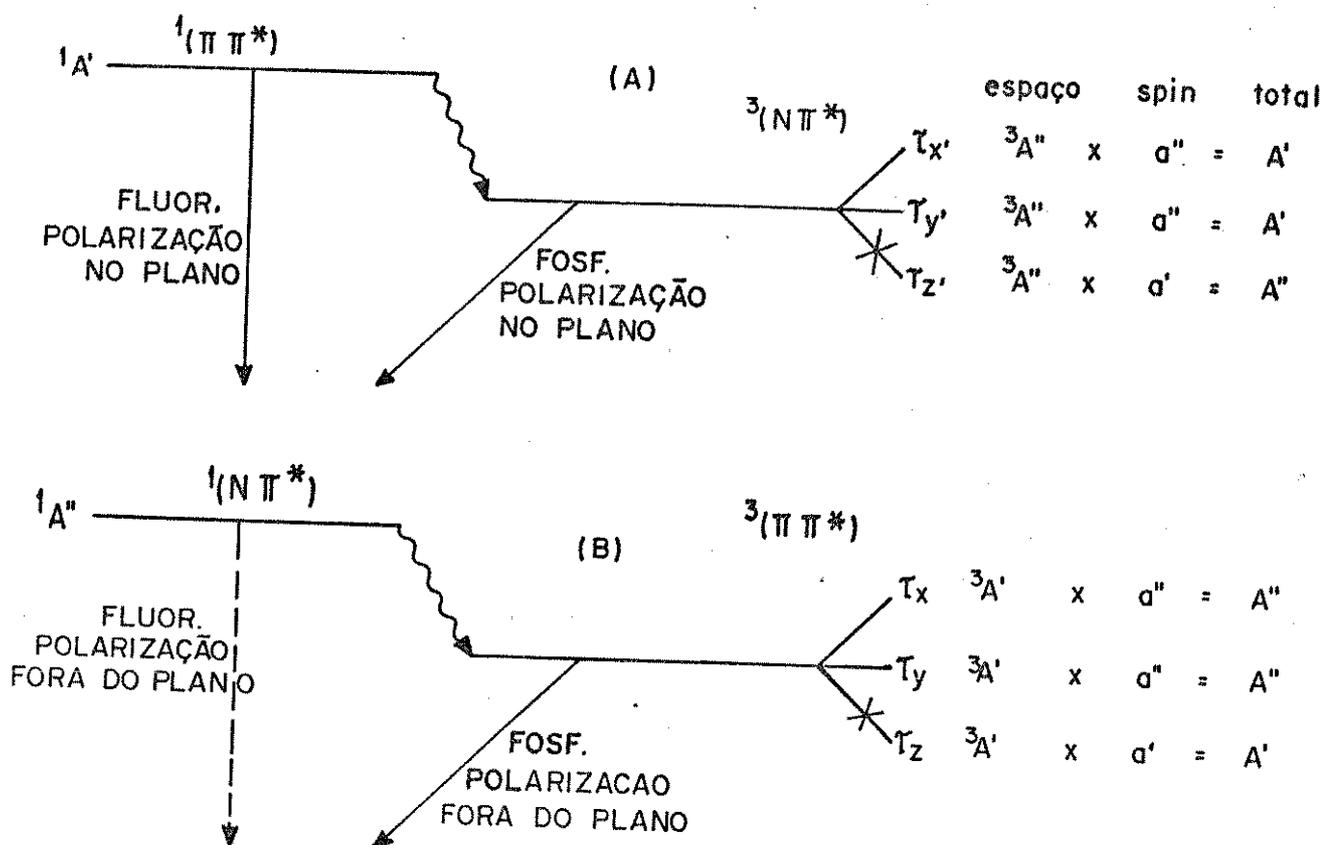


Figura III.2. Previsões do direto acoplamento spin-orbital (A) Estado de menor energia $3(n\pi^*)$ e (B) Estado de menor energia $3(\pi\pi^*)$

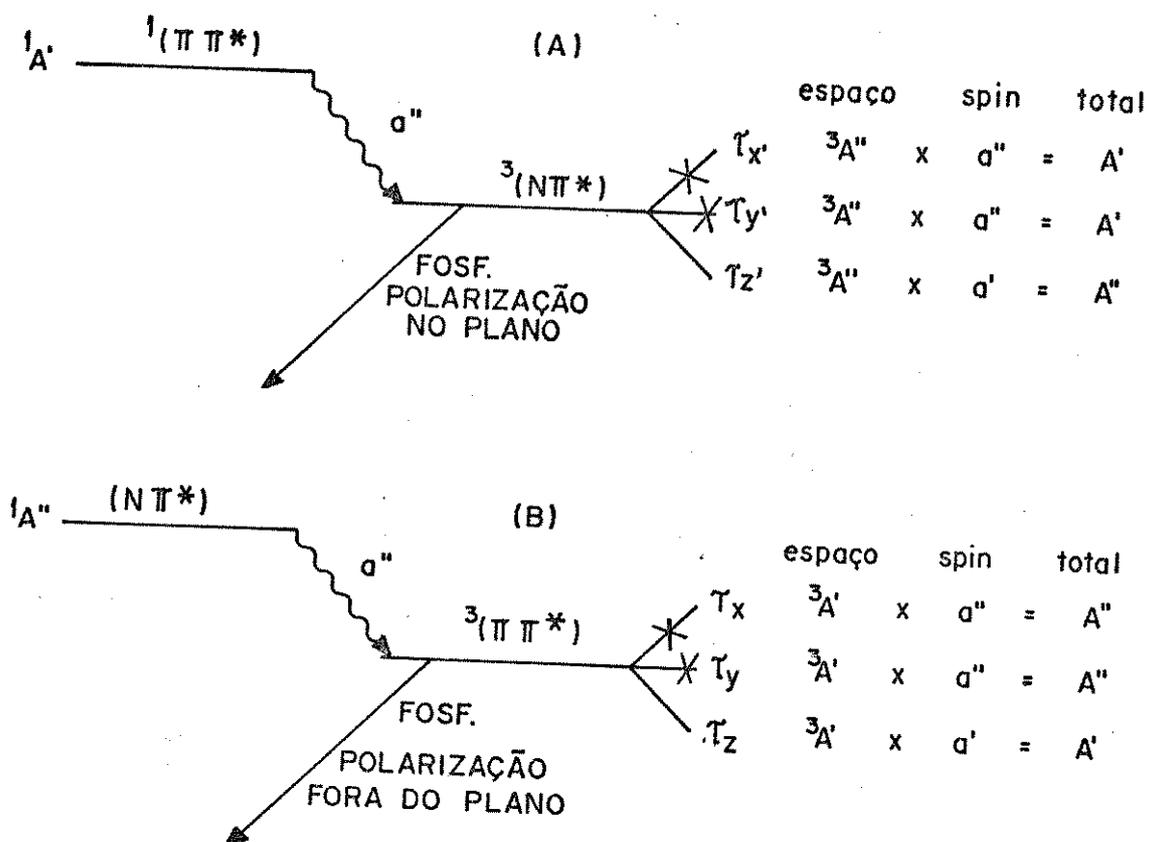


Figura III.3. Previsões de perturbações spin-vibrônica de primeira ordem para o estado $^3(n\pi^*)$ de menor energia (A) e estado $^3(\pi\pi^*)$ de menor energia (B)

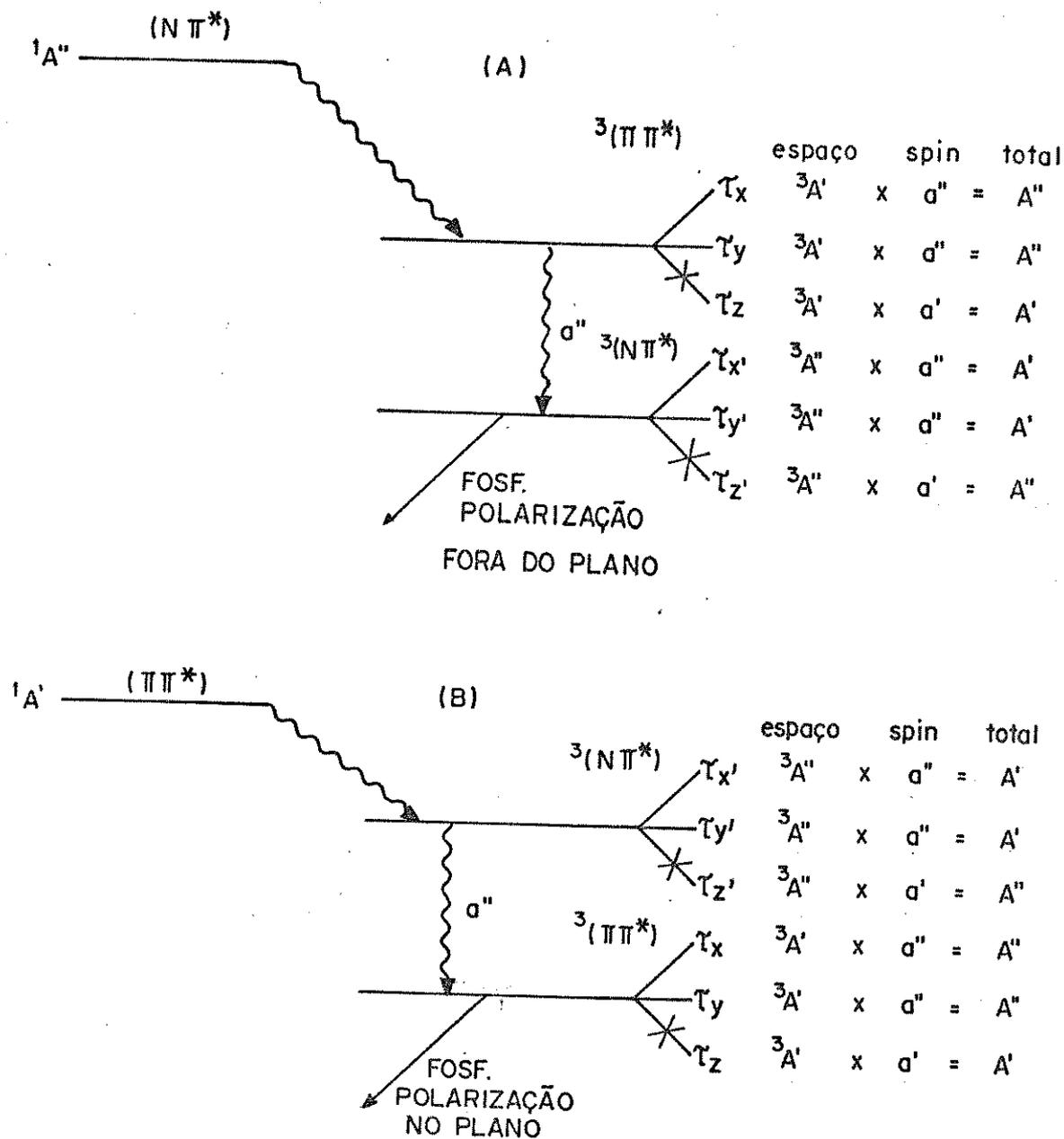


Figura III.4. Previsões de interações spin-orbital-vibrônica nos estados triplete. (A) O estado de menor energia é $3(n\pi^*)$ e em (B) O estado de menor energia é $3(\pi\pi^*)$.

coplamento spin-orbital e depois a interação vibrônica entre os estados triplete.

Na figura III.5 tem-se a interação vibrônica entre diferentes estados singletes e o acoplamento spin-orbital. Essas interações, destroem a simetria do estado singlete que participa do acoplamento spin-orbital, triplete. Nos estados triplete as orientações (xy) e X'y') do spin eletrônico dão maior contribuição para emissão radiativa.

Por outro lado, as interações vibrônicas fortes como foram discutidas no efeito da proximidade dos estados excitados - capítulo I, seção I.5.4 - podem afetar a polarização da fluorescência e vários outros aspectos já discutidos anteriormente na seção I.5.4.

III.2) O Efeito do Solvente e da Concentração

Na figura III.6 tem-se na parte (A) o espectro de emissão do solvente n-hexano a 77 K na região de 350-601 nm, obtido em alta sensibilidade, demonstrando não haver vestígios de impurezas.

(68) Na parte (B) e (C) encontram-se os espectros da cumarina em n-hexano a 77 K nas concentrações $\sim 1,9931 \times 10^{-3} \text{M}$ e 10^{-6}M respectivamente e na parte (D) tem-se o espectro da cumarina em etanol a 77 K, na concentração $\sim 1,5136 \times 10^{-3} \text{M}$.

A emissão da cumarina em n-hexano na parte (B) tinha cor azul e sua fluorescência era desestruturada com o máximo obtido intuitivamente, por volta de $408 \pm 5 \text{ nm}$ e abrangeu a região de 360-450 nm, a fosforescência ocupou a região de 450-510 nm e

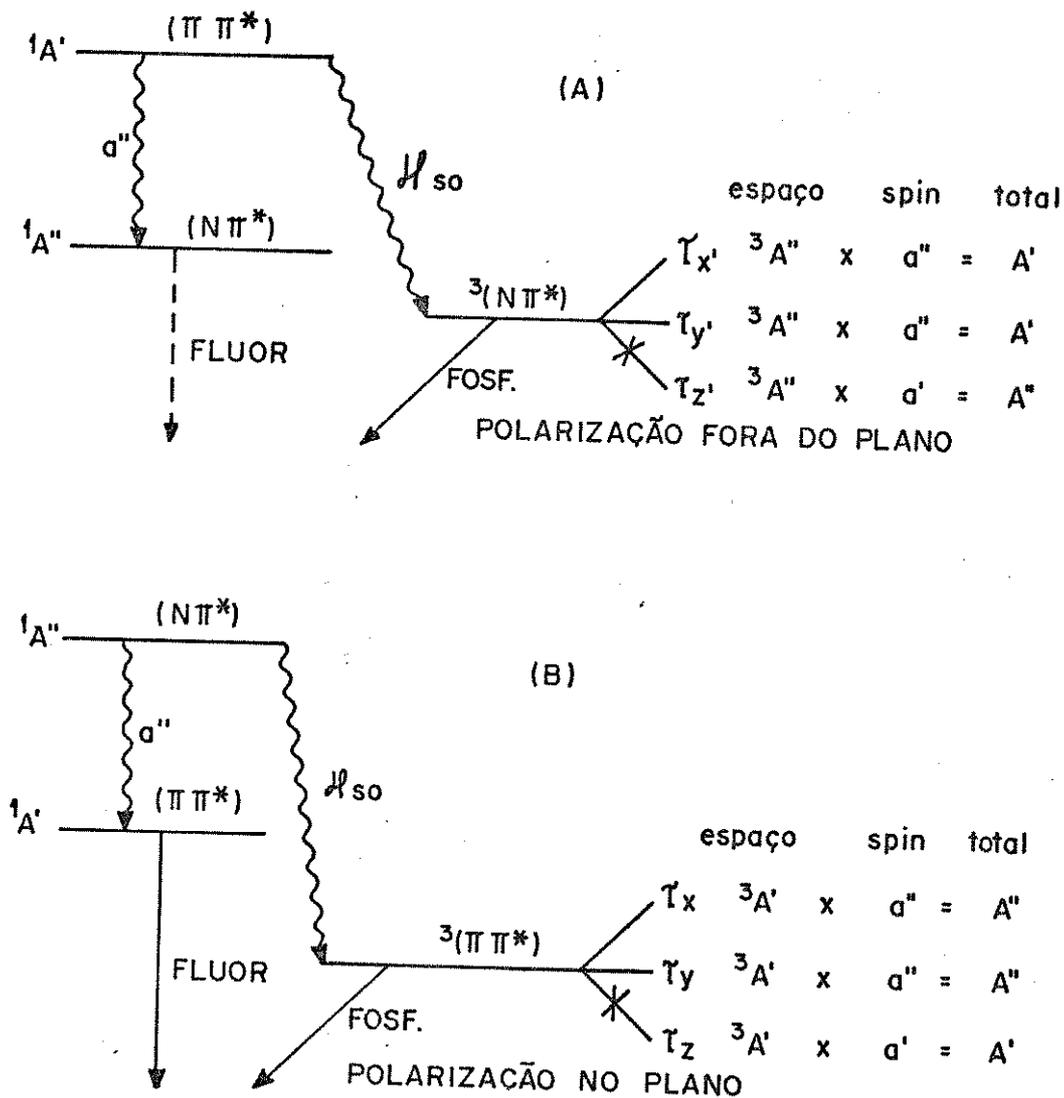


Figura III.5. Previsões spin-orbital-vibrônica quando o acoplamento vibrônico ocorre nos estados singlete (A) Estado $^3(n\pi^*)$ de menor energia (B) Estado $^3(\pi\pi^*)$ de menor energia

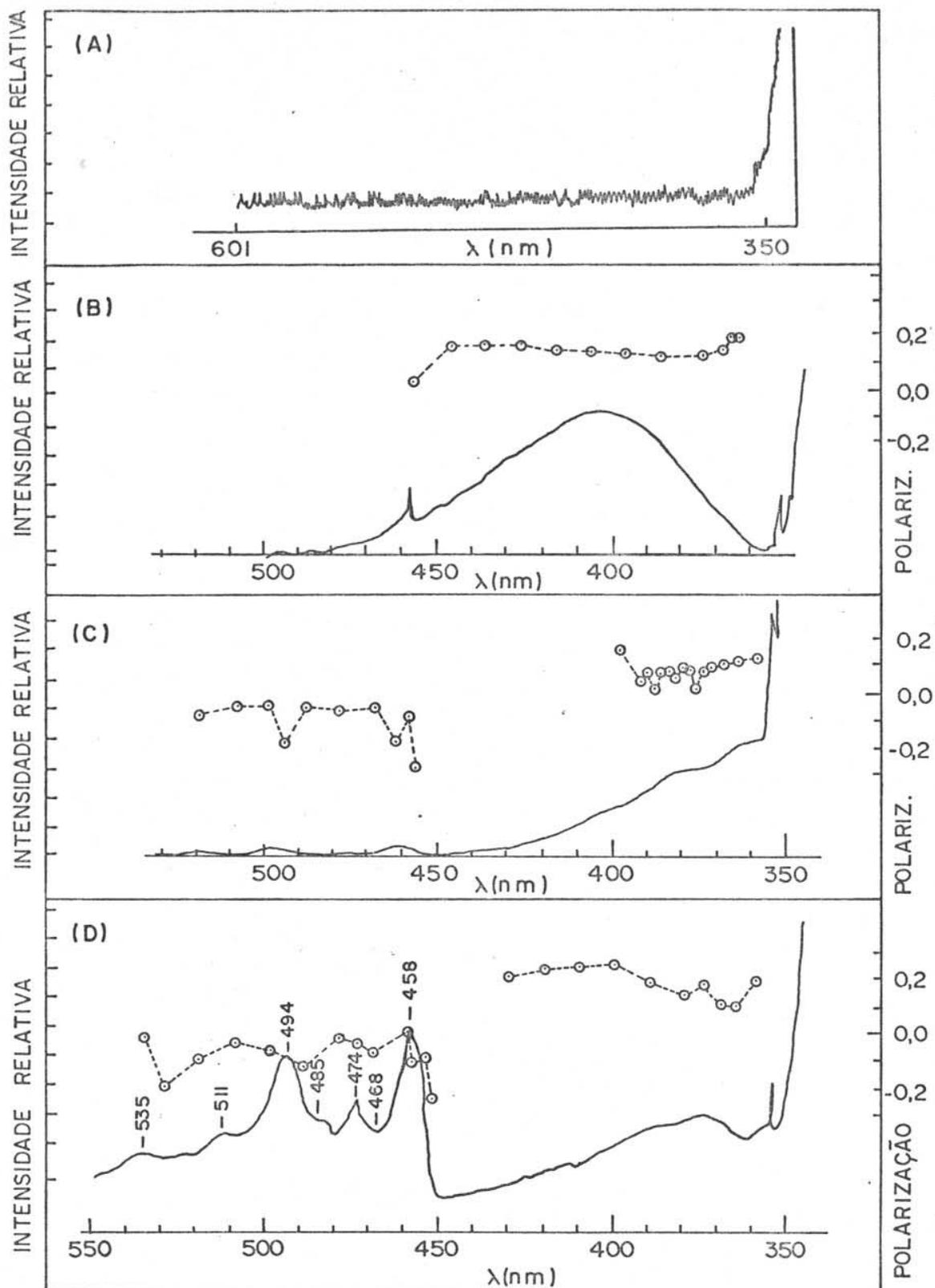


Figura III.6. Espectro de emissão da cumarina. (A) Espectro de emissão com sensibilidade máxima do solvente n-hexano; (B) Cumarina/n-hexano $1,9931 \times 10^{-3} \text{ M}$; (C) Cumarina/n-hexano 10^{-6} M ; (D) Cumarina/etanol $1,5136 \times 10^{-3} \text{ M}$.

era de intensidade relativa muito fraca. O grau de polarização da fluorescência foi anômalo, mostrou-se positivo nos comprimentos de onda menores e decresce conforme se aumentou o comprimento de onda. A intensidade relativa total da emissão foi fraca.

Na parte (C) a emissão da cumarina/n-hexano tinha cor verde esmaecido, a fluorescência era desestruturada e mostrou um contorno levemente definido, seu máximo obtido intuitivamente estava em $\sim 365 \pm 5$ nm e abrangeu a região de $\sim 355-450$ nm. O grau de polarização foi mais positivo em menores comprimentos de onda e ficou negativo em maiores comprimentos de onda. A fosforescência tinha a intensidade relativa muito fraca e sua polarização foi negativa. A intensidade dessa emissão foi muito fraca.

Na parte (D) da figura III.6, vê-se a emissão da cumarina em etanol a 77 K na concentração $\sim 1,5136 \times 10^{-3}$ M, cor verde brilhante, a banda da fluorescência era desestruturada, mas apresentou um contorno melhor definido que nos espectros anteriores. O máximo da fluorescência obtido por intuição, estava em 373 ± 5 nm e abrangeu a faixa $\sim 380-450$ nm. A fosforescência apresentou bandas com contornos das progressões bem definidos, sua intensidade relativa foi maior que a da fluorescência e abrangeu a região de $\sim 450-550$ nm. A intensidade relativa foi

$$I_{rel} \frac{P/F \text{ (fosforescência)}}{\text{(fluorescência)}} = 1,29$$

a polarização da fluorescência foi de grau positivo e na fosforescência a banda 0-0 estava em $\sim 458 \pm 2$ nm e mostrou um grau de polarização de ($P_{0-0} = -0,125$).

A intensidade da emissão da figura III.

6.(B) foi 100% mais intensa que a da emissão (C); a emissão da cumarina em etanol foi 30% menos intensa que a emissão (B) e 70% mais intensa que a emissão (C).

A intensidade relativa da cumarina em n-hexano - ver figura III.6.(B) - foi $I_{rel} P/F = 0,17$.

As amostras da solução cumarina/n-hexano $\sim 10^{-3}M$ foram característica de misturas não homogênea com aparência nuviosa, quando resfriada a 77 K mostrou aparentemente a formação de agregados cristalinos, o gelo formado não foi transparente, em concentrações muito baixas como $10^{-6}M$ esse efeito foi quase imperceptível. No etanol a 77 K, a amostra tinha textura transparente e uniforme.

Song⁽⁵⁵⁾ estudou os estados excitados da cumarina em isopentano e etanol, e concluiu que: no meio apolar a fluorescência - devido à polarização - era emitida pelo estado $^1(\pi\pi^*)$, a fosforescência era muito fraca. Em meio polar a fluorescência e a fosforescência foram emitidas pelo estado $(\pi\pi^*)$. Em isopentano a fluorescência estava deslocada para o vermelho em relação a mesma emissão em etanol.

Song⁽⁵⁵⁾ não fez um estudo do efeito da concentração, e não observou a emissão (C) da figura III.6. As suas conclusões foram obtidas através da comparação entre (B) e (D), o que não está correto. A comparação correta seria entre (C) e (D) porque em (C), foi que se registrou a emissão do monômero da cumarina e em (B) registrou-se a emissão de um excímero. Para essa conclusão foi considerado o efeito da concentração da cumarina em meio apolar (n-hexano) onde ao comparar-se os espectros da figura III.6 (B) e (C), observou-se que no primeiro houve um a-

entendido deslocamento para o vermelho da fluorescência, cerca de 45 nm; levando em conta o erro da medida obtida intuitivamente e considerando que ela correspondeu ao que aconteceu na natureza, teve-se uma caracterização de uma emissão de excímeros⁽²¹⁾ pois este - o excímero - é dependente da maior concentração do soluto, isto é, governado por colisão, (vide seção I.5.5). Na literatura houve evidência de formação de excímeros na cumarina. Hammond⁽⁵⁶⁾ observou a formação de fotodímeros em meio apolar (benzeno) tipo trans cabeça-cabeça, associados via estado triplete e estado fundamental, com produção abundante. No etanol foi constatada a formação de fotodímeros tipo cis cabeça-cabeça, provavelmente via interação estado excitado singlete e estado fundamental, ambos formados através da ligação ($C_3=C_4$) da pirona (55,56) - ver figura I.9.

Gallivan⁽⁵³⁾ ao estudar a cumarina em isopentano constatou que seu espectro de emissão a $10^{-5}M$ foi característico de um fenômeno excímero-monômero. O máximo da fluorescência estava em 410 nm.

Considerando que a polarização da fluorescência - ver figura III.6.(C) - foi diferente da polarização da Figura III.6.(B), e as intensidades são muito diferentes entre as duas emissões, como já foi comentado. Pode-se dizer que as espécies emissoras de (B) e (C) foram diferentes e em (C) a emissão foi de um monômero.

Considerando as observações feitas até aqui como provavelmente corretas, pode-se então comparar a emissão do monômero da cumarina em n-hexano com a emissão da cumarina em etanol.

A emissão do monômero mostrou uma polarização da fluo-

rescência, com alguma mistura de graus positivos e negativos, embora em menores comprimentos de onda, ela tenha sido positiva. A emissão tinha uma intensidade muito fraca em relação a intensidade da emissão em etanol, a fluorescência teve sua intensidade relativa maior que a fosforescência, que por sua vez teve uma intensidade relativa baixíssima. Na figura III.7 observou-se que na emissão (A), a fluorescência tinha um contorno semelhante aos contornos de (B) e (C) que tinham como estados emissores uma maior contribuição do estado $^1(\pi\pi^*)$ devido a polarização, deslocamento do máximo da emissão, contorno da banda e intensidade relativa da emissão. Em vista disso, pode-se dizer que provavelmente o estado que deu maior contribuição para emissão do monômero foi o estado $^1(\pi\pi^*)$.

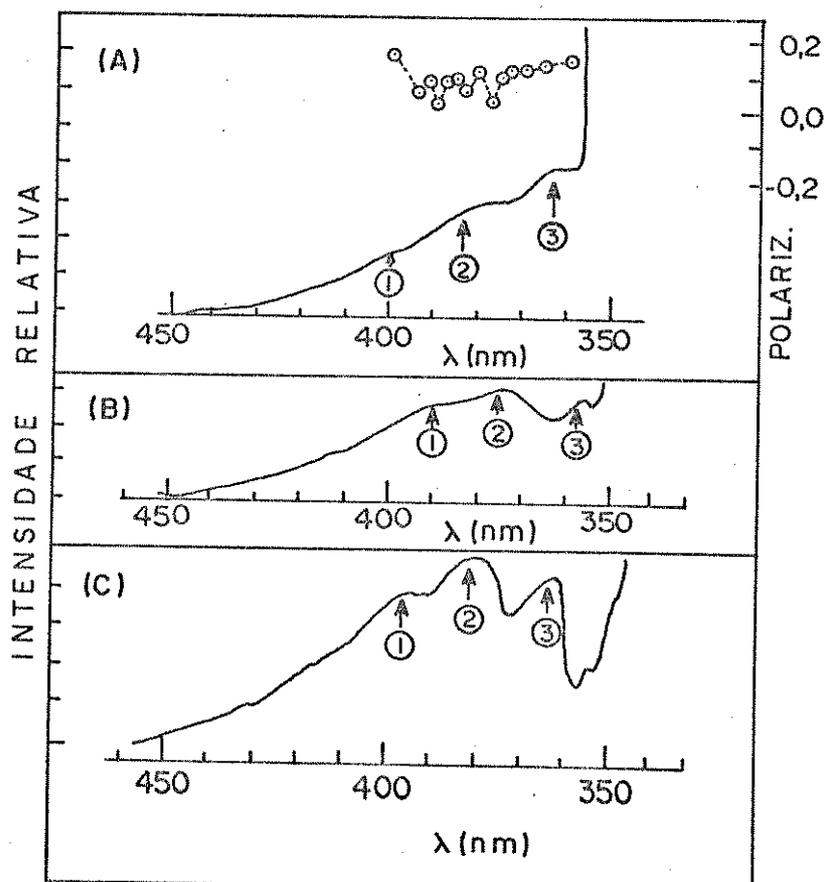


Figura III.7. Fluorescência a 77 K: (A) cumarina/n-hexano 10^{-6} M; (B) cumarina/etanol- 10^{-3} M; (C) cumarina/tetraclorobenzeno. Comparação de contorno de bandas.

A cumarina/etanol tem fotofísica diferente de (C) - ver espectro (D) da figura III.6. Neste caso provavelmente houve formação de pontes de hidrogênio, os parâmetros termodinâmicos obtidos para o sistema cumarina/etanol 1:1, com soluções nas concentrações de $2,3 \times 10^{-4}$ M até 1,0 M, a 298 K⁽⁷⁶⁾ foram: ΔH_f (calor de formação) = -3,8 kcal/mol;⁽⁷⁶⁾ K(constante de equilíbrio) = 1,01 l/mol;⁽⁷⁶⁾ ΔS (mudança de entropia) = 12,7 calK⁻¹mol⁻¹, (1 cal = 4,184J),⁽⁷⁶⁾ indicando ser uma ponte de hidrogênio de força razoável.

A fluorescência teve polarização positiva e contorno semelhante ao da figura III.7(C), provavelmente a contribuição maior para emissão foi do estado $^1(\pi\pi^*)$. A fosforescência foi mais intensa que a fluorescência, ($I_{rel}^{P/F}=1,29$), sua polarização foi negativa, sendo a banda 0-0 a mais negativa e teve um contorno razoavelmente definido. Devido a esses aspectos provavelmente tratou-se de uma emissão com maior caráter ($\pi\pi^*$) singlete e triplete em relação a cumarina em n-hexano.

Essas conjecturas sobre cumarina/etanol, estão de acordo com as de Song^(55,57), baseadas no tempo de vida,⁽⁵³⁾ polarização,^(53,55) cálculos de orbitais moleculares,⁽⁵⁵⁾ absorção triplete-triplete⁽⁷⁹⁾ e estudos de alta resolução da fosforescência.^(54,73,74)

Para se propor a fotofísica da cumarina em etanol e n-hexano, inicialmente foi feita uma provável atribuição das bandas vibracionais no infravermelho da molécula - ver tabela III.1. Na literatura não foi encontrada essa atribuição. Também baseado na tabela III.1 e nas atribuições existentes na literatura para a fosforescência da cumarina em etanol a 77 K^(48,55)

foi construída a tabela III.2 com as atribuições para os modos vibracionais da fosforescência da emissão cumarina em etanol a 77 K obtida neste trabalho.

As atribuições de Song (tabela III.2) e as do infravermelho (tabela III.1) concordam entre si, exceto a banda ($\Delta\nu = 1253 \text{ cm}^{-1}$), que na tabela III.2 pode corresponder à frequência ($\Delta\nu = 1258 \text{ cm}^{-1}$) e foi assinalada na tabela III.1 como um estiramento (C-O) no plano, e a banda 510 cm^{-1} correspondente a deformação no esqueleto (C-C-C) do benzeno na tabela III.2, que não foi registrada na tabela III.1. O único modo vibracional de deformação fora do plano observado nas duas atribuições foi do (C-H), provavelmente proveniente da região (C₃=C₄) do anel da pirona. (55,57)

A influência da ponte de hidrogênio da fotofísica de compostos aromáticos carbonílicos ou nitrogenados foi muito estudada na literatura.

McConnel,⁽³¹⁾ Bayliss e McRae,⁽³⁵⁾ discutiram os deslocamentos das transições eletrônicas devido aos efeitos das mudanças de solventes. Eles descreveram os efeitos em termos do princípio Franck-Condon. As distâncias do equilíbrio e orientação das moléculas do solvente em volta do soluto foram determinadas pela energia de solvatação. Quando a molécula do soluto submeteu-se a uma transição eletrônica, o arranjo da solvatação no estado fundamental não foi necessariamente o mais estável para o estado excitado. Como a reorientação de solvente para o equilíbrio no estado excitado ocorreu muito lentamente, então na transição eletrônica (princípio Franck-Condon), a molécula solvatada ao passar do estado fundamental para o estado excitado,

TABELA III.1

Tentativa de Atribuições das Bandas de Infravermelho da Cumarina

Nº de onda(cm^{-1})		Atribuições	Simetria do Grupo Pontual C_S
1750	M	Estiramento (C=O) ^(80,81)	a'
1730	F		
1720	F		
1665	W		
1615	M	Estiramento(C=C) da pirona ^(80,81)	a'
1600	F		
1558	M		
1483	MW	Estiramento (C-C) ⁽⁸²⁾	a'
1450	F	Estiramento (C-C) ⁽⁸²⁾	a'
1400	F	Estiramento (C-C) ⁽⁸²⁾	a'
1275	M	Deformação(C-H) do benzeno ⁽⁸²⁾	a'
1258	F	Estiramento (C-O) ⁽⁸²⁾	a'
1227	M	Estiramento (C-O) ⁽⁸²⁾	a'
1170	MF	Estiramento (C-C) ⁽⁸²⁾	a'
1150	VW	Estiramento (C-C) ⁽⁸²⁾	a'
1118	F	Deformação (C-H) ⁽⁸²⁾	a'
1105	W	Estiramento (C-C) ⁽⁸²⁾	a'
948	MW	Estiramento (C-O) ⁽⁸²⁾	a'
930	F	Estiramento (C-O) ⁽⁸³⁾	a'
910	VW	Estiramento (C-O) ⁽⁸²⁾	a'
890	M	Deformação (C-H) do benzeno ⁽⁸²⁾	a''
870	MW	Deformação (C=O) ⁽⁸²⁾	a'
828	MF	?	
752	MF	Deformação fora do plano (C-H) ⁽⁸³⁾	a'
725	MW	Deformação fora do plano (C-H) da pirona ^(80,81)	a''
668	MW	?	
610	M	Deformação do esqueleto (C-O-C) ⁽⁸²⁾	a'
522	F	Deformação do esqueleto (C-C-C) ⁽⁸²⁾	a'
490	MW	Deformação (C-C) ⁽⁸³⁾	a'
455	F	Deformação (C=O) ⁽⁸³⁾	a'

OBS.:1) F=forte; M=médio; MF=muito forte; W=fraco; MW=muito fraco

2) O espectro infravermelho da cumarina em KBr pode ser visto na figura II.

TABELA III.2

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fosforescência (P) e Fluorescência (F) da Cúmarina em Etanol

$\lambda(\text{nm}) \pm 2 \text{ nm}$	$\Delta\nu_p(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm}) \pm 5 \text{ nm}$	$\Delta\nu_f(\text{cm}^{-1})$	Atribuições
458	F 0 ν_1	356	0	Banda 0-0
468	MW 510 ν_2			Deformação do esqueleto (C-C-C) do benzeno no plano ⁽⁸²⁾ .
474	W 737 ν_3			Deformação fora do plano do (C-H) associada à ligação (C=C) da pirona ^(57,80,8) .
485	MW 1253 ν_4	373	W 1280	Modo do anel benzeno no plano ⁽⁵⁷⁾
494	F 1596 ν_5			Estiramento (C=C) da pirona no plano ^(57,80,8)
511	MW 2261 $2\nu_2 + \nu_4$	387	MW 2250	
535	MW 3143 $2\nu_2$	408	MW 3580 $2\nu_5$	

OBS.: F=forte; W=fraca; MW=muito fraca

provocou uma mudança na energia de separação, entre o estado excitado inicial e o totalmente relaxado (ou seja, há um deslocamento do solvente). As análises de Bayliss e McRae não consideraram as pontes de hidrogênio, quando presentes, mas sim as outras forças como dispersão, polarização-dipolo e forças dipolo-dipolo.

Em 1955 Brealey e Kasha⁽³²⁾ reconheceram a importância da ponte de hidrogênio no deslocamento da transição $n \rightarrow \pi^*$ para o

azul, (deslocamento para maiores frequências indo de um solvente hidrocarboneto para o solvente hidroxílico), assumindo que a formação de pontes de hidrogênio com os elétrons-n (elétrons não ligantes) diminuiu a energia dos orbitais n no estado fundamental em uma quantidade igual à da ponte de hidrogênio. Quando a transição $n \rightarrow \pi^*$ ocorreu, um elétron n foi removido do orbital n (portanto a ponte de hidrogênio) para o orbital antiligante π^* . Foi assumido que a ponte de hidrogênio quebrou no estado excitado, devido ter permanecido apenas um elétron n. Desta forma o deslocamento para o azul seria da ordem da força da ponte de hidrogênio no estado fundamental.

Finalmente Pimentel⁽³⁴⁾ acrescentou que para explicar o deslocamento azul deve-se considerar o efeito Franck-Condon. Quando a absorção ocorreu, a molécula foi para o estado excitado distanciando-se da molécula solvente que ficou no estado fundamental. O deslocamento azul devido a ponte de hidrogênio, pode ser tão grande quanto as diferenças nas forças das pontes de hidrogênio nos estados fundamental e excitado - vide figura III.8.

Para uma transição $n \rightarrow \pi^*$ onde a energia da ponte de hidrogênio no estado excitado (W_1) foi menor que no estado fundamental (W_0). O deslocamento para o azul ($\nu_a - \nu_0$), está relacionado com o deslocamento induzido de energia Franck-Condon (ω_1) e as energias da ponte de hidrogênio foram dadas por:

$$\nu_a - \nu_0 = \Delta\nu_a = W_0 - W_1 + \omega_1 \quad (\text{III.1})$$

O deslocamento da emissão foi dado por:

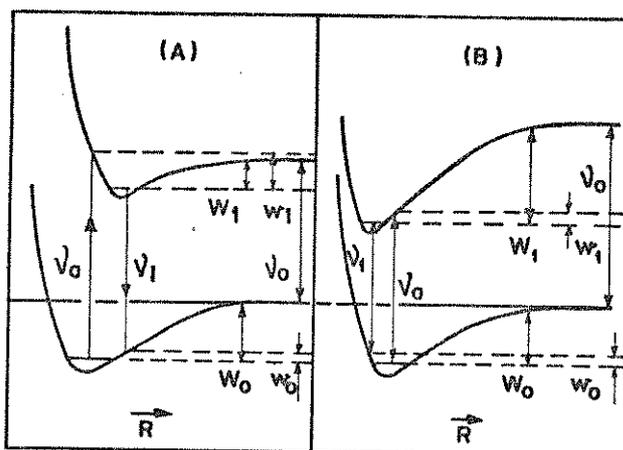


Figura III.8. Hipotéticas pontes de hidrogênio onde W é a força da ponte de hidrogênio (1) no estado excitado, (0) no estado fundamental; ω_1 e ω_0 representam o deslocamento de energia na emissão e absorção devido as limitações impostas pelo princípio Franck-Condon; ν_0 , ν_a e ν_e são as frequências da transição na ausência da ponte de hidrogênio (mesmo para emissão e absorção quando não há mudanças de geometria no estado excitado), absorção do estado fundamental no equilíbrio e emissão do estado excitado no equilíbrio respectivamente. Em (A) $W_0 > W_1$; em (B) $W_0 < W_1$

$$\nu_e - \nu_0 = \Delta\nu_e = W_0 - W_1 - \omega_0 \quad (\text{III.2})$$

onde ω_1 foi o deslocamento induzido da energia Franck-Condon na emissão. Uma discussão similar pode ser relatada para transições $\pi \rightarrow \pi^*$, deslocadas para o vermelho.

Esse deslocamento foi observado quando a ponte de hidrogênio formada no estado fundamental foi fraca em relação a ponte formada no estado excitado. Para a excitação da molécula precisa-se

de menos energia em relação ao caso anterior, o estado $^1(n\pi^*)$ é menos energético que na figura III.8.A e o estado $^1(\pi\pi^*)$ fica menos energético ainda que o mesmo estado excitado em III.8.A.

Se um elétron n localizado no grupo funcional da base foi transferido para um orbital antiligante, a mudança de densidade eletrônica sem dúvida reduz a força da base, daí a força da ponte no estado excitado $W_1 < W_0$, embora W_1 não seja necessariamente zero. O deslocamento para o vermelho das transições $\pi\pi^*$ indicam que a força da base aumentou.

Song⁽⁵⁵⁾ através de cálculos P-P-P e CNDO/2 para cumarina, obteve que o momento dipolar dos estados excitados (singlete e triplete) ($\pi\pi^*$), decresceu em relação ao estado fundamental. Isto significou que a carga do oxigênio da carbonila diminuiu, as pontes de hidrogênio enfraqueceram.

A fotofísica de compostos carbonílicos^(84,89), tem sido interpretada em termos da disposição de um estado triplete ($n\pi^*$) relativo ao estado singlete de menor energia ($\pi\pi^*$). Em solventes não polares, assumiu-se que o estado triplete ($n\pi^*$) ficou a baixo do estado singlete ($\pi\pi^*$) e o cruzamento intersistemas foi eficiente, devido ao forte acoplamento spin-orbital $n\pi^*-\pi\pi^*$, daí a fraca fluorescência. Em solventes polares o ordenamento dos níveis de energia foi assumido ser o inverso, de modo que a fluorescência passou a ser competitiva com o cruzamento intersistemas. Esta explicação mostrou o efeito do solvente na fluorescência, como sendo inversamente correlacionado com o efeito do solvente no correspondente cruzamento intersistemas singlete→triplete.

Por outro lado, na literatura muitos trabalhos têm sido

feitos com compostos heterocíclicos nitrogenados e carbonílicos, para explicar a fotofísica dessas moléculas, uma vez que eles e os compostos carbonílicos aromáticos possuem os estados excitados de menor energia $n\pi^*$, próximo ao estado excitado de menor energia ($\pi\pi^*$).⁽⁸⁷⁾ A proximidade desses dois estados excitados conduzem a um decaimento não radiativo muito eficiente (CI) do estado de menor energia.⁽³⁹⁾ Esse fenômeno foi chamado o efeito da proximidade⁽⁸⁵⁾, e explicado como sendo consequência de uma forte interação vibrônica entre os estados $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ quase degenerados, que conduziu a uma distorção na energia potencial do estado de menor energia (mudança de frequência)⁽⁴⁰⁾ e deslocamento (mudança de geometria)⁽⁴⁰⁾ ao longo de modos de deformação vibracionalmente ativos fora do plano. Pesquisas teóricas do efeito da proximidade, indicaram que em uma forte interação entre estados muito próximos, o modo ativo vibracionalmente fora do plano governaram as transições não radiativas.^(85,86) Estudos de excitação vibracional seletiva demonstraram que a excitação de modos vibracionais ativos fora do plano, aumentaram o efeito da proximidade, por outro lado a excitação vibracional de modos no plano diminuiu esse efeito⁽⁸⁶⁾. Foi observado que quando a separação entre as energias $n\pi^*$ - $\pi\pi^*$ singlete diminuiu, a conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ foi mais sensível ao acoplamento vibrônico que $S_1 \rightarrow T_1$ cruzamento intersistemas, contribuindo para que a velocidade da conversão interna aumentasse.^(85,86)

A ativação da fluorescência em solventes polares, foi explicada em termos de uma maior diferença de separação nas energias eletrônicas $n\pi^*$ - $\pi\pi^*$ nesses solventes, dando ao efeito da

proximidade menor importância nas transições não radiativas, (39) Devido a todos esses resultados apresentados, pode-se dizer que o efeito da proximidade é um fator dominante em grande número de compostos heterocíclicos nitrogenados e compostos aromáticos carbonílicos. (23,24,37)

Voltando a fotofísica da cumarina no meio polar e apolar pode-se concluir que a fluorescência da cumarina é muito dependente do solvente. Em solvente não polar a fluorescência é fraca e em solvente polar tem intensidade moderada. Esse comportamento pode estar mais relacionado com a conversão interna que com o cruzamento intersistemas.

Em n-hexano, $\sim 10^{-6}$ M, devido a fraca intensidade da emissão, o grau de polarização misturado da fluorescência e a forma larga da sua banda, é provável que a contribuição da conversão interna foi muito importante, devido ao efeito da proximidade dos estados singlete $n\pi^*$ - $\pi\pi^*$ governados possivelmente por um modo vibracional fora do plano C-H (tabela III.2). Por outro lado, a velocidade do cruzamento intersistemas pareceu ser muito pequena, daí a fraquíssima intensidade da fosforescência observada em relação a da fluorescência. A fraca intensidade relativa da emissão do monômero da cumarina, possivelmente foi devido a competição entre a menor velocidade da fluorescência e a maior velocidade da conversão interna e a muito menor velocidade do cruzamento intersistemas.

Em solvente polar (etanol) é provável que devido a formação de ponte de hidrogênio no estado fundamental, os estados excitados singlete e tripleto ($n\pi^*$) aumentaram de energia, tornando os estados excitados singlete $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ mais separados e

nergeticamente. A maior intensidade da emissão e a melhor definição de contorno da fluorescência em relação a fluorescência em n-hexano, pode ser uma indicação de que no estado excitado houve interações vibrônicas mais fracas entre os estados excitados de menor energia em relação a cumarina em n-hexano, menor distorção no potencial do estado $^1(\pi\pi^*)$, de menor energia e menor deslocamento do potencial do $^1(\pi\pi^*)$ - ver figura III.7 - possivelmente a conversão interna ($S_1 \rightarrow S_0$) passou a ter menor importância na fotofísica da cumarina. O cruzamento intersistemas ficou mais importante e a emissão da fosforescência teve maior intensidade relativa - ver $I_{rel}^{P/F}$ no início desta seção. Por outro lado, a fluorescência teve maior intensidade relativa que em n-hexano, talvez por ter ficado mais rápida que a conversão interna, e ter sido originária de um estado $^1(\pi\pi^*)$ "mais puro".

Para se aprovar as conjecturas sobre a fotofísica da cumarina em meio polar e apolar, devem ser feitos alguns estudos, como efeito da temperatura, efeito do átomo pesado externo e o efeito da força da ponte de hidrogênio, cujos resultados serão mostrados nas próximas seções.

III.3) Efeito da Temperatura

Estudos da dependência da temperatura da fluorescência e fosforescência dos compostos aromáticos nitrogenados e carbonílicos, indicaram que a intensidade de ambas diminuiu com o aumento da temperatura. (87,88) Como essa dependência foi similar nas duas emissões, foi proposto que um processo diferente da fluorescência e cruzamento intersistemas seria estimulado em de

trimento dos citados; concluiu-se que a conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ (87,88) teve sua velocidade aumentada termicamente, o que foi predito anteriormente em modelo de cálculo de mecânica quântica estatística por computador. (85,86)

Nos compostos carbonílicos aromáticos, o efeito da temperatura pode então ser usado, para demonstrar a existência do efeito da proximidade entre os estados excitados de menor energia singlete ou triplete e a importância da conversão interna na fotofísica desses compostos, através da intensidade e o deslocamento do λ máximo das emissões, quando se troca o meio de apolar para polar.

Na figura III.9 tem-se a fluorescência da cumarina em *n*-hexano, na concentração $\sim 1,520 \times 10^{-3}$ M; conforme a temperatura aumenta, a intensidade relativa da emissão diminuiu e seu máximo foi deslocado para o azul. A passagem do espectro (1) para o (2) mostrou a mudança de fase do sistema.

Por outro lado, na figura III.10, tem-se o espectro de emissão da cumarina em *n*-hexano $\sim 10^{-6}$ M, no qual foi demonstrado a dependência da temperatura da fluorescência e fosforescência do monômero. Observou-se que as intensidades relativas de ambas diminuíram aproximadamente de forma similar, com o aumento da temperatura. Na própria figura estão registradas além da temperatura, as intensidades relativas. Pode-se dizer que na fotofísica do monômero da cumarina, o cruzamento intersistemas possivelmente não foi o processo dominante que governou a variação da intensidade relativa da fluorescência, mas um outro processo foi o mais importante, provavelmente a conversão interna. (85,88) No aumento de temperatura pareceu haver maior aproxima

ção dos estados S_1 e S_2 da cumarina e devido ao forte acoplamento vibrônico - a forma das bandas de fluorescência ficaram mais largas e sem contorno definido em relação a mesma banda a 77 K - a velocidade da conversão interna possivelmente foi bem maior

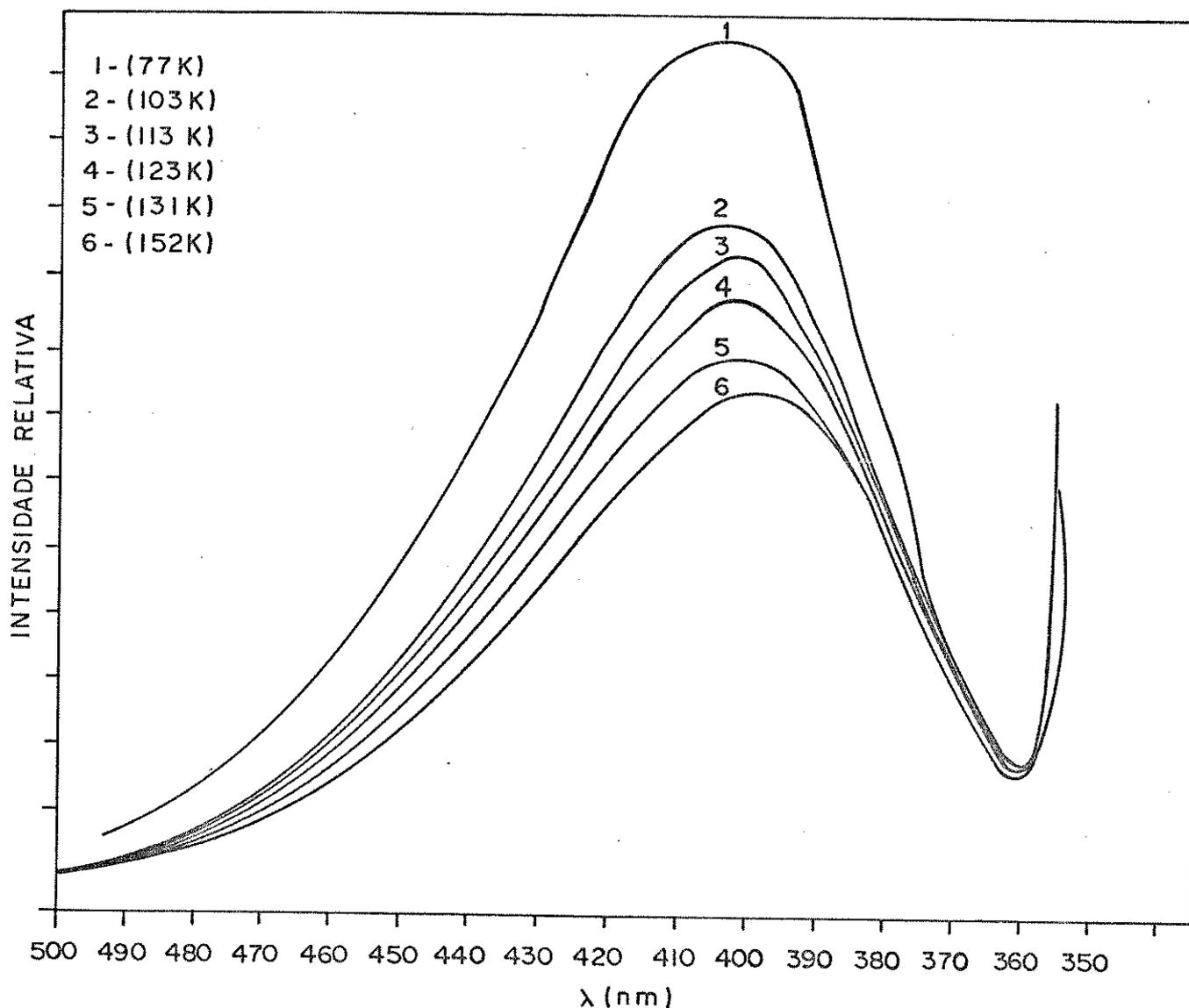


Figura III.9. Dependência da temperatura do estado estacionário da fluorescência da cumarina em n-hexano ($\sim 1,5200 \times 10^{-3}$ M)

que a velocidade da fluorescência e do cruzamento intersistemas em altas temperaturas, por isso ocorreu a diminuição da intensi

dade da emissão. Levou-se em conta que em solventes não polares a reorientação do solvente não é importante.

Ainda na figura III.10, ao contrário da figura III.9, a fluorescência não teve seu λ máximo (intuitivo) deslocado, o que pode ter sido uma evidência da diferentes naturezas dessas emissões, monômero e excímero respectivamente. A grande diferença da intensidade relativa das fluorescências entre 77 K e o espectro a 93 K na figura III.10, pode ser explicada em termos da mudança de fase do Etanol.

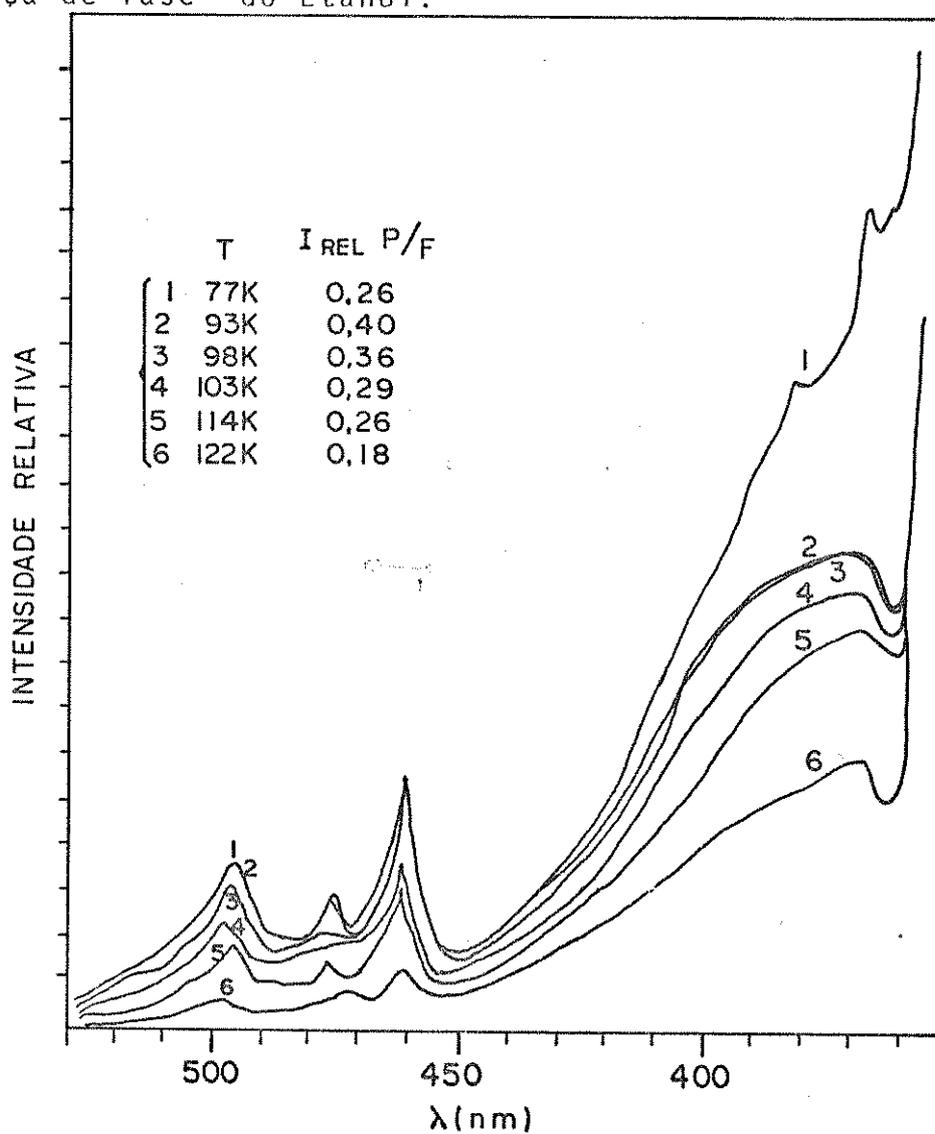


Figura III.10. Dependência da temperatura (T) da fluorescência e fosforescência da cumarina em n-hexano a $10^{-6}M$.

Na figura III.11 tem-se o espectro total da cumarina em etanol na concentração $\sim 1,4726 \times 10^{-3}$ M, na qual mostrou-se a dependência do sistema com a temperatura. Nas três temperaturas mais baixas, a intensidade relativa da fosforescência diminuiu proporcionalmente com a fluorescência; em (4) e (5) houve uma inversão com relação às intensidades relativas da fosforescência, que passou a ser mais fraca que a fluorescência e mostrou um pequeno deslocamento de ~ 2 nm para o vermelho. Por outro lado, as fluorescências deslocaram para o azul cerca de ~ 2 nm, como observado para as furocumarinas. (82)

Neste caso - figura III.11 - até a temperatura do espectro (3) houve uma diminuição gradativa da intensidade relativa da fluorescência e fosforescência. Não houve grandes mudanças do contorno nas emissões em (4) e (5), quando as intensidades relativas se inverteram, a fluorescência ficou com um contorno mais largo e deformado, talvez indicando que o estado de menor energia $^1(\pi\pi^*)$ sofreu perturbações vibrônicas mais fortes, nessas temperaturas, devido a uma nova distribuição térmica dos estados excitados, como a existência de espécies ligadas por pontes de hidrogênio favorecem o cruzamento intersistemas, (88) é possível que nessas temperaturas as pontes de hidrogênio no estado excitado existam em bem menor população que nas outras temperaturas mais baixas, então os estados $n\pi^*$ possivelmente diminuíram de energia relativa e o efeito da proximidade passou a existir. A conversão interna tornou-se um canal importante de desativação não radiativa, em competição com o cruzamento intersistemas e a fluorescência. Os pequenos deslocamentos para o vermelho das fosforescências (4 e 5), podem indicar uma diminuição

das energias $^1(n\pi^*)$.

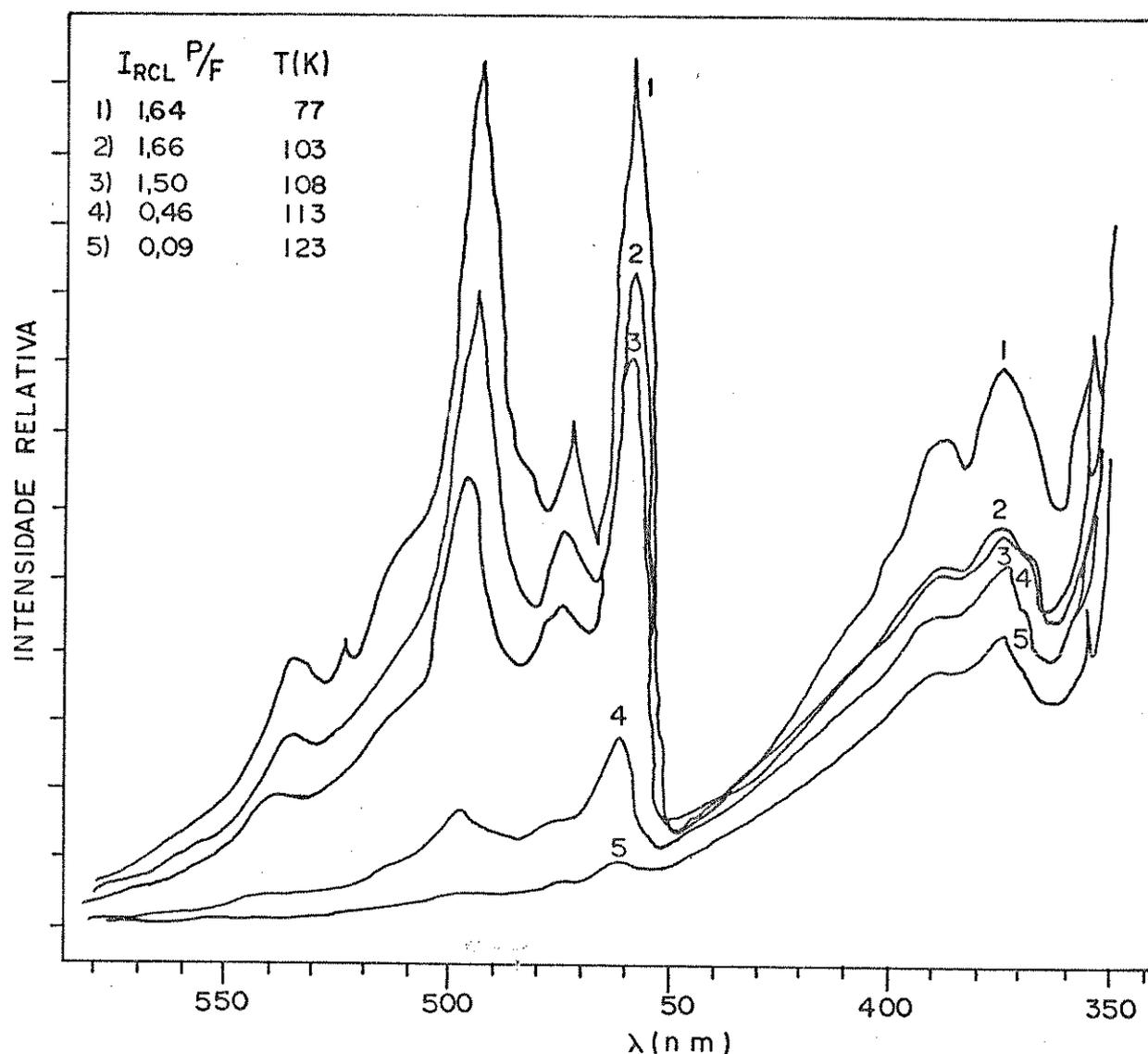


Figura III.11. Dependência da temperatura das emissões da cumarina em etanol na concentração $\sim 1,4726 \times 10^{-3} M$

Na figura III.12 tem-se o gráfico que relacionou o logaritmo neperiano (\ln) de $(1/I_f)$, onde I_f é a intensidade integrada da emissão, e $1/T$ onde T é a temperatura. A intensidade da emissão segue uma relação exponencial da forma: ⁽⁹⁰⁾

$$1/I_f = C \exp(-\Delta E/kT) \quad (\text{III.3})$$

onde C é uma constante. Da inclinação da reta foi obtido uma energia de ativação da ordem de $73,8 \text{ cm}^{-1}$ ($8066 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ eV} = 6,02 \times 10^{-19} \text{ J}$). O cristal da cumarina estudado por espectroscopia Raman,⁽⁸¹⁾ mostrou sete vibrações de retículo nas regiões 29, 39, 54, 67, 92, 112 e 146 cm^{-1} (81), dessas vibrações, a de frequência 67 cm^{-1} , tem aproximadamente o mesmo valor que o calculado ($73,8 \text{ cm}^{-1}$) para energia de ativação do excímero da cumarina em n-hexano a $\sim 10^{-3} \text{ M}$. Isto pode ser uma indicação que o modo vibracional do retículo foi a coordenada de interação para a formação do excímero.⁽⁹⁰⁾

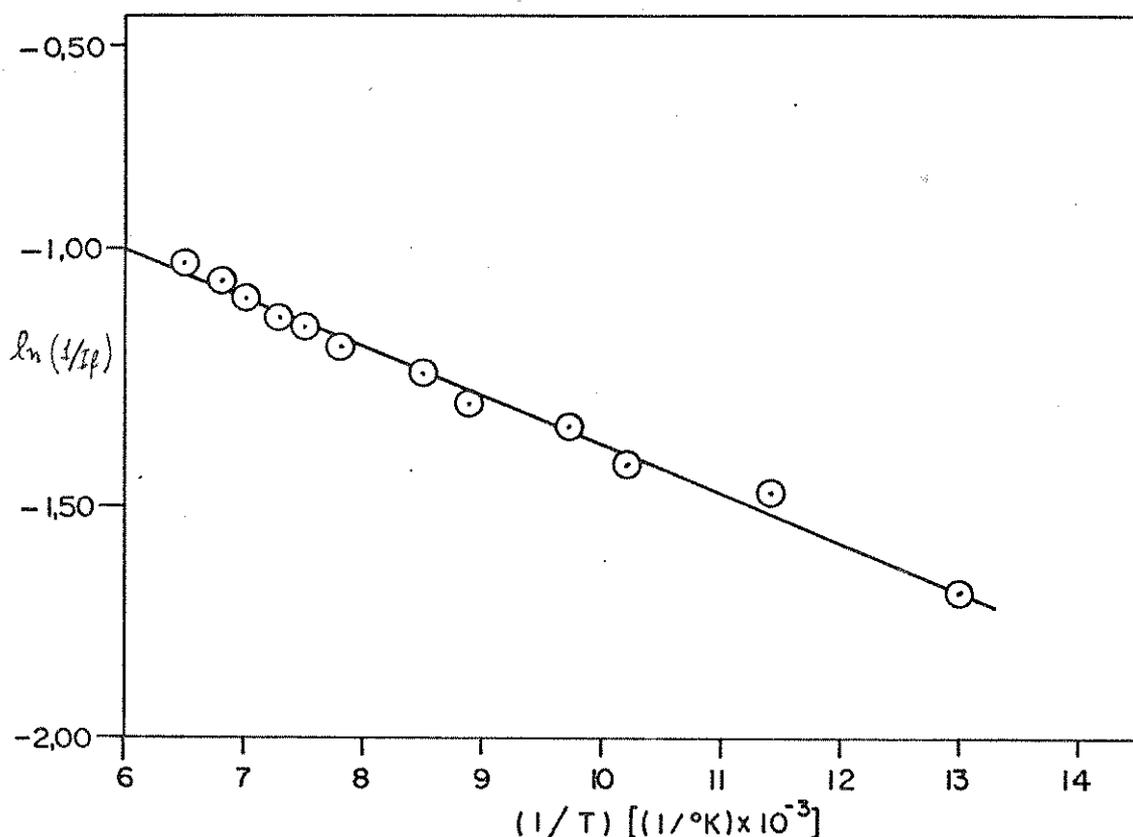


Figura III.12. Gráfico do \ln do inverso da intensidade integrada da fluorescência contra o inverso da temperatura para o sistema cumarina em n-hexano na concentração $\sim 1,5200 \times 10^{-3} \text{ M}$

A inclinação da reta foi obtida de programa para computador do método nos quadrados mínimos, usando k (constante de Boltzman) = $0,695 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. O coeficiente angular foi $\alpha = 0,10612 \pm 0,0077372$.

Na figura III.13 mostra-se novamente espectro da emissão da cumarina em etanol, com variação da temperatura, em (A) tem-se o espectro a 77 K; em (B) o espectro onde a fosforescência foi menos intensa relativamente, que a intensidade relativa da fluorescência; em (C) a fosforescência desapareceu e a fluorescência aumentou de intensidade relativa em comparação com a intensidade relativa da fluorescência anterior; em (D) a fluorescência e fosforescência ressurgiram novamente.

Possivelmente em (C), devido a alta temperatura, houve um movimento térmico na posição relativa dos estados excitados $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$, que provocou uma mudança na fotofísica da cumarina, diminuindo a velocidade do cruzamento intersistemas, tornando a fluorescência e a conversão interna os canais mais importantes de desativação da molécula, como já foi sugerido anteriormente.

Na nova temperatura (D), provavelmente houve nova mudança na posição relativa dos estados excitados, talvez tornando a velocidade do cruzamento intersistemas novamente um pouco mais competitiva em relação às velocidades da fluorescência e conversão interna.

Em resumo, pode-se conjecturar que: em meio apolar, provavelmente espécies excímeros emitiram em altas concentrações como monômeros em baixas concentrações. O estudo da temperatura da emissão a $\sim 10^{-6} \text{ M}$ demonstrou que a conversão interna ($S_1 \rightarrow S_0$), possivelmente foi o meio de desativação não radiativa mais

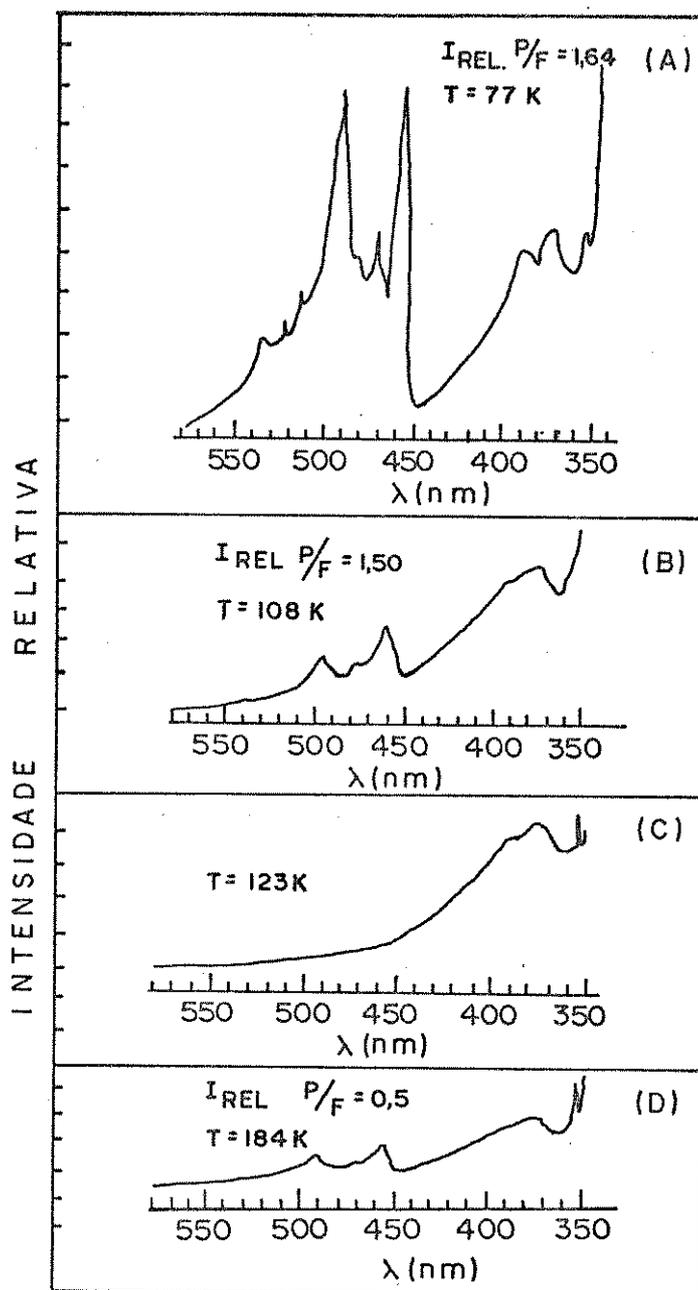


Figura III.13. Dependência da temperatura da cumarina em etanol $\sim 1,4726 \times 10^{-3}$ M: (A) 77 K; (B) $I_{rel} P/F = 108$ K; (C) ~ 123 K; (D) ~ 184 K; $I_{rel} P/F = 0,5$

importante, devido ao efeito da proximidade entre os estados excitados singlete de menor energia.

Em meio polar as espécies ligadas através de ponte de

hidrogênio, tornaram a fotofísica da cumarina diferente daquela em meio apolar, não houve o efeito da proximidade e a velocidade de cruzamento intersistemas foi provavelmente governada pela população de espécies ligadas por pontes de hidrogênio. Essas pontes, possivelmente por serem fracas, foram sensíveis à variação térmica e desta forma alteraram a distribuição relativa dos estados excitados singlete e tripleto, mudando também o comportamento fotofísico da molécula.

Neste trabalho foram observados espectros da cumarina em etanol a 77 K, onde a velocidade do cruzamento intersistemas foi importante como a fluorescência; em temperaturas mais altas o cruzamento intersistemas foi importante, e a fluorescência, conversão interna foram provavelmente os canais de desativação da cumarina mais importantes.

III.4) O Efeito da Força da Ponte de Hidrogênio

Os álcoois fluórados são conhecidos por formarem fortes pontes de hidrogênio com as bases.⁽⁹¹⁾ Medidas de pKa em água a 25°C dos álcoois 2,2,2, trifluoroetanol (TFE); 1,1,1,3,3,3, hexafluoroisopropanol (HFIP), em comparação com as do etanol e isopropanol tornam evidentes essa afirmação. O pKa TFE foi 12,4⁽⁹²⁾, do HFIP 9,3,⁽⁹²⁾ do etanol 16⁽⁹³⁾ e finalmente do isopropanol foi 15,0.⁽⁹⁴⁾ Foram obtidos parâmetros termodinâmicos para complexos 1:1 de ponte de hidrogênio, do sistema, TFE/acetona⁽⁹⁵⁾, as medidas foram feitas na densidade de vapor à temperatura 15°C, 35°C e 45°C. Os resultados foram comparados com medidas feitas na fase líquida para o mesmo complexo em CCl₄,⁽⁹⁵⁾ ver tabela III.3.

TABELA III.3

Os Parâmetros Termodinâmicos da Ponte de Hidrogênio TFE/Acetona tipo 1:1, na Temperatura de 25°C

	$K_{11}(1/n)$	ΔH_f KJ/mol
Gás	47,3	-28,40±0,13
Líquido	7,3	-21,13±0,2

Esses resultados mostram que na fase gasosa as pontes são mais fortes, porém em ambas, as pontes são fortes.

Os valores da tabela III.3 comparados, por exemplo, com os parâmetros termodinâmicos obtidos para cumarina/etanol já citado em seções anteriores, complexo tipo 1:1 a 25°C, onde $\Delta H_f = 15,85$ kJ/mol⁽⁷⁶⁾ e o $K_{11} = 1,011/\text{mol}$,⁽⁷⁶⁾ demonstram de forma grosseiramente aproximada, a força da ponte de hidrogênio quando o ácido foi um álcool fluorado. Mais estudos sobre a ponte de hidrogênio envolvendo álcoois fluorados no estado líquido, há na literatura.^(98,99)

Na figura III.14 encontram-se os espectros de emissão da cumarina em etanol (A), na concentração $1,5136 \times 10^{-3}$ M, cumarina em TFE (B) na concentração $0,363 \times 10^{-3}$ M e em (C) cumarina em HFIP a $0,1917 \times 10^{-3}$ M. A fosforescência diminuiu de intensidade relativa de A para C e a fluorescência aumentou sua intensidade relativa no mesmo sentido. Na tabela III.4 estão registradas as variações das frequências dos modos vibracionais da fluorescência e fosforescência, a intensidade relativa das emissões e o movimento da banda 0-0 da fosforescência. Se comparar

mos o $\Delta\nu_F$ pode-se verificar que houve um deslocamento para o vermelho dos modos vibracionais, o que provavelmente caracteri-

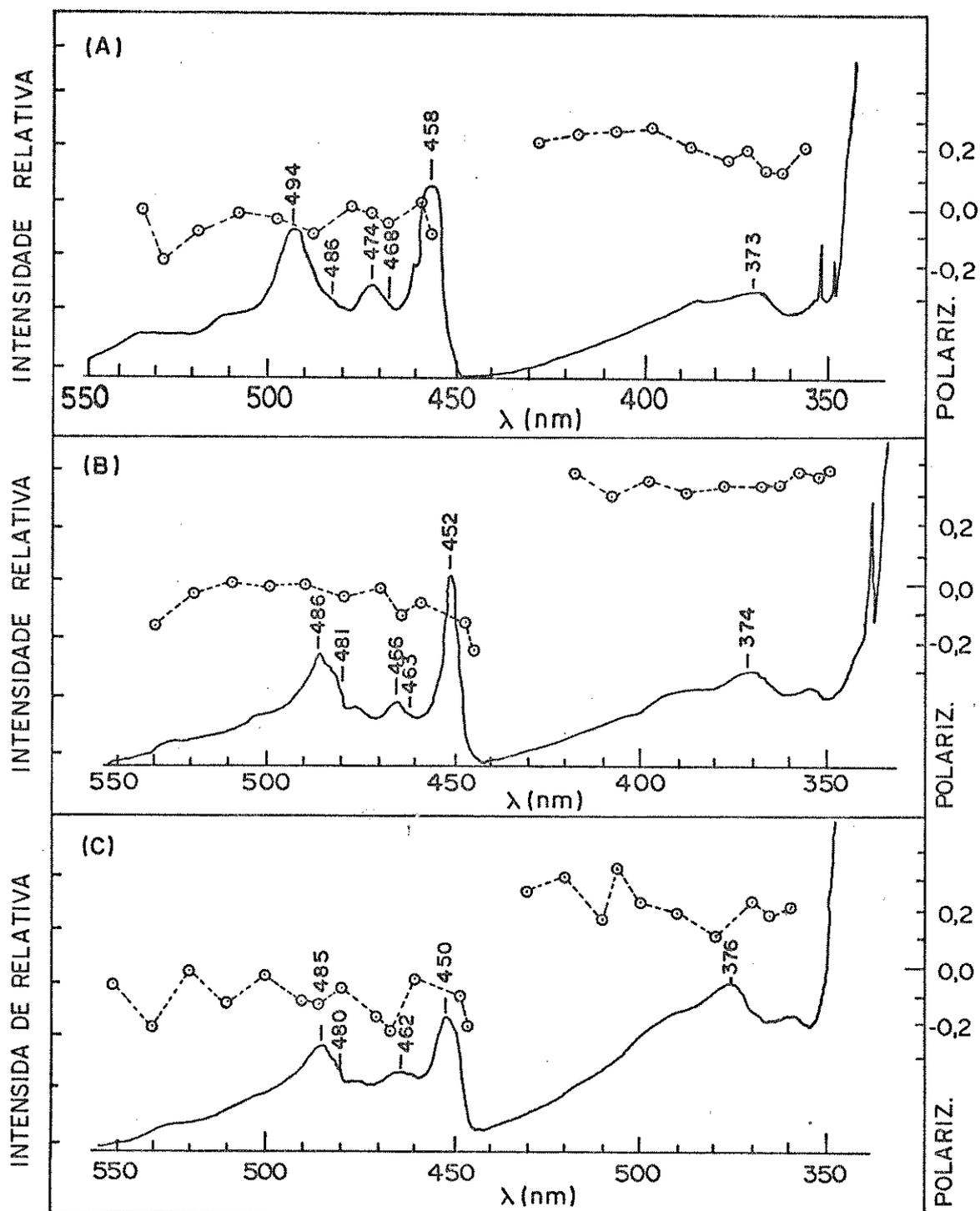


Figura III.14. Espectros de emissão a 77 K da cumarina: (A) etanol, concentração $\sim 1,5136 \times 10^{-3}$ M; (B) TFE: $\sim 0,363 \times 10^{-3}$ M; (C) HFIP: $\sim 0,1917 \times 10^{-3}$ M

TABELA III.4

Os Prováveis Modos Vibracionais da Fluorescência (F) e Fosforescência (P) da Cumarina em Vários Solventes e a Intensidade Relativa ($I_{rel}^{P/F}$) - ($1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Solventes	$\Delta\nu_F(\text{cm}^{-1})$	$I_{rel}^{P/F}$	$P_{0-0}(\text{nm}) \pm 1$	$\Delta\nu_P(\text{cm}^{-1})$
Etanol	1280;2250;3580	1,29	458	510;737;1258;1592
TFE	1208;2183;3337	0,81	452	525;664;1333;1547
HFIP	1105;2059;3310	0,59	450	527;667;1339;1554

OBS.: O P_{0-0} da cumarina obtida neste trabalho tem sua energia aproximadamente igual à determinada por Hirota⁽⁷³⁾, para o cristal da cumarina em dibromobenzeno (466 nm)

zou que a contribuição ($\pi\pi^*$) para emissão da fluorescência da cumarina cresceu do etanol para os álcoois fluorados, considerando que a maior contribuição para emissão da fluorescência foi $\pi\pi^*$. Observou-se também que houve, conforme os números da tabela III.4 e a figura III.14, menor alargamento da fluorescência, indo do etanol para o HFIP; o que pode ser mais uma indicação da maior contribuição do estado ($\pi\pi^*$)^(87,88) na fluorescência.

Na fosforescência a banda 0-0 e os modos vibracionais deslocam-se para o azul, conforme se aumentou a força da ponte de hidrogênio⁽¹⁰¹⁾, o que caracterizou possivelmente que o estado ($\pi\pi^*$) foi o estado de menor energia tripleto.

O efeito da força da ponte de hidrogênio é um fenômeno eletrônico, daí a diminuição das intensidades relativas da fosforescência, conforme se caminha na direção do HFIP, por causa

do aumento da intensidade relativa da fluorescência ($\pi\pi^*$), cuja intensidade no HFIP foi cerca de 30% mais intensa que em etanol, sendo provavelmente uma emissão com muito fraca interação vibrônica entre os estados $\pi\pi^*$ - $n\pi^*$ de menor energia singlete. O deslocamento das duas emissões em álcoois fluorados, pode ter sido uma característica do maior afastamento dos estados $\pi\pi^*$ - $n\pi^*$ singlete e triplete. A conversão interna não foi possivelmente um canal importante, para destivação não radiativa quando o meio da cumarina foram álcoois fluorados.

O enfraquecimento da intensidade da fosforescência quando uma forte ponte de hidrogênio ocorreu entre a pirazina e a água, foi observado por Marzzaco.⁽⁹⁸⁾ A fosforescência teve sua intensidade diminuída nesses sistemas também. O mesmo foi observado por Gossett.⁽⁹⁹⁾

Provavelmente a perda da intensidade relativa da fosforescência, não pode ser explicada pelo aumento da velocidade das transições não radiativas ou supressão do estado triplete, mas sim, que a velocidade do cruzamento intersistemas deve ter sido menor nas espécies ligadas por pontes de hidrogênio. Na literatura^(98,99) foi observado que nesses casos, o tempo de vida da fosforescência não foi alterado, apesar da diminuição da intensidade. É provável que a cumarina seja mais um exemplo desse fenômeno. Infelizmente neste laboratório não foi possível medir o tempo de vida para comprovação, por falta de condições experimentais.

Provavelmente as pontes de hidrogênio existiram nos estados excitados ($n\pi^*$) singlete e triplete, e tiveram importância nos processos fotofísicos da cumarina, comprovado por

evidências da separação dos estados $n\pi^*-\pi\pi^*$ singlete e triplete.

Sob fortes pontes de hidrogênio, a fotofísica da cumarina não foi muito influenciada pela conversão interna, que passou a ter menor importância como canal de desativação não radiativa e também o cruzamento intersistemas, em face da diminuição da intensidade da fosforescência, provavelmente a desativação da cumarina excitada nesses meios aconteceu em grande parte via fluorescência. Essas observações comprovam as conjecturas de existência de efeito da proximidade nos estados singlete da cumarina em meio apolar.

III.5) O Efeito do Átomo Pesado Externo

A cumarina em n-hexano a 10^{-6} M, foi um sistema que nas seções anteriores tentou-se mostrar evidências experimentais de que a conversão interna foi o seu mais importante canal de desativação não radiativa, devido ao efeito da proximidade. A baixa intensidade relativa da fosforescência pôde ser aumentada com o uso de solventes portadores de átomos pesados, esse aumento estava associado com a diminuição da velocidade da conversão interna de $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$. (98)

Foram feitos espectros de emissão da cumarina em dureno (D), tetraclorobenzeno (TCB), dibromobenzeno (DBB) e tetrabromobenzeno (TBB) e estão na figura III.15, respectivamente (A), (B), (C), (D). As quantidades de cada componente das soluções foram: (A) D \cong 0,08380 g; cumarina \cong 0,00086 g; (B) TCB \cong 0,1858 g; cumarina \cong 0,00117 g; (C) DBB \cong 0,18322 g; cumarina \cong 0,00059 g;

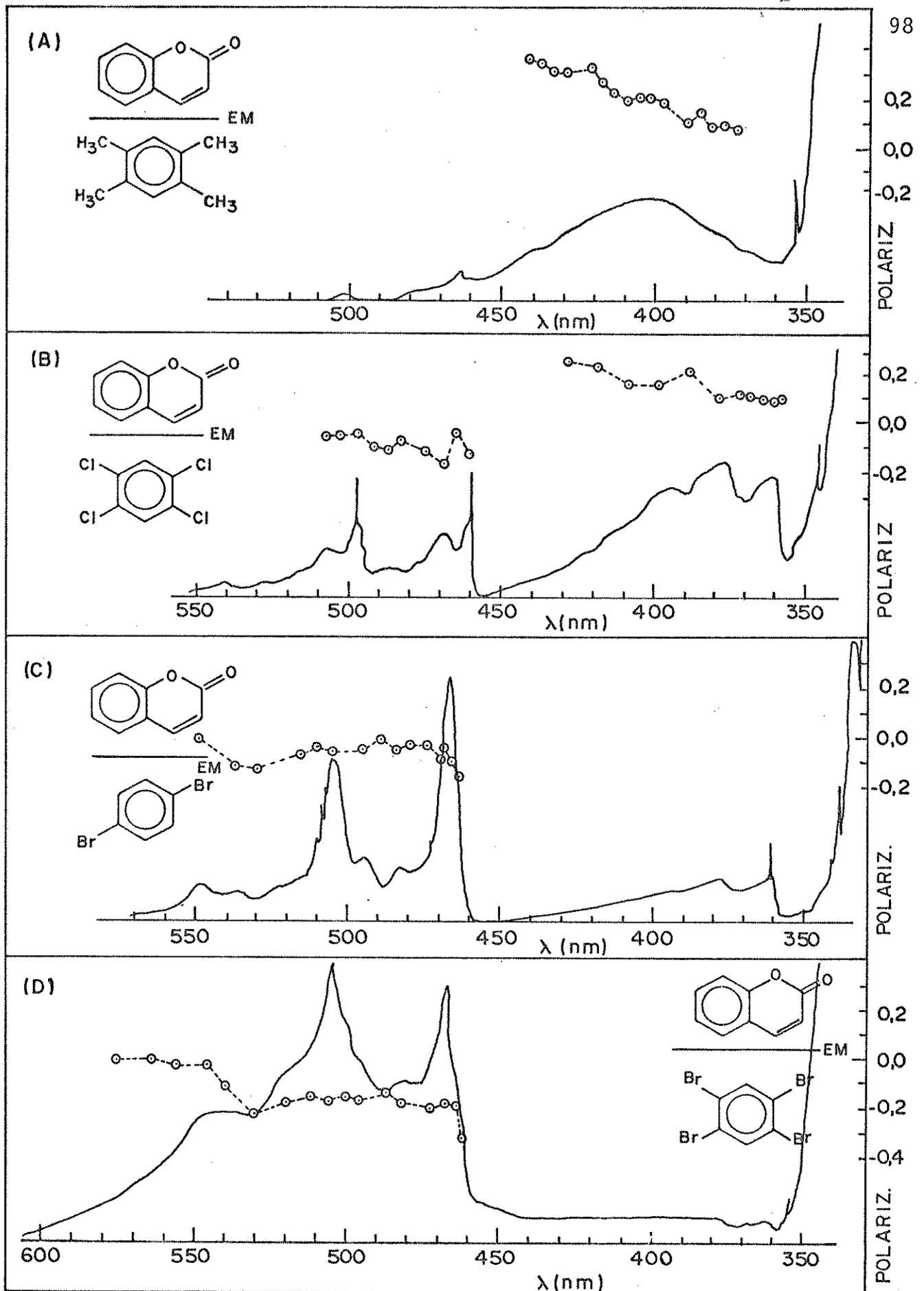


Figura III.15. Espectros de Emissão da Cumarina em: (A) Dureno; (B) Tetraclorobenzeno; (C) Dibromobenzeno e (D) Tetrabromobenzeno, todos a 77 K.

(D) TBB \cong 0,00722 g; cumarina \cong 0,00111 g.

Em (A) tem-se uma emissão semelhante a da cumarina em n-hexano $\sim 10^{-3}$ M, ver figura III.6.B, foi uma emissão com intensidade 30% maior que as demais da figura III.15, a fosforescência foi de intensidade relativa muito fraca, a fluorescência tinha um contorno largo indefinido, com o máximo em torno de 404 ± 5 nm sua polarização foi positiva. É provável que a desativação não radiativa ocorreu preferencialmente via conversão interna.

No espectro (B) a fosforescência teve maior intensidade relativa que em (A), a fluorescência tinha contornos bem definidos e o estado emissor conforme a polarização foi ($\pi\pi^*$); provavelmente a cumarina nesse meio, teve seu potencial pouco afetado pelo estado de imediata maior energia $^1(n\pi^*)$ e em relação ao espectro (A), a velocidade do cruzamento intersistemas parece ter sido mais rápida e registrando a emissão da fluorescência. Na tabela III.5 tem-se uma tentativa de assinalamento dos modos vibracionais da cumarina e TCB.

Nota-se que as bandas 0-0, 1651 cm^{-1} , em relação a fosforescência do dureno, aumentaram suas intensidades relativas, em relação às mesmas duas bandas do dureno. As demais permaneceram com intensidades relativas pouco alteradas. Na tabela III.5 está uma tentativa de assinalamento das bandas da cumarina em TCB.

As bandas fracas em 93 cm^{-1} , 1571 e 1731 cm^{-1} não são novos picos mas provavelmente o lado fonon (phonon) das duas bandas (0-0 e 1651 cm^{-1}), (101) talvez uma consequência do empacotamento pouco simétrico do solvente e soluto. (101) Uma prova definitiva da existência de fonon (phonon), seria fazer um estudo

TABELA III.5

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais Fluorescência (F) e Fosforescência (P) da Cumarina em Tetraclorobenzeno (cm^{-1}) ($1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$)

$\lambda(\text{nm}) \pm 2 \text{ nm}(P)$	$\Delta\nu_P (\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm}) \pm 5 \text{ nm}(F)$	$\Delta\nu_F (\text{cm}^{-1})$	Atribuições
461	M ν_1 0	361	0	0-0
471	W ν_3 505			Deformação do esqueleto (C-C-C) do benzeno no plano ⁽⁸²⁾
478	MW ν_4 727			Torção fora do plano C-H associada a ligação (C=C) da pirona
489	MW ν_5 1200	379	F 1315	Modo do anel benzeno no plano
499	M ν_7 1651			Estiramento (C=C) da pirona no plano
501	MW 1731			
529	MW $2\nu_7$ 2788	408	F 3191	

OBS.: M = média; W = fraca; MW = muito fraca

da fosforescência com aumento gradual da temperatura, no qual poderia ser observado um aumento da intensidade do lado de menor energia das bandas ($0-0$ e 1651 cm^{-1}), o que poderia ser interpretado como causa da população dos estados fonon (phonon), associado com o aumento do estado fundamental.⁽¹⁰¹⁾

O sistema cumarina/dibromobenzeno cujo espectro na figura III.15, mostrou uma fosforescência mais intensa que a do espec

tro (B) e uma fluorescência menos intensa que a de (B). Neste espectro não houve registro do modo vibracional (C-H) fora do plano. Na tabela III.6 estão todos os modos vibracionais da fosforescência e fluorescência numa tentativa de atribuições.

TABELA III.6

Tentativa de Atribuições dos Prováveis Modos Vibracionais da Fluorescência (F) e Fosforescência (P) da Cumarina em Dibromobenzeno (cm^{-1}) ($1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$)

$\lambda(\text{nm}) \pm 2$ (P)		$\Delta v_P (\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm}) \pm 5$ (F)		$\Delta v_F (\text{cm}^{-1})$	Atribuições	
467	F	ν_1	0	3,61	0	0-0	
480	MW	ν_2	552			Deformação do esqueleto (C-C-C) do benzeno no plano ⁽⁸²⁾	
496	W	ν_3	1224	377	M	1175	Modo do anel benzeno no plano
506	F	ν_4	1623				Estiramento (C=C) da pirona no plano
522	MW	$2\nu_2 + \nu_4$	2228	394	MW	2320	
537	MW	$\nu_3 + \nu_4$	2764				
549	MW	$2\nu_4$	3171				

OBS.: F=forte; M=médio; W=fraca; MW=muito fraca

As intensidades das bandas (0-0 e 1623cm^{-1}) tinham maior intensidade relativa que as mesmas bandas nos espectros (A e B) da figura III.15, e as outras permaneceram inalteradas. O espectro da fosforescência pareceu melhor resolvido, que a fosforescência (B), provavelmente devido ao empacotamento mais simétrico do sol

vente e soluto. (101)

Na figura III.15.D, solvente TBB, a fosforescência da cumarina ficou mais alargada e com maior intensidade relativa que as fosforescências dos outros espectros dessa figura, a fluorescência desapareceu, os modos vibracionais (583 e 1671 cm^{-1}) ficaram mais intensos, os demais modos aparentemente permaneceram inalterados e a vibração (C-H) fora do plano não foi registrada com aparelhagem deste laboratório. Na tabela III.7, tem-se os modos vibracionais da fosforescência com uma tentativa de assinalamento.

TABELA III.7

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fosforescência (P) da Cumarina em Tetrabromobenzeno (cm^{-1})

$\lambda(\text{nm}) \pm 2\text{nm}$ (P)		$\Delta\nu_p$ (cm^{-1})	Atribuições
467	MF	ν_1 0	0-0
480	MW	ν_2 583	Deformação do esqueleto (C-C-C) do benzeno no plano ⁽⁸²⁾
496	MW	ν_3 1233	Modo do anel benzeno no plano
507	MF	ν_4 1671	Estiramento (C=C) na pirona no plano
522	MW	$2\nu_2 + \nu_3$ 2337	-
548	W	$2\nu_4$ 3146	-

OBS.: MF=muito forte; W=fraca; MW=muito fraca

O maior alargamento da fosforescência em relação aos outros espectros, talvez seja um problema de empacotamento pouco simétrico entre soluto e solvente, devido ao tamanho dos átomos

de bromo. (101)

Na tabela III.8 tem-se a relação da intensidade relativa da cumarina nos vários solventes aqui em discussão, a variação da banda 0-0 da fosforescência e a variação dos modos vibracionais da fosforescência em cada solvente.

Através da intensidade relativa pode-se dizer que a intensidade da fosforescência aumentou com o aumento do peso atômico e a quantidade dos átomos pesados do solvente, e diminuiu a intensidade da fluorescência, até seu total desaparecimento em (D). Isto pode ser uma evidência experimental que a conversão interna foi importante na fotofísica da cumarina.

O deslocamento para o vermelho da banda 0-0 da fosforescência, por tratar-se de uma emissão ($\pi\pi^*$) parece ser um comportamento esperado. (74)

TABELA III.8

Solvente	$I_{rel}^{P/F}$	$P_{0-0} \pm 2 \text{ nm}$	$\Delta\nu_p (\text{cm}^{-1})$
Dureno	0,23	468	- ; - ; - ; 1585
TCB	0,70	461	505; 727; 1200; 1571
DBB	5,71	467	537; - ; 1211; 1612
TBB	{ P(max) F(-zero)	468	580; - ; 1252; 1651

O efeito do solvente no empacotamento do soluto depende das orientações mútuas do soluto e solvente no cristal, da polaridade da molécula do solvente e da presença de interações específicas, tais como, interação com transferência de carga ou for

mação de ponte de hidrogênio.⁽⁷⁴⁾ Em geral o dureno tende a aumentar a extensão da mistura do $^3(\pi\pi^*)$ com $(\pi\pi^*)$ porém o DBB, TBB, DCB (diclorobenzeno) e TCB tendem a diminuí-la.⁽⁷⁴⁾ Sabe-se que as energias 0-0 de algumas moléculas aromáticas, diminuem consideravelmente em DBB, TCB, DCB e TBB.⁽⁷⁴⁾ Por exemplo, a energia 0-0 do naftaleno em DBB e DCB é cerca de 600 cm^{-1} menor que em dureno. Desta forma a diminuição da energia $^3(\pi\pi^*)$ é presumivelmente a principal evidência do aumento do caráter $^3(\pi\pi^*)$ indo de TCB até TBB, em relação ao dureno.

Na figura III.15 o aumento da intensidade relativa da fosforescência e a diminuição da intensidade relativa da fluorescência - ver tabela III.8 - foi observado quando comparou-se os espectros de emissões na ausência e na presença do átomo pesado externo. No TCB observou-se em 727 cm^{-1} , o modo vibracional fora do plano e em DBB e TBB, esse modo não ficou nítido na emissão de suas fosforescências. As bandas 0-0 e aquela em torno de 510 cm^{-1} aumentaram suas intensidades relativas.

Por outro lado, Giachino⁽¹⁰²⁾ estudou o β -cloro-naftaleno em dimetoxibenzeno, DBB e TBB, através da espectroscopia de emissão a 4,2 K, esse composto tem a mesma simetria da cumarina. Observou que os modos vibracionais fora do plano, virtualmente desaparecem, indo do dimetoxibenzeno, onde eram intensos, para TBB; e os modos vibracionais no plano aumentaram pelo efeito do átomo pesado externo. Foi concluído que o mecanismo de aumento foi puramente eletrônico e não envolveu acoplamento vibrônico.

É possível que o fenômeno semelhante observado para cumarina seja igual ao determinado por Giachino.⁽¹⁰²⁾

Pode-se afirmar para desfecho desse capítulo, que a cumarina excitada em meio apolar emitiu fluorescência sob efeito da proximidade entre os estados excitados singlete de menor energia ($\pi\pi^* - n\pi^*$), sendo a conversão interna o mecanismo de desativação mais importante, seguido da fluorescência. O cruzamento intersistemas foi o mecanismo de menor importância.

A cumarina excitada em meio polar (etanol) observou-se o estímulo da velocidade do cruzamento intersistemas que tornou-se um importante mecanismo de desativação, pois foram observadas emissões de fluorescência e fosforescência, devido ao efeito da ponte de hidrogênio entre o soluto e o solvente.

As conclusões aqui citadas, foram seguramente comprovadas pelo estudo da variação da temperatura da cumarina em meio polar e apolar, estudo do efeito da força da ponte de hidrogênio e o efeito do átomo pesado externo.

CAPÍTULO IV

O ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE LUMINESCÊNCIAÀ 77 K DOS DERIVADOS DA CUMARINAIV.1) Introdução

A intenção aqui foi tentar mostrar o efeito dos substituintes na cumarina, em relação às emissões de fluorescência e fosforescência com substituintes doadores de elétrons, como: (OH); (OCH₂CH₃); (OCH₃) e retiradores de elétrons como (COOH) e (COCH₃). Nos solventes n-hexano e etanol, utilizando a espectroscopia de luminescência à 77 K. Alguns estudos foram feitos sobre o efeito dos substituintes na cumarina usando absorção e foi concluído que o grupo (CH₃) provocou pequeno deslocamento na absorção das moléculas, quando o meio foi o etanol, os grupos (OH) e (OCH₃) quando substituídos nas posições 5, 6, 7, 8, deslocaram substancialmente os máximos de absorção. (103-105)

Song⁽⁵⁷⁾, através da espectroscopia de emissão à 77 K em etanol, observou que os substituintes doadores de elétrons como o (OH), deslocaram a banda 0-0 da fosforescência para o vermelho, bem mais que o grupo (CH₃). Esses substituintes na posição 4 da cumarina, produziram um deslocamento azul da banda 0-0 da fosforescência. Substituição da posição 3, mostrou também um deslocamento para o azul como o ácido carboxilcumarina.

Por outro lado, em compostos carbonílicos como o benzaldeído e acetofenona, para-substituídos por grupos doadores de elétrons (-OCH₃), observou-se uma inversão do estado de me-

nor energia triplete, passando de $^3(n\pi^*)$ para $^3(\pi\pi^*)$ em relação à molécula não substituída. Esses estudos foram feitos com espectroscopia de emissão de alta resolução a $1,6$ K. (24,74)

IV.2) Os Derivados da Cumarina em n-hexano

Os espectros de emissão foram obtidos a 77 K em duas concentrações, 10^{-3} M e 10^{-6} M; o objetivo foi de registrar-se a emissão de prováveis excímeros (10^{-3} M) como foi sugerido para cumarina, possivelmente deslocada para o vermelho e a do monômero deslocada para o azul, uma em relação a outra.

O grupo metil foi substituinte nas posições 6 e 7 da cumarina - ver figura I.9 - os espectros da emissão nas duas concentrações estão nas figuras IV.1 e IV.2, respectivamente.

A 6-metilcumarina (6MC) na figura IV.1 (A), mostrou uma emissão de fluorescência deslocada para o vermelho em relação a mesma emissão em (B); a fosforescência não foi registrada. É provável que devido a maior concentração de 6MC em (A) e o deslocamento observado, essa emissão tenha sido de excímeros (21) e por razões opostas, o espectro (B) talvez tenha sido de um monômero.

No espectro (B) da figura IV.1, a intensidade da emissão foi 97% menos intensa que a intensidade da emissão (A); a cor da emissão (A) foi azul brilhante e de (B) azul pouco intenso; o contorno da fluorescência foi parecido ao da cumarina em n-hexano - ver figura III.6.C - a fosforescência teve sua banda $0-0$ ($P_{0-0} = 470 \pm 4$ nm), deslocada para o vermelho em relação a mesma banda da cumarina, aproximadamente (9nm), o que era esperado de

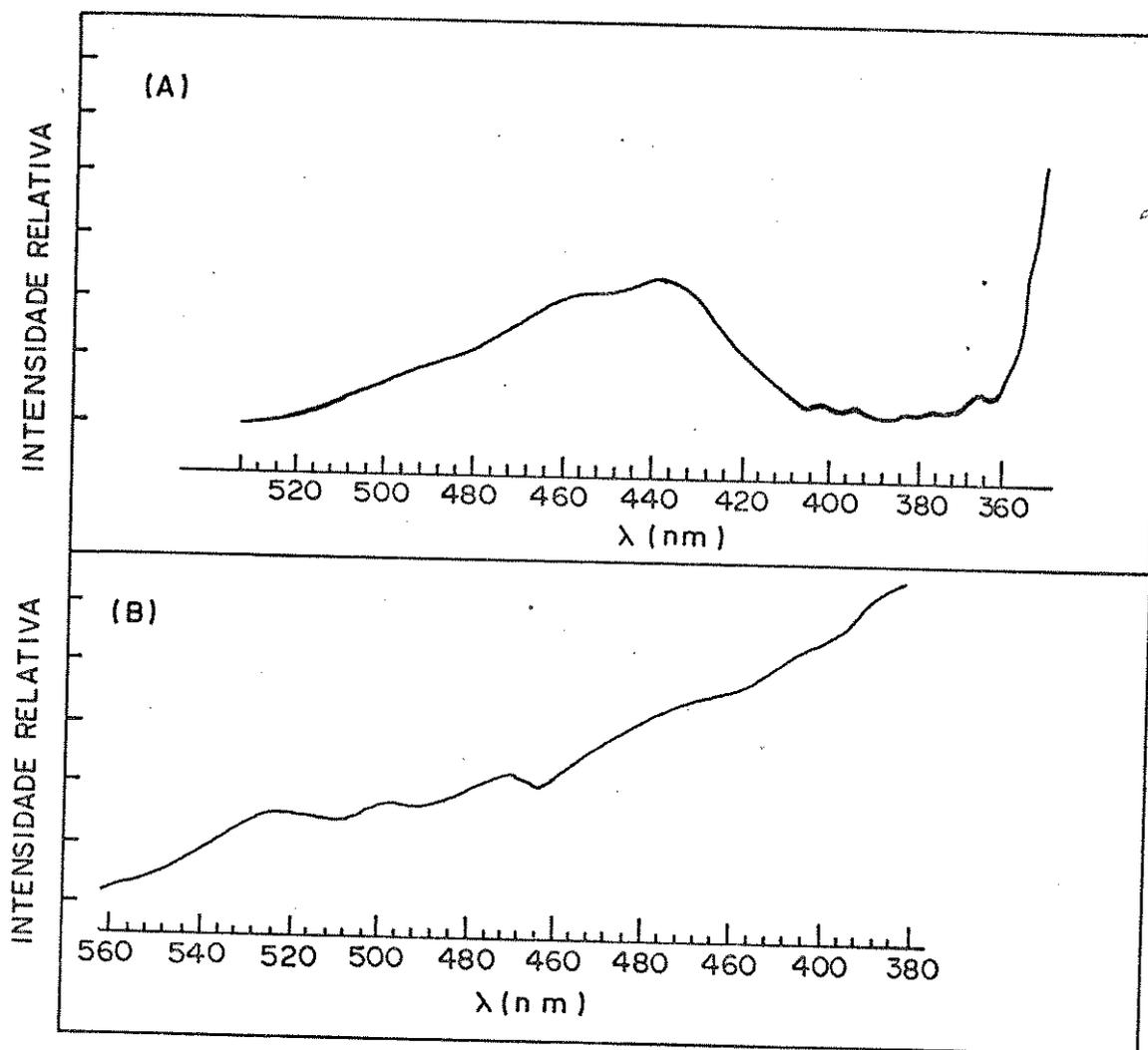


Figura IV.1. Espectro de emissão a 77 K da 6-metilcumarina, (A) $\sim 1,2 \times 10^{-2} M$, (B) $\sim 10^{-6} M$

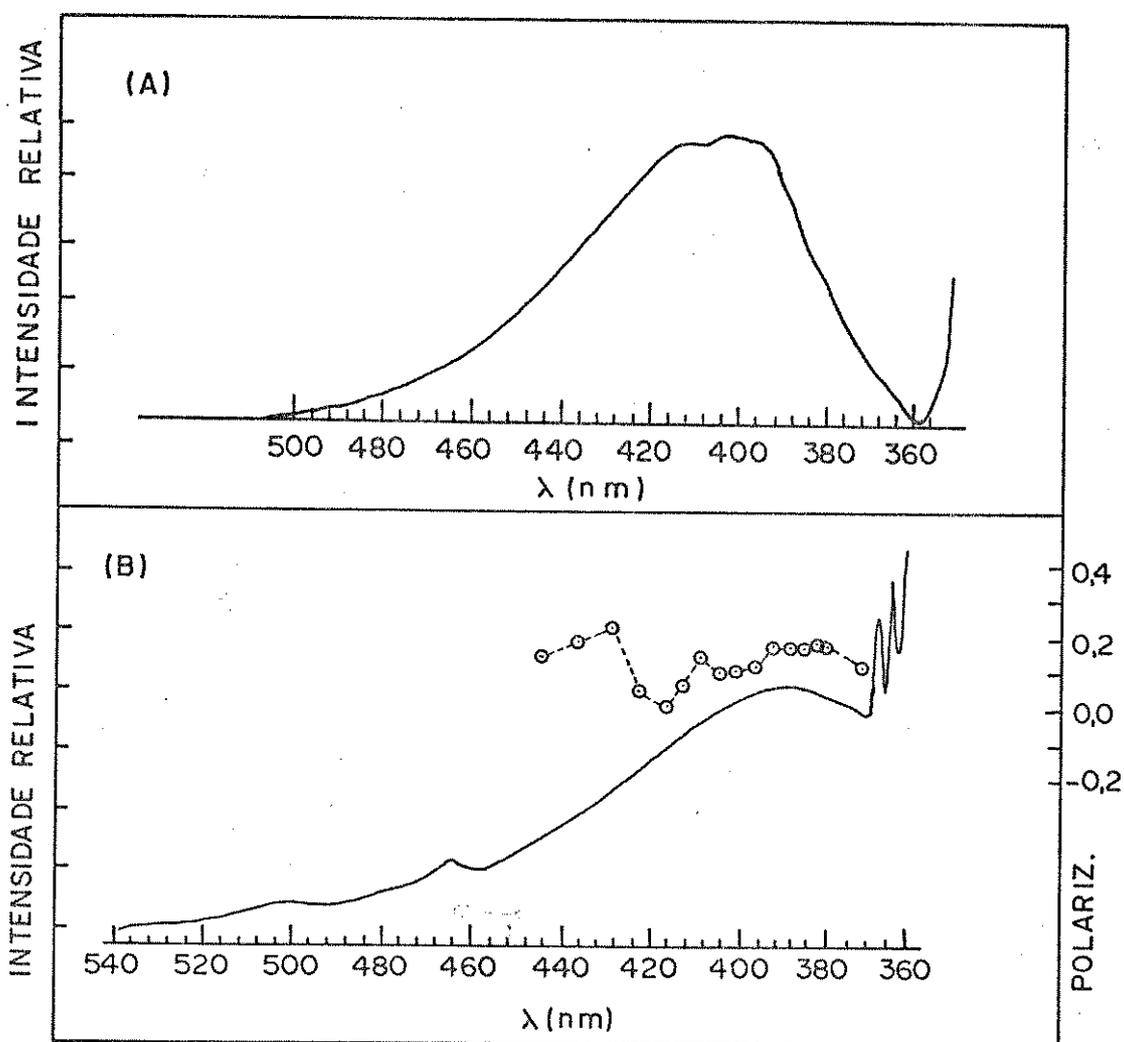


Figura IV.2. Espectros de emissão a 77 K da 7-metilcumarina,
(A) $-0,9062 \times 10^{-3} M$; (B) $-10^{-6} M$

vido a desestabilização da molécula com a inclusão do substituinte, (24,37) a intensidade relativa ($I_{rel} P/F$) foi 0,17, igual a da cumarina.

Através dessas observações preliminares, pode-se conjecturar que, provavelmente, a conversão interna foi o canal de desativação não radiativa mais importante dessa molécula, devido ao possível efeito da proximidade entre os estados singlete de menor energia, que provocou um forte acoplamento vibrônico dos estados $\pi\pi^*-n\pi^*$ aproximadamente degenerados, o que causaria uma distorção do potencial do estado excitado de menor energia singlete, ao longo de coordenadas fora do plano, dos modos vibracionais não totalmente no plano. A sobreposição vibracional entre a função vibracional ponto-zero, do estado excitado S_1 distorcido, e as funções vibracionais quase degeneradas do estado fundamental S_0 , em cada um dos modos de distorção, foi aumentada, (39,40,68), daí ter-se observado uma fluorescência larga. A baixa intensidade da emissão (B), pode ter sido uma consequência da maior velocidade da conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$.

Na figura IV.2, a 7-metilcumarina (7MC) em maior concentração na parte (A) da figura, teve sua fluorescência deslocada para o vermelho em relação a emissão (B), de mais baixa concentração, não foi possível registrar a sua fosforescência, assim como a da 6MC, devido ser muito fraca. A intensidade da emissão (A) foi 100% maior que a da emissão (B); a cor da emissão (A) foi azul esverdeada e em (B) azul pouco intenso; o contorno da fluorescência em (B) foi indefinido, apenas uma banda larga, sua polarização mostrou graus positivos e inflexões que tenderam ao grau zero, tipo uma mistura de graus de polarização, sem

muita definição; a fosforescência foi deslocada para o vermelho cerca de 4 nm em relação a da cumarina, com a sua banda $0-0$, $P_{0-0} = 465,6 \pm 2$ nm, o que era esperado, considerando a estabilização energética da molécula não substituída, em relação a mesma molécula substituída. A intensidade relativa foi $I_{rel}^{P/F} = 0,15$, aproximadamente semelhante a da cumarina.

Conforme essas observações iniciais, a inclusão do grupo metil na posição 7 da cumarina provocou poucas mudanças em sua fotofísica, o efeito da proximidade provavelmente ocorreu entre os estados singlete, daí porque houve um fraco cruzamento intersistemas, fraquíssima fosforescência e fluorescência, com fraca intensidade relativa, isto é, a desativação não radiativa provavelmente foi o canal de desativação dessa molécula mais importante, através da conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$, exatamente como observou-se na cumarina.

Na figura IV.3 tem-se o espectro de emissão a 77 K da 7-hidroxicumarina em n-hexano, onde em (A) tem-se a emissão em concentração mais alta e em (B) a emissão do mesmo sistema mais diluído. Em (A) a emissão ficou mais deslocada para o vermelho em relação a (B); não foi possível o registro da fosforescência, sua fraca intensidade relativa parecer ter excedido a capacidade de resolução do aparelho. A intensidade da emissão foi 10% menor intensa que a emissão (B), a emissão (A) foi provavelmente uma emissão misturada do excímero e do monômero. A provável emissão do excímero ocorreu em comprimentos de onda maiores e a do monômero em comprimentos de onda menores. O contorno vibracional da figura IV.3.A, observado em menores comprimentos de onda, possivelmente foi vestígio da emissão do monômero sob

efeito Shpol'Skii. A cor dessa emissão foi verde esmaecido.

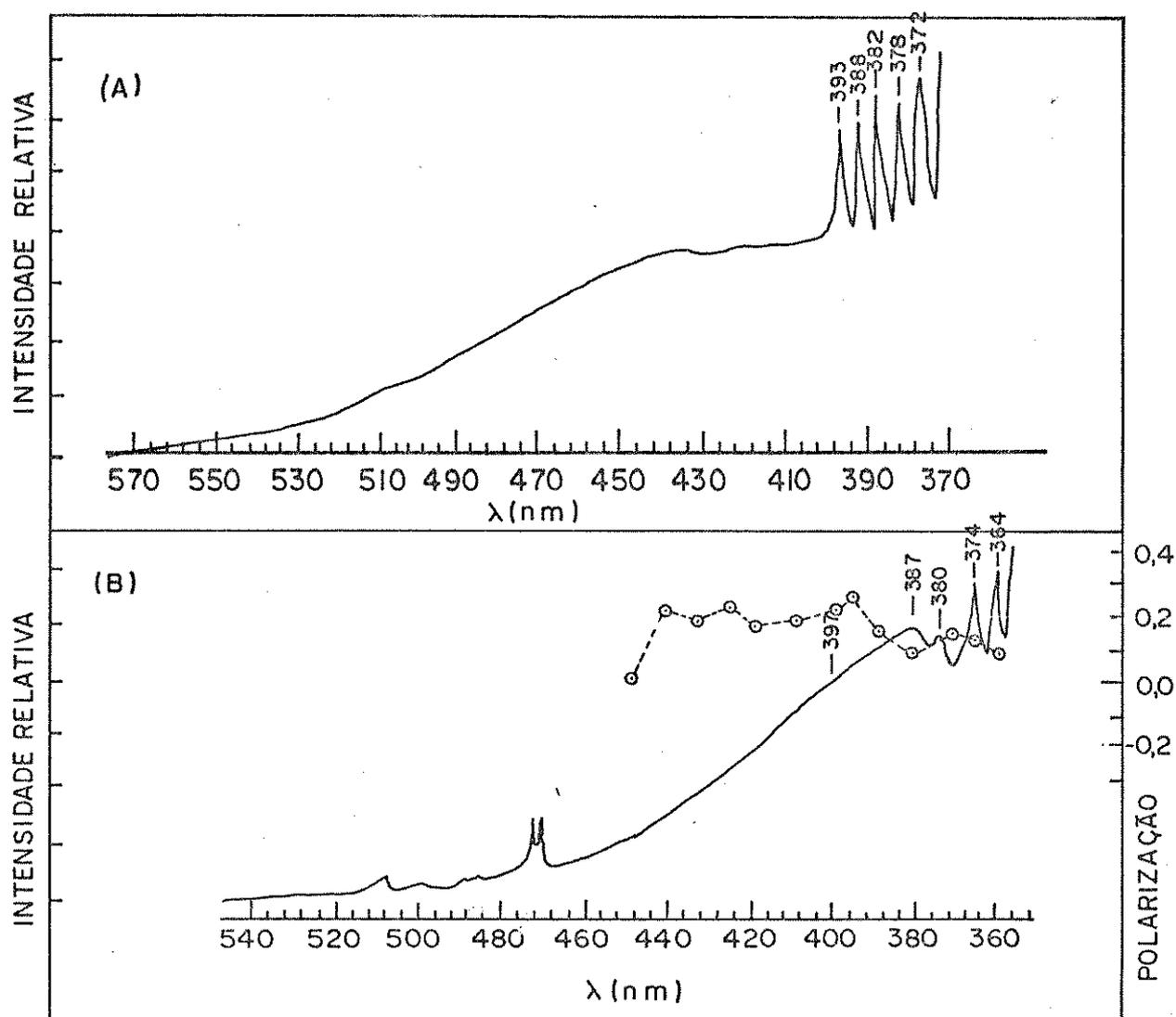


Figura IV.3. Espectros de emissão a 77K da 7-hidroxycumarina, (A) $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; (B) 10^{-6} M

Na parte (B) da figura IV.3, tem-se a emissão deslocada para menores comprimentos de onda, provavelmente a emissão de um monômero, cuja fluorescência mostrou um contorno razoavelmente definido e uma fraquíssima fosforescência, $I_{rel} P/F$ foi 0,13, bem menor que a da cumarina; a cor da emissão foi azul, sua polarização mostrou-se positiva em maiores comprimentos de onda e

com poucas inflexões para graus próximos do zero, em menores comprimentos de onda, nessa última região pode-se perceber um contorno característico do efeito Shipol'Skii, bandas quase lineares misturadas a uma parte difusa, porém menos acentuado que nos modos vibracionais das bandas do espectro (A), dessa mesma figura, o que pode levar a crer que a melhor resolução das bandas da fluorescência ocorreria em maiores concentrações do soluto.

Dois grupos de soluções podem produzir espectros quase lineares - efeito Shipol'Skii - no primeiro grupo, (108) os espectros quase lineares são observados em soluções diluídas. Quando a concentração aumenta, as bandas difusas sobrepõem-se ao espectro quase linear; essas bandas difusas são consequências das transformações dentro do espectro, da impureza do cristal. (108) Shipol'Skii (108) observou que o espectro quase linear pode ser considerado como proveniente de uma molécula isolada em uma matriz e as bandas largas dos agregados moleculares. Essas soluções diluídas, onde o efeito Shipol'Skii foi observado, tinham as seguintes características: 1) Sistemas cujas moléculas, impurezas e solventes eram de tamanhos semelhantes (benzeno-ciclohexano, antraceno-heptano etc). Evidentemente nestes casos, explicou-se que a impureza com alguma facilidade substituiria as moléculas do solvente no retículo. (108) 2) Soluções diluídas de hidrocarbonetos aromáticos, com substituintes planares em hidrocarbonetos de baixo peso molecular (3,4-benzopireno em ciclo hexano, n-hexano, etc.). Esse fenômeno foi explicado (180) por um efeito de orientação de tais moléculas, moléculas do solvente relativamente pequenas (108).

No segundo grupo, quando as soluções foram diluídas, o espectro consistiu de bandas difusas e com o aumento da concentração o espectro tornou-se quase linear. O último é sempre acompanhado pelo aparecimento de bandas espectrais de agregados e microcristais. Em tais soluções, um aumento da concentração causa um acréscimo da extensão do ordenamento das moléculas impurezas (soluto), em relação às moléculas do solvente, levando a uma diminuição no alargamento das bandas heterogêneas.⁽¹⁰⁸⁾ Esse decréscimo, resultado de um aumento da concentração do soluto na solução, está associado ao efeito do alinhamento do retículo cristalino do solvente próximo das moléculas de impurezas.⁽¹⁰⁸⁾

A 7HC provavelmente enquadra-se no segundo grupo de soluções que mostraram os modos vibracionais quase-lineares, em maiores concentrações do soluto na solução, e o espectro com bandas difusas (fluorescência), em menores concentrações. Apesar de não ter utilizado a concentração ideal para demonstração do efeito Shipol'Skii, possivelmente em maiores concentrações que as registradas aqui, o efeito será talvez mais nítido. Foram feitas duas tabelas IV.1 e IV.2, onde por tentativa, fez-se o provável assinalamento dos modos vibracionais das fluorescências (A) e (B).

Como não há na literatura espectros infravermelhos ou Raman com as atribuições dos modos vibracionais para essa molécula, as atribuições da fluorescência foram feitas utilizando-se a atribuição da cumarina - ver capítulo III, tabela III.1 - acrescido do modo vibracional, deformação fora do plano do grupo O-H - grosseiramente aproximado - obtido do fenol.⁽¹⁰⁷⁾

Na tabela IV.1, como a fluorescência foi melhor resolvi

TABELA IV.1

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fluorescência da 7-hidroxycumarina em n-hexano na Concentração $0,8641 \times 10^{-3} \text{M}$ a 77 K

λ (nm)	$\Delta\nu_F$ (cm^{-1})	Atribuições
372 ± 2	ν_1 MF 0	banda 0-0
378 ± 2	ν_2 F 454	Deformação do esqueleto (C-C-C) do benzeno fora do plano ⁽⁸²⁾ .
382 ± 2	ν_3 F 731	Deformação fora do plano do (C-H) associado a pirona ^(57,80,81) ou deformação fora do plano do O-H do anel benzeno ⁽¹⁰⁷⁾
388 ± 2	ν_4 F 1148	Modo do anel benzeno no plano ⁽⁵⁷⁾
393 ± 2	ν_5 F 1436	Estiramento (C=C) da pirona no plano ⁽⁵⁷⁾

OBS.: MF=muito forte; F=forte.

da, o modo $454 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ pode ser assinalado, enquanto que na tabela IV.2 não foi possível observá-lo, devido provavelmente a quase ausência do efeito Shipol'Skii na emissão. Em ambos assinalamentos foram designados o modo fora do plano (C-H) ou (O-H), que podem ser os responsáveis pelo forte acoplamento vibrônico-ver larga fluorescência da figura IV.3.B) - entre os prováveis-quase degenerados estados excitados singlete $n\pi^* - \pi\pi^*$ de menor energia (efeito da proximidade). Esse efeito possivelmente governou a desativação da 7-hidroxycumarina excitada em n-hexano 10^{-6}M , devido a maior velocidade da conversão interna, em relação ao cruzamento intersistemas.

Na figura IV.4 tem-se a 7-etoxicumarina (7EC) em n-hexano; na parte (A) em concentrações $\sim 1,1474 \times 10^{-3} \text{M}$ a 77 K e na

TABELA IV.2

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fluorescência da 7-hidroxycumarina em n-hexano na Concentração 10^{-6} M a 77 K

λ (nm)	$\Delta\nu_F$ (cm^{-1})	Atribuições
364 ± 2 VW ν_1	0	banda 0-0
374 ± 2 VW ν_2	735	Deformação fora do plano do (C-H) da pirona ^(57,80,81) ou deformação fora do plano do O-H (720 cm^{-1}) ⁽¹⁰⁷⁾
380 ± 2 VW ν_3	1184	Modo do anel benzeno no plano ⁽⁵⁷⁾
387 ± 2 VW ν_4	1633	Estiramento (C=C) da pirona no plano ⁽⁵⁷⁾
397 ± 2 VW ν_3	2284	

OBS.: = VW= muito fraca

parte (B) em concentração $\sim 10^{-6}$ M a 77 K. Na parte (A) a emissão da fluorescência teve suas bandas resolvidas de forma quase-linear, a forma da banda foi semelhante a da fosforescência da cumarina em etanol - ver figura III.6 - por exemplo, provavelmente houve pouca diferença do equilíbrio internuclear dos estados excitado e fundamental, sendo as transições de mesmo caráter,^(7,14) e a 7EC seguramente tem estruturas semelhantes nos estados excitado S_1 e fundamental, como aconteceu com a cumarina em etanol ao emitir a fosforescência.

A fosforescência não pôde ser registrada, não houve deslocamento dessa emissão em relação ao espectro (B) mais diluído, a polarização foi positiva, a banda 0-0 da fluorescência ficou em $\sim 367 \pm 2$ nm e o grau de polarização foi positivo; a cor da emissão foi azul brilhante, a intensidade foi cerca de 90% mais

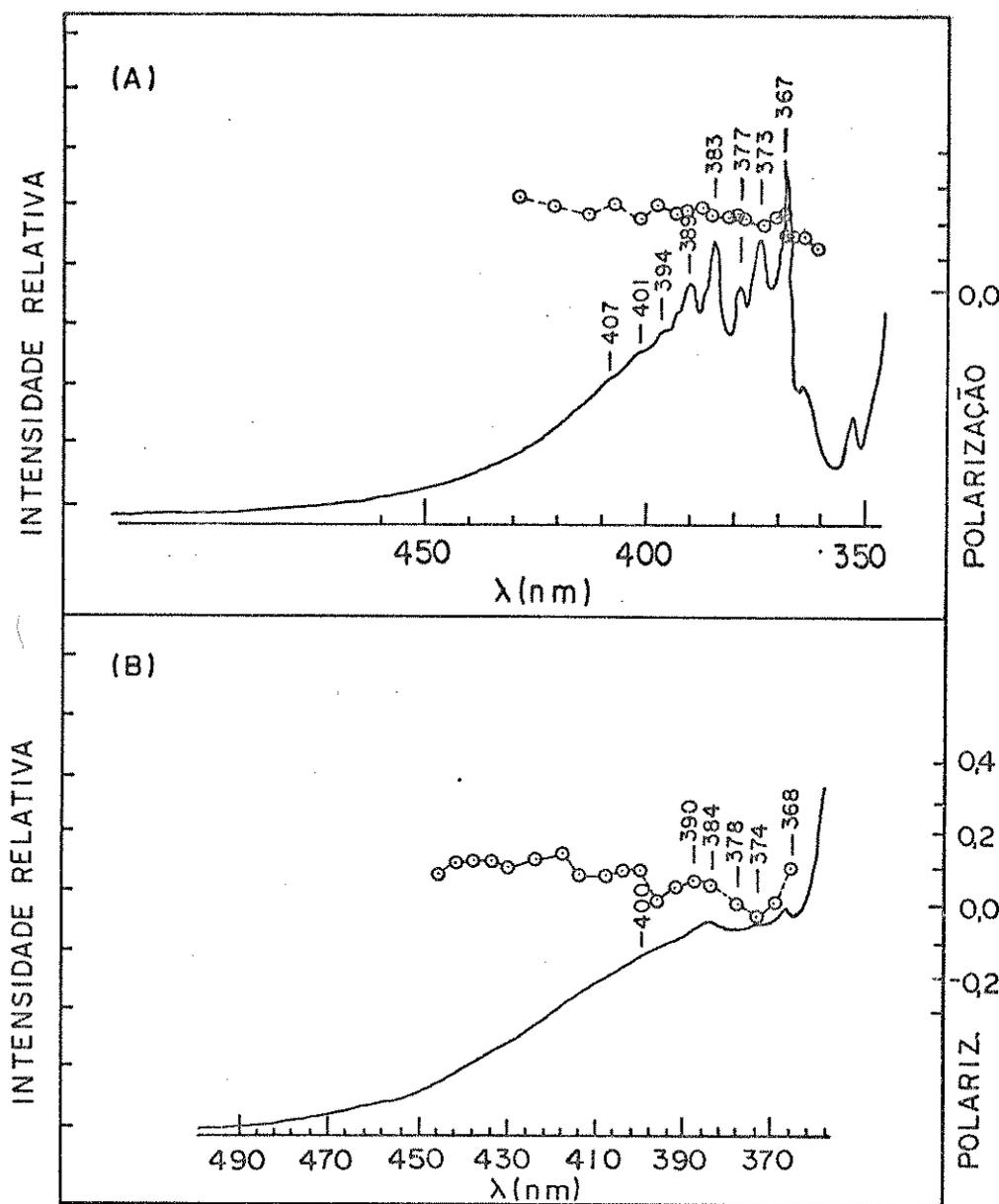


Figura IV.4. Espectros de emissão a 77 K da 7etoxicumarina, (A) $\sim 1,147 \times 10^{-3} \text{M}$; (B) $\sim 10^{-6} \text{M}$

intensa que a emissão (B) mais diluída.

Os assinalamentos da fluorescência do 7EC a $\sim 10^{-3} \text{M}$, estão na tabela IV.3. Foi registrado o modo vibracional em 719 cm^{-1} , que correspondeu indubitavelmente ao modo fora do plano (C-H) da pirona^(57,80,81) e o provável estiramento (OCH₂) do grupo (etoxi).⁽¹⁰⁷⁾

Na parte (B) da figura IV.4, tem-se 7EC a $\sim 10^{-6}$ M, onde a fluorescência tinha uma banda com contorno pouco resolvido e alargada, não foi registrada a fosforescência, a intensidade foi 10% da intensidade de (A), sua polarização foi positiva, com inflexões próximas do zero em menores comprimentos de onda, sua intensidade relativa foi $I_{rel} P/F = 0,071 \times 10^{-4}$, como a fosforescência não foi registrada, sua área foi considerada como 10^{-4} unidades de área, a cor da emissão foi azul.

Foi feita uma tentativa de atribuição dos modos vibracionais de emissão 10^{-6} M, em comparação com a emissão (A) $\sim 10^{-3}$ M - ver tabela IV.4 - foi possível neste caso assinalar a

TABELA IV.3

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fluorescência da 7-etoxicumarina em n-hexano na Concentração $1,1474 \times 10^{-3}$ M a 77 K

λ (nm)	$\Delta\nu_F$ (cm^{-1})	Atribuições
367 ± 3	ν_1 MF 0	banda 0-0
373 ± 3	ν_2 F 408	Deformação do esqueleto(C-C-C) do benzeno no plano ⁽⁸²⁾ .
377 ± 3	ν_3 M 719	Deformação C-H fora do plano da pirona ^(57,80,81)
383 ± 3	ν_4 F 1120	Modo do anel benzeno no plano ⁽⁵⁷⁾ ou estiramento ($\text{OCH}_2=1050\text{cm}^{-1}$) do grupo etoxi ⁽¹⁰⁷⁾
389 ± 3	ν_5 F 1508	Estiramento C=C da pirona no plano ^(80,81)
394 ± 3	$\nu_3+\nu_4$ M 1834 ± 40	
401 ± 3	$2\nu_2+\nu_4$ M 2251 ± 40	
408 ± 3	$2\nu_5$ W 2703 ± 40	

OBS.: MF=muito forte; F=forte; M=médio; W=fraca

deformação fora do plano (C-H) ($\sim 746 \text{ cm}^{-1}$) e o modo vibracional ($-\text{CH}_2\text{O}$) do grupo etoxi, em aproximadamente 1159 cm^{-1} . (107)

Através dessas observações iniciais, seguramente na concentração $\sim 10^{-3} \text{ M}$ - figura IV.4.A - a 7EC emitiu sob efeito Shipol'Skii, fazendo parte do segundo grupo de soluções Shipol'Skii, nas quais se obteve espectros quase-lineares em altas con

TABELA IV.4

Tentativa de atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fluorescência da 7-etoxicumarina em n-hexano 10^{-6} M a 77 K

$\lambda (\text{nm})$	$\Delta \nu_F (\text{cm}^{-1})$	Atribuições
368 ± 2	$\nu_1 \quad 0$	banda 0-0
374 ± 2	$\nu_2 \quad 464$	Deformação do esqueleto (C-C-C) do benzeno no plano ⁽⁸²⁾
378 ± 2	$\nu_3 \quad 746$	Deformação C-H fora do plano da pirona ^(57,80,81)
384 ± 2	$\nu_4 \quad 1159$	Modo do anel benzeno no plano ⁽⁵⁷⁾ ou estiramento ($\text{OCH}_2=1050 \text{ cm}^{-1}$) do grupo etoxi ⁽¹⁰⁷⁾
390 ± 2	$\nu_5 \quad 1559$	Estiramento C=C da pirona no plano (80,81)
400 ± 2	$2\nu_2 + \nu_4 \quad 2198$	

centrações e bandas difusas a baixas concentrações.

Não houve deslocamento entre as duas emissões, a emissão (A) com certeza caracterizou uma emissão ($\pi\pi^*$), e também sugeriu que a estrutura da 7EC no S_1 foi muito semelhante à estru

tura em S_0 , ambas talvez planares devido ao provável muito pequeno deslocamento internuclear,^(7,14) e a forma da banda.^(7,11,14,24) O espectro (B) como foi uma banda difusa, larga e de baixa intensidade relativa é possível que seja uma indicação do efeito da proximidade entre os estados singletes excitados $n\pi^*-\pi\pi^*$, na distribuição relativa dos estados excitados singlete. Aparentemente esses estados estavam aproximadamente degenerados, provocando um forte acoplamento vibrônico entre seus potenciais, através do modo vibracional de deformação fora do plano (C-H) da pirona,⁽¹⁷⁾ aqui atribuído à banda 746 cm^{-1} , da 7etoxicumarina, possivelmente teve como canal mais importante para desativação não radiativa a conversão interna, devido ao efeito da proximidade, uma vez que a velocidade do cruzamento intersistemas foi muito pequena. O estado de menor energia de acordo com a polarização, possivelmente foi ($\pi\pi^*$).

Na figura IV.5, tem-se os espectros de emissão da 3-acetilcumarina (3AC) em n-hexano a 77 K, na parte (A) a concentração foi $\sim 1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$ e na (B) $\sim 10^{-6}\text{ M}$.

O espectro (A) da figura IV.5, foi de uma emissão azul esmaecido, sua intensidade foi aproximadamente 30% maior que a do espectro (B), a fluorescência ficou deslocada para maiores comprimentos de onda em relação à emissão (B) e a fraca fosforescência ficou em região coincidente à fosforescência de (B). A fluorescência foi uma banda larga e difusa.

Na parte (B) da figura IV.5, estão as emissões de fluorescência e fosforescência. A polarização da fluorescência foi positiva, com graus próximos a zero em menores comprimentos de onda, a polarização da fosforescência foi negativa, principal-

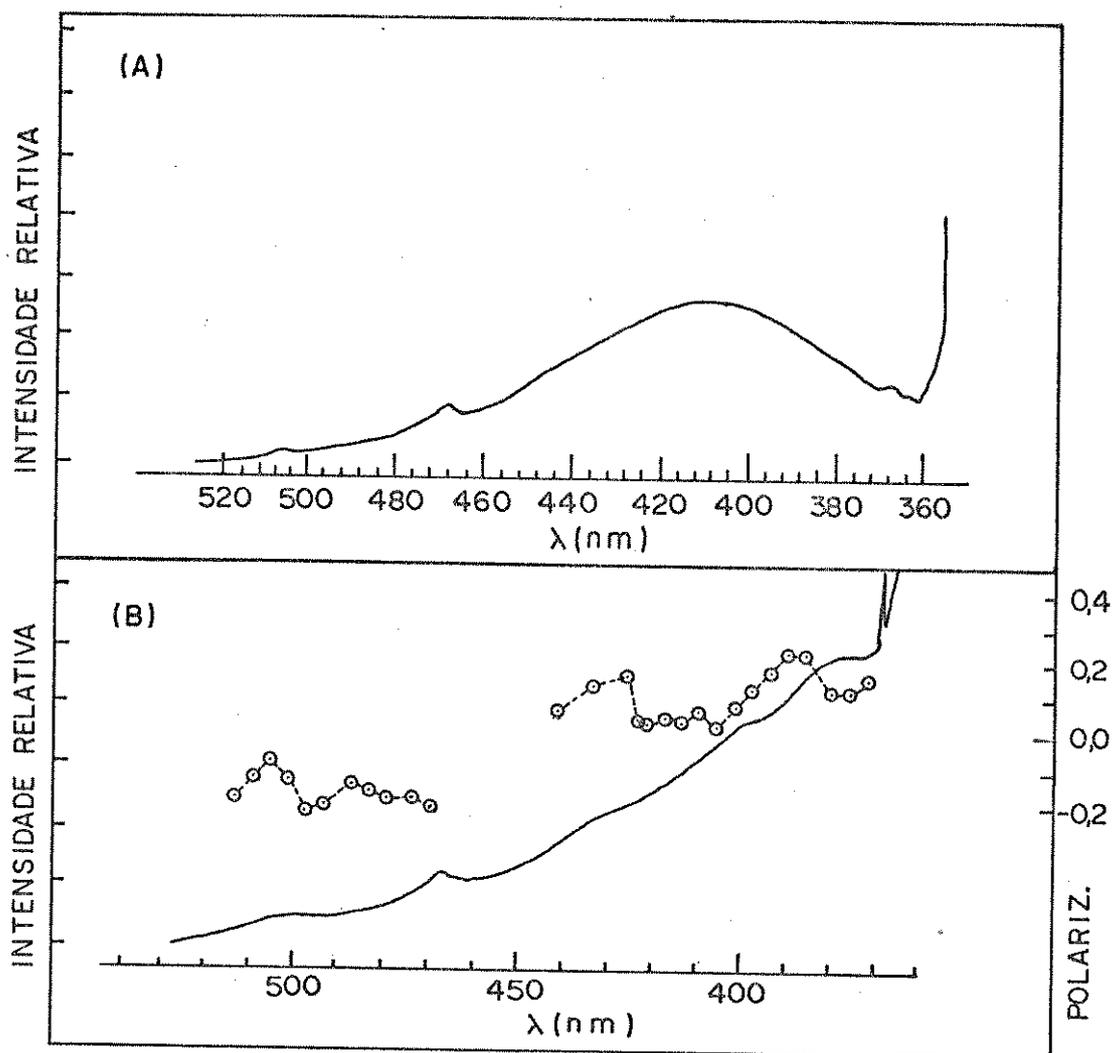


Figura IV.5. Espectro de emissão a 77 K da 3-acetilcumarina,
 (A) $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; (B) 10^{-6} M

mente sua banda 0-0. A intensidade da emissão foi 70% mais fraca, que a intensidade relativa da emissão da parte (A) dessa figura, e a fluorescência estava em menores comprimentos de onda em relação a parte (A), a intensidade relativa foi $I_{\text{rel}}^{P/F} = 0,11$.

Considerando as observações preliminares supracitadas, é possível que na parte (A) da figura IV.5 esteja-se diante de uma emissão de excímeros, devido ao seu deslocamento em relação ao espectro (B), este por sua vez talvez seja a emissão do

monômero da 3AC. Por causa da intensidade relativa, a baixa intensidade da emissão $10^{-6}M$ e o contorno difuso da banda da fluorescência, é possível que a emissão da fluorescência tenha sido governada pelo efeito da proximidade, devido aparentemente aos estados excitados singlete de menores energia, estarem quase degenerados e um acoplamento muito forte pode ter ocorrido entre esses estados, tornando a conversão interna $S_1 \rightsquigarrow S_0$ mais veloz que o cruzamento intersistemas. A polarização da fluorescência - se corresponder à realidade - pareceu indicar isso também, devido a ocorrência de inflexões próximas do grau zero, em menores comprimentos de onda. A polarização da fosforescência foi negativa, o que talvez possa caracterizar uma emissão $^3(\pi\pi^*)$.

Na figura IV.6, tem-se o espectro de emissão de 3-ácido carboxilcumarina (3ACC), em (A) o espectro da solução mais concentrada mostra uma fluorescência larga e difusa, deslocado para maiores comprimentos de onda em relação a (B), sua intensidade foi 90% maior que a da emissão (B) dessa figura, a cor da emissão foi azul claro e não foi registrada sua fosforescência devido a sua fraca intensidade relativa.

Na parte (B) da figura IV.6, o espectro de emissão da 3ACC, por ser uma solução mais diluída, mostrou uma fraca fluorescência larga e difusa, deslocada em relação a de (A), para menores comprimentos de onda, e uma fraquíssima fosforescência. A polarização da fluorescência mostrou uma queda em menores comprimentos de onda para próximo de zero e em maiores comprimentos de onda a polarização atingiu graus mais positivos. A polarização da fosforescência foi negativa, característica emis-

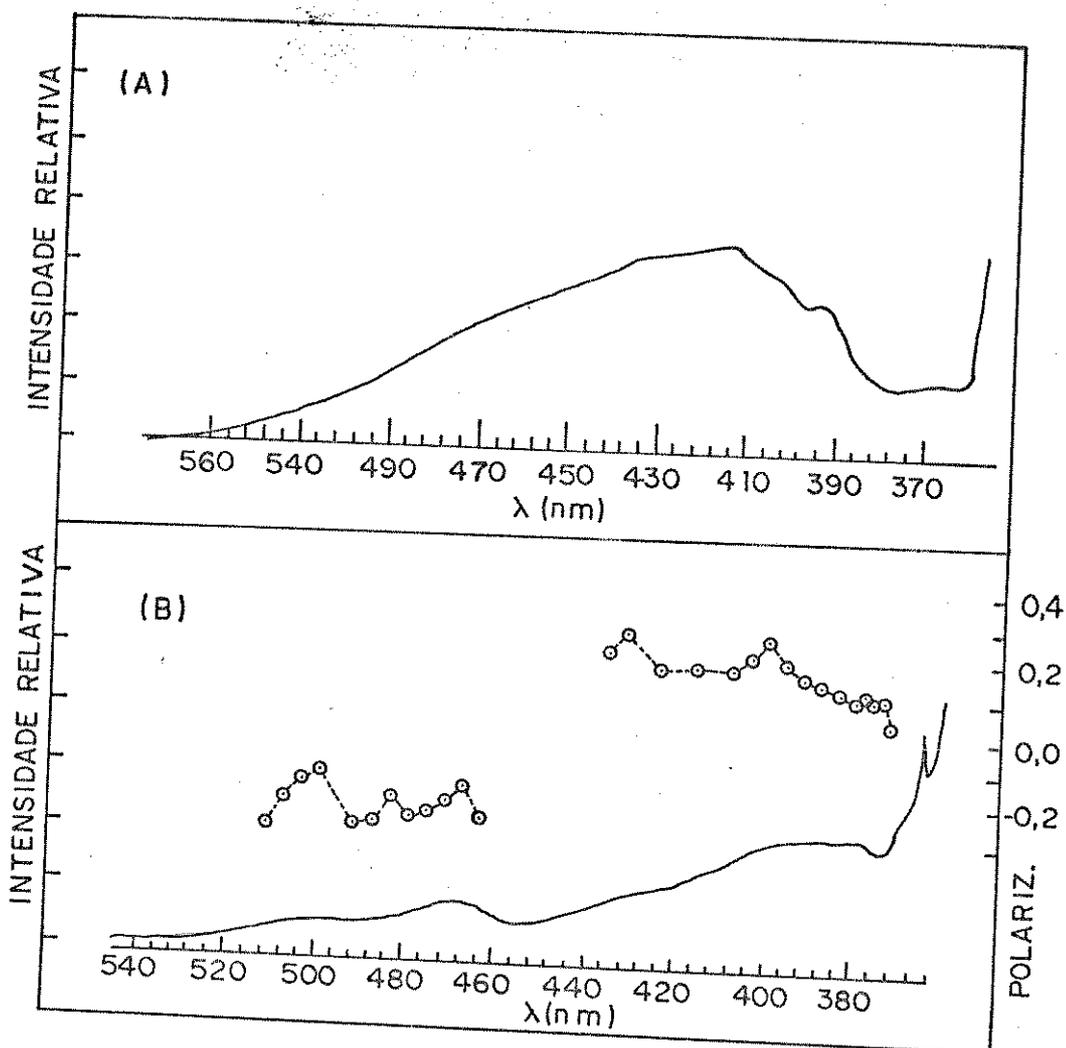


Figura IV.6. Espectro de emissão a 77 K da 3-ácido carboxilcumarina; (A) $0,9999 \times 10^{-3} \text{M}$; (B) 10^{-6}M

sões ($\pi\pi^*$).⁽⁵⁵⁾ A intensidade da emissão foi 10% da intensidade da emissão (A), sua cor foi um verde esmaecido, a intensidade relativa da emissão foi $I_{rel}^{P/F}=0,30$. Essa foi a cumarina que teve maior intensidade relativa dentre as mostradas até aqui.

De acordo com o que foi observado, é provável que a emissão de (A) tenha sido de excímeros, devido ao seu deslocamento para maiores comprimentos de onda, em relação a fluores-

cência de (B) e ser proveniente de uma solução mais concentrada. A emissão (B) da figura IV.6, seguramente foi uma emissão de monômero devido ao seu deslocamento em relação ao espectro (A). A fluorescência de (B) devido, a sua polarização com quedas próximas de zero, a baixa intensidade relativa da emissão em relação a (A) e a fraca fosforescência, possivelmente foi uma emissão que ocorreu sob o efeito da proximidade, onde os estados $^1(\pi\pi^*)$ - $^1(n\pi^*)$ indubitavelmente estão muito próximos energeticamente e acoplam fortemente, via deformação fora do plano (C-H) da pirona, a distorção do potencial do estado de menor energia favoreceu a desativação não radiativa por conversão interna, isto é, esta deve ser mais rápida que o cruzamento intersistemas, daí as fracas intensidades relativas da fosforescência e fluorescência.

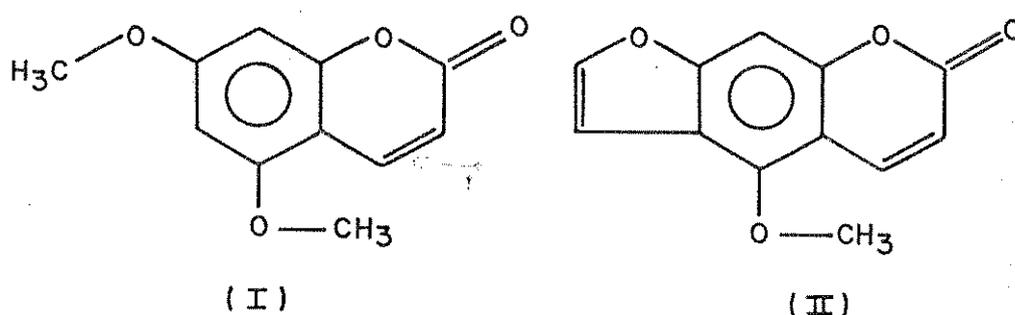


Figura IV.7. Comparação entre as estruturas da cumarina (I) e 5-metoxi,2',3':7,6-furocumarina (5metoxipsoraleno)(II)

Na figura IV.8 tem-se o espectro de emissão da DMC a 77 K em (A) a fluorescência foi larga e difusa, a intensidade da emissão foi aproximadamente 99% mais intensa que a emissão (B) na mesma figura, sua cor foi azul claro e sua fluorescência estava deslocada para maiores comprimentos de onda.

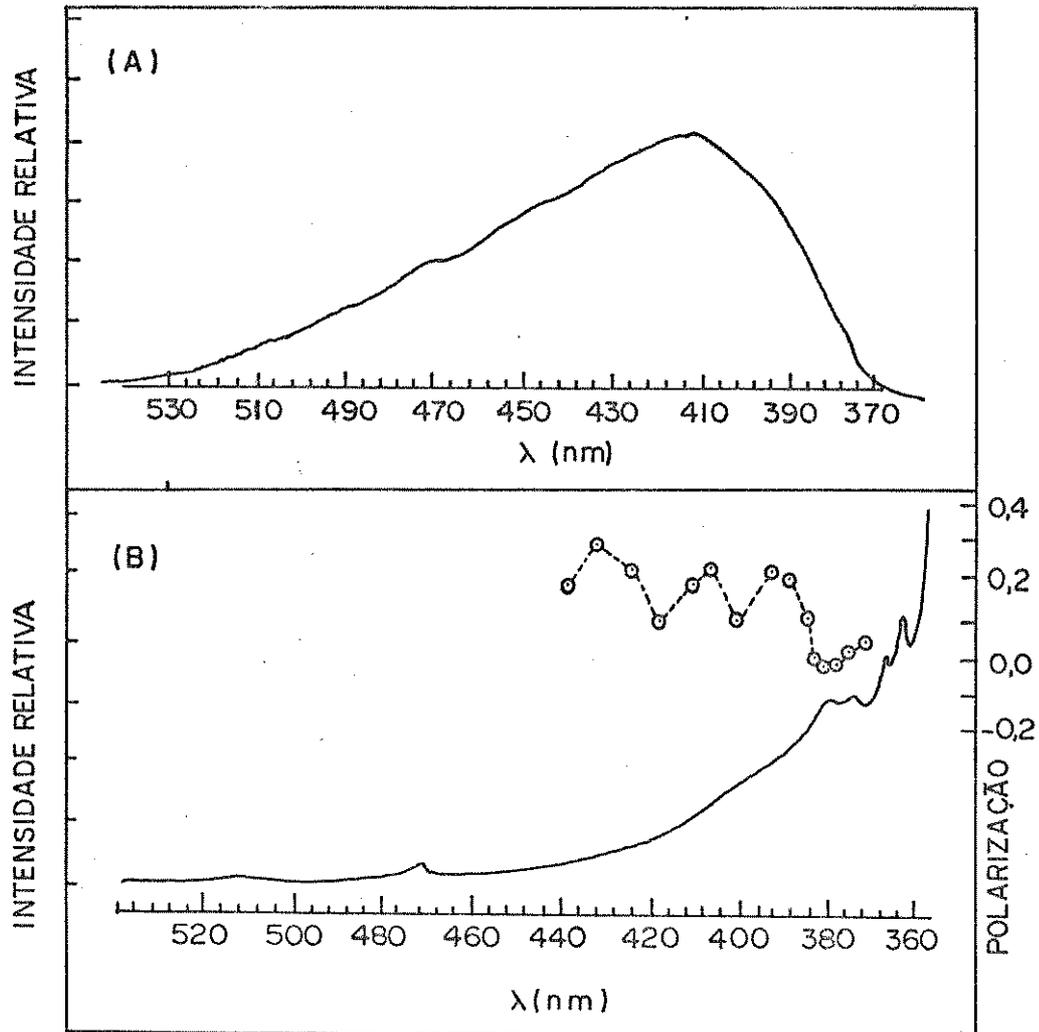


Figura IV.8. Espectro de emissão a 77 K da 5,7-dimetoxicumarina
(A) concentração: $\sim 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; (B) $\sim 10^{-6} \text{ M}$

Na parte (B) dessa figura em concentração mais baixa, a intensidade da emissão foi muito menor em relação a da emissão (A), cerca de 1% da emissão (A), sua fluorescência foi larga mostrando leve contorno e estava deslocada para menores comprimentos de onda em relação a de (A). A polarização da fluorescência mostrou quedas até próximo do grau zero da polarização, em menores comprimentos de onda e em maiores comprimentos de onda foi mais positiva. Pode ser vista na figura uma fraquíssima fos

fluorescência, sua intensidade relativa $I_{rel} P/F=0,10$, foi a mais baixa de todas as cumarinas registradas até aqui.

Como observações preliminares pode-se dizer que a DMC a $\sim 10^{-3}M$ em n-hexano a 77 K, emitiu uma fluorescência larga e difusa que estava deslocada para o vermelho em relação ao espectro (B), indicando que com certeza as espécies emissoras foram excímeros. No espectro (B) com a fluorescência deslocada para o azul em relação a fluorescência de (A), seguramente a emissão foi de um monômero. Devido a baixa intensidade da emissão (B) em relação ao espectro (A), uma polarização com inflexões nos menores comprimentos de onda e a forma da fluorescência larga e difusa, mostrando apenas um leve contorno, é uma indicação de que a desativação não radiativa foi um canal de desativação da DMC mais importante, o cruzamento intersistemas foi pouco eficiente e constatou-se pela baixa $I_{rel} P/F$, que é possível que a conversão interna tenha sido o mecanismo mais eficiente de desativação, favorecida provavelmente pelo efeito da proximidade dos estados excitados singlete de menor energia ($\pi\pi^*-n\pi^*$).

Na figura IV.9 tem-se o espectro de emissão da 6,7-dihidroxycumarina a $\sim 0,9999 \times 10^{-3}M$ na temperatura 77 K, a emissão registrada foi da fluorescência, sua cor foi azul, uma banda larga e difusa, aparentemente uma emissão de excímero devido a alta concentração da solução. Em $10^{-6}M$ não foi possível registrar qualquer emissão, devido provavelmente a emissão ser muito fraca.

A 7,8-dihidroxycumarina também mostrou problema semelhante, não sendo registrada sua emissão a $10^{-6}M$, mas somente na concentração $\sim 1,0 \times 10^{-3}M$, mostrada na figura IV.10, foi uma banda de

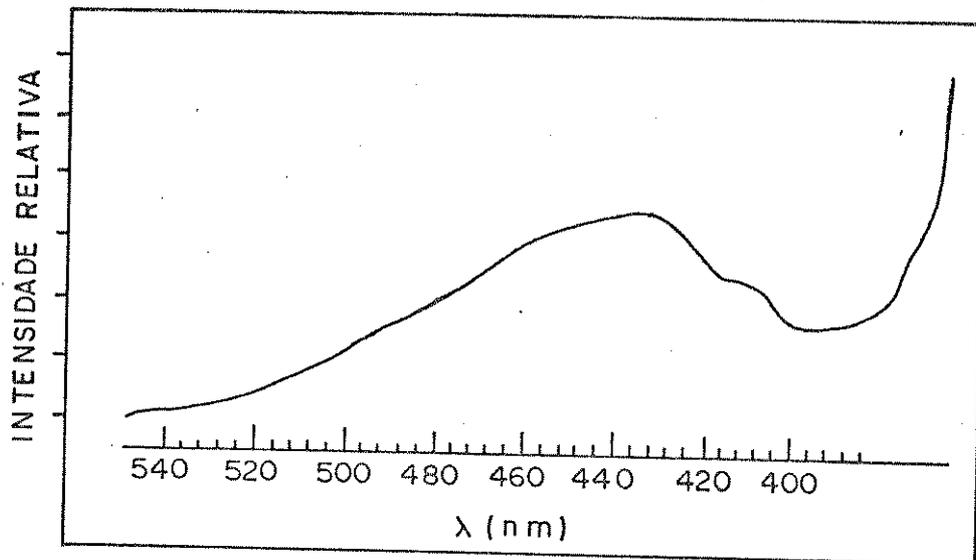


Figura IV.9. Espectro de emissão a 77 K da 6,7-dihidroxicumarina na concentração $\sim 0,9999 \times 10^{-3} \text{ M}$

fluorescência larga e sem contorno definido e deslocada para maiores comprimentos de onda, como a da figura IV.9, de cor azul intenso. A emissão de excímeros, devido a alta concentração da solução e o deslocamento da fluorescência - em relação a fluorescência da solução na concentração 10^{-6} M - semelhante ao da cumarina a $\sim 10^{-3} \text{ M}$ - ver figura III.6.

Algumas conjeturas sobre as cumarinas substituídas em n-hexano na temperatura de 77 K, podem ser feitas: nas concentrações em torno de 10^{-3} M é provável que as emissões registradas foram de excímeros de cada cumarina, visto que, há uma grande facilidade da cumarina em dimerizar-se em meio não polar (56) devido a sua baixa solubilidade, o que talvez possa ser extendido às cumarinas substituída, considerando o deslocamento para o vermelho da emissão, em relação a mesma emissão nas concentrações a 10^{-6} M .

Nos casos especiais da 7-hidroxicumarina e 7-etoxicuma-

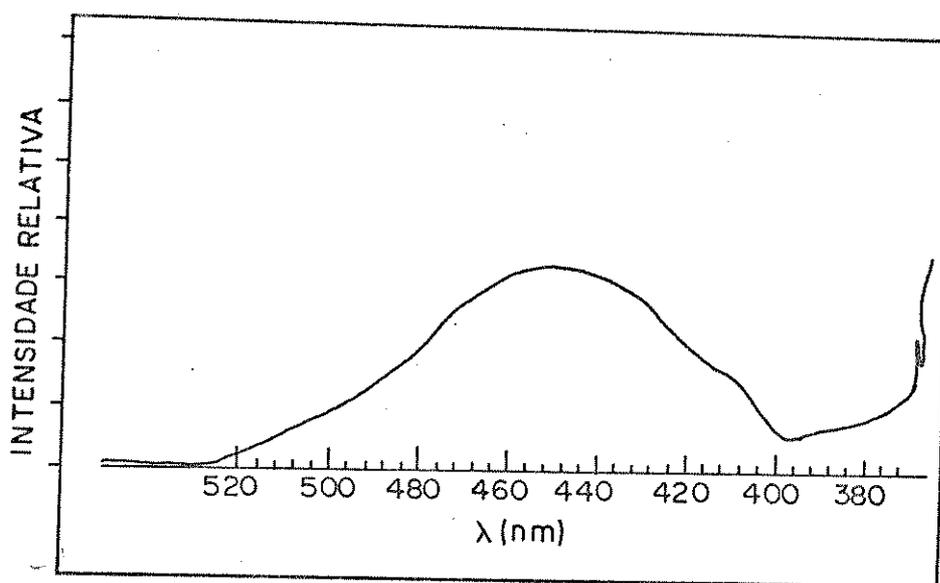


Figura IV.10. Espectro de emissão da 7,8-dihidroxycumarina em n-hexano na concentração $1 \times 10^{-3} \text{M}$

rina; em primeiro lugar, a 7HC em alta concentração mostrou uma emissão provavelmente misturada do excímero a maiores comprimentos de onda e do monômero a menores comprimentos de onda, o último mostrando bandas quase-lineares. É possível que se tenha estado diante de um exemplo, do segundo grupo de soluções que mostram o efeito Shipol'Skii em altas concentrações (108). Em segundo lugar, 7EC mostrou o mesmo fenômeno mais acentuadamente, sem deslocamento da fluorescência em relação à emissão da solução 10^{-6}M , a fluorescência neste caso, mostrou modos vibracionais semelhantes aos atribuídos para fosforescência da cumarina em etanol e a fluorescência da 7 EC tinha a estrutura cujo o deslocamento internuclear parece ter sido pequeno, o que caracterizou a emissão $^1(\pi\pi^*)$. (7,14) O modo vibracional de deformação fora do plano, foi registrado nessa emissão, e a importância de sua detecção na fluorescência é que se pode completar as evidências i

niciais da existência do efeito da proximidade entre estados excitados singlete, o mecanismo da conversão interna neste caso, pode ter sido estimulado através do efeito da proximidade entre os estados excitados singlete via esse modo fora do plano.

Nas concentrações 10^{-6} M as cumarinas geralmente estão totalmente dissolvidas no n-hexano, seguramente o efeito da proximidade entre os estados excitados singlete de menor energia ($\pi\pi^*$ - $n\pi^*$), provocou o aumento da velocidade da conversão interna, em relação ao cruzamento intersistemas, sendo o canal da desativação das cumarinas mais importante. As evidências foram a baixa intensidade das emissões, em relação às emissões em maiores concentrações, polarização da fluorescência com quedas, geralmente em menores comprimentos de onda, próximas do grau zero, o deslocamento para o azul da emissão e a intensidade relativa ($I_{rel}^{P/F}$) muito pequena, pode ser visto na tabela IV.5.

Ainda na tabela IV.5, foi observado que os máximos das bandas 0-0 das fosforescências das cumarinas a 10^{-6} M foram deslocados para maiores comprimentos de onda. A diminuição de energia dos estados $^3(\pi\pi^*)$ foi provavelmente devido a estabilização energética das cumarinas substituídas em relação a cumarina.

Para se obter informações mais conclusivas sobre as cumarinas aqui estudadas é necessário fazer alguns estudos, por exemplo: o efeito da proximidade pode ser comprovado através de registro de espectros de emissão variando a temperatura, efeito da força da ponte de hidrogênio e o efeito do átomo pesado externo. (37,68,88) Com respeito à presença de excímeros, pode-se elucidar o problema fazendo-se registro da emissão com variação

da temperatura e medidas de tempo de vida, em comparação com a da suposta emissão do monômero.⁽²¹⁾ Quanto ao estudo da fosfo-

TABELA IV.5

Fosforescência 0-0 ($\lambda_{P_{0-0}}$); Intensidade Relativa ($I_{rel}^{P/F}$); em n-hexano a 77 K, Concentração $10^{-6}M$

Composto	$\lambda_{P_{0-0}}$ (nm)	$I_{rel}^{P/F}$
Cumarina	461,4±1	0,17
7-metilcumarina	465,6±1	0,15
6-metilcumarina	470 ±2	0,17
7-etoxicumarina	-	$0,071 \times 10^{-4}$
7-hidroxycumarina	471 ± 1	0,13
4-acetilcumarina	468 ± 2	0,11
3-ác.carboxilcumarina	469 ± 1	0,30
5,7-dimetoxicumarina	472 ± 2	0,10

rescência devido tratar-se de uma emissão muito fraca nesse meio, para estudar-se seus modos vibracionais com assinalamentos, o ideal seria usar a espectroscopia de fosforescência de alta resolução e trabalhos em temperaturas mais baixas como a do hélio líquido 4,2 K.^(24,68,88) E finalmente para se resolver os modos vibracionais da fluorescência, normalmente uma banda larga e disforme, ficou comprovado principalmente pela 7EC $\sim 10^{-3}M$, que esse objetivo pode ser alcançado, através de um estudo de variação da concentração do soluto, acrescido de um estudo para se estabelecer o solvente ideal para a obtenção de bandas quase-lineares ou efeito Shipol'Skii. A utilização de métodos teóricos

semi empíricos que calculem energias de excitação ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) conforme sugeriu Song,⁽⁵⁵⁾ é importante para elucidação da fotofísica dessas moléculas, mas infelizmente, os métodos que existem, e foram utilizados na literatura como CNDO/S e PPP,⁽⁵⁵⁾ não têm dado muita contribuição devido não calcularem o estado ($n\pi^*$) singlete e triplete com precisão e a distribuição dos estados excitados singlete e triplete não é realística (CNDO/S) por problemas de parametrização do método. O PPP infelizmente só calcula transições entre os orbitais π .

Na parte experimental, deve ser dada especial atenção ao problema de solubilidade das cumarinas, que pode ser resolvida com um estudo de concentração do sistema como o feito neste trabalho, principalmente quando o solvente é um hidrocarboneto, devido a capacidade de formar dímero das cumarinas e assim evitar-se estudos comparativos com conclusões incorretas.

IV.3) A Cumarina com Substituintes em Etanol

O objetivo desta seção foi verificar o efeito da ponte de hidrogênio nos derivados da cumarina, através dos deslocamentos da fluorescência e fosforescência, intensidade relativa das emissões, polarização das emissões, na fotofísica desses compostos.

Na figura IV.11 tem-se o espectro de emissão da 6-metilcumarina em etanol (6MC/Et) a 77K, a fluorescência possuiu um provável máximo determinado intuitivamente em torno de 406 ± 5 nm e a banda 0-0 da fosforescência tinha seu máximo em torno

de 494 ± 2 nm, a intensidade relativa foi da ordem de $I_{rel}^{P/F} = 2,63$, indicando que a fosforescência foi mais intensa que a fluorescência, a cor da emissão foi verde claro, a polarização da fluorescência foi positiva característica de emissão ($\pi\pi^*$)^(7, 14,55) e a fosforescência teve polarização negativa indicando

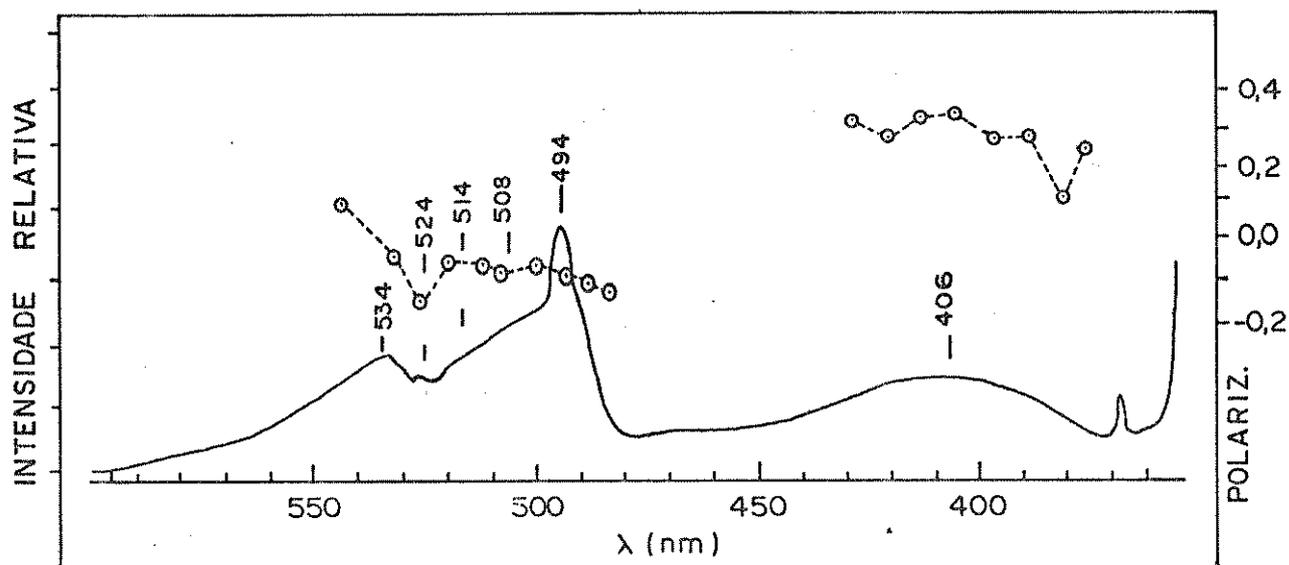


Figura IV.11. Espectro de emissão da 6-metilcumarina em etanol a 77 K, concentração $0,9999 \times 10^{-3} M$

que o estado emissor pode ter sido ($\pi\pi^*$).^(7,14,55) Na tabela IV.6 tem-se uma tentativa de assinalamento dos prováveis modos vibracionais da (6MC/Et). Devido na literatura não terem sido encontrado análises vibracionais dessa molécula no Infravermelho ou Raman, utilizou-se as atribuições feitas a cumarina e numa grosseira aproximação tentou-se assinalar os modos vibracionais da 6MC/Et, o mesmo ocorreu para as demais cumarinas que serão aqui tratadas, a seguir. A única atribuição nova, que provavelmente pode ser relacionada com a deformação fora do plano do substituinte (CH_3) no anel benzeno, foi obtida na literatura⁽¹⁰⁷⁾ (ver tabela IV.6)

TABELA IV.6

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fosforescência da 6-metilcumarina em Etanol a 77 K
($1 \text{ cm}^{-1} = 1986 \times 10^{-23} \text{ J}$)

$\lambda(\text{nm})$	$\Delta\nu_p(\text{cm}^{-1})$			Atribuições
444 ± 2	ν_1	MF	0	banda 0-0
508 ± 2	ν_2	M	557	Deformação do esqueleto (C-C-C) do benzeno no plano (82).
514 ± 2	ν_3	W	787	Deformação fora do plano do (C-H) associado a ligação (C=C) da pirona (57,80,81)
524 ± 2	ν_4	MW	1159	Modo do anel benzeno no plano (57)
534 ± 2	ν_5	W	1596	Estiramento (C=C) da pirona no plano (57,80,81) ou deformação fora do plano do (-CH ₃) (107)

OBS.: MF=muito forte; M=médio; W=fraco; MW=muito fraca

Comparando (6MC) a 10^{-6} M com (6MC/Et) - figuras IV.1.B e figura IV.11, pode-se observar que houve uma mudança na fotofísica da molécula. Quando em n-hexano a $I_{\text{rel}} \text{ P/F}$ foi 0,17 - ver tabela IV.5 - em etanol foi 2,63, a eficiência do cruzamento intersistemas possivelmente aumentou, daí a forte fosforescência observada na figura IV.11, a intensidade da emissão do 6MC/Et, foi 97% mais intensa que a emissão em n-hexano 10^{-6} M da 6MC. O que significa que a conversão interna quando o meio era polar provavelmente não foi tão importante quanto o cruzamento intersistemas.

A diminuição do efeito da proximidade foi devido a possível formação de ponte de hidrogênio entre etanol e 6MC, conforme foi comprovado para cumarina no capítulo III, a qual au-

mentou a energia dos estados ($n\pi^*$) singlete e triplete, aumentando a separação ($n\pi^*-\pi\pi^*$), em vista disso, a interação vibrônica entre os dois estados ficou mais fraca diminuindo a velocidade de conversão interna $S_1 \xrightarrow{\text{vib}} S_0$, a desativação radiativa via fluorescência possivelmente tornou-se mais rápida que em n-hexano e a velocidade do cruzamento intersistemas foi aumentada através do acoplamento spin-orbital entre estados de simetria diferentes, provavelmente mais próximos em etanol devido a formação de pontes de hidrogênio, produzindo a intensa fosforescência observada. (48,55,68) A formação de ponte de hidrogênio para nenhum dos derivados da cumarina pode ser comprovada através de parâmetros termodinâmicos, por inexistirem na literatura.

Na figura IV.12 encontra-se o espectro da 7-metilcumarina em etanol (7MC/Et), a fluorescência teve um máximo obtido intuitivamente, em torno de 375 ± 5 nm e a banda 0-0 da fosforescência com o máximo em torno de 463 ± 2 nm. A intensidade relativa foi $I_{rel} P/F = 2,57$ indicando que a fosforescência foi mais intensa que a fluorescência, a cor da emissão foi verde, a polarização da fluorescência foi positiva, insinuando que o provável emissor foi um estado ($\pi\pi^*$), por outro lado a polarização da fosforescência foi negativa caracterizando que o estado emissor foi provavelmente ($\pi\pi^*$). (7,14,55) Na tabela IV.7 tem-se as atribuições dos modos vibracionais do espectro, da figura IV.12, as frequências dos modos vibracionais foram muito semelhantes aos da cumarina - ver tabela III.1 - assim como os assinalamentos.

Comparando-se o 7MC com 7MC/Et, figuras IV.2.B e Figura IV.12, há uma nítida mudança na fotofísica dessa molécula, com a mudança do meio, a intensidade relativa em n-hexano foi 0,15

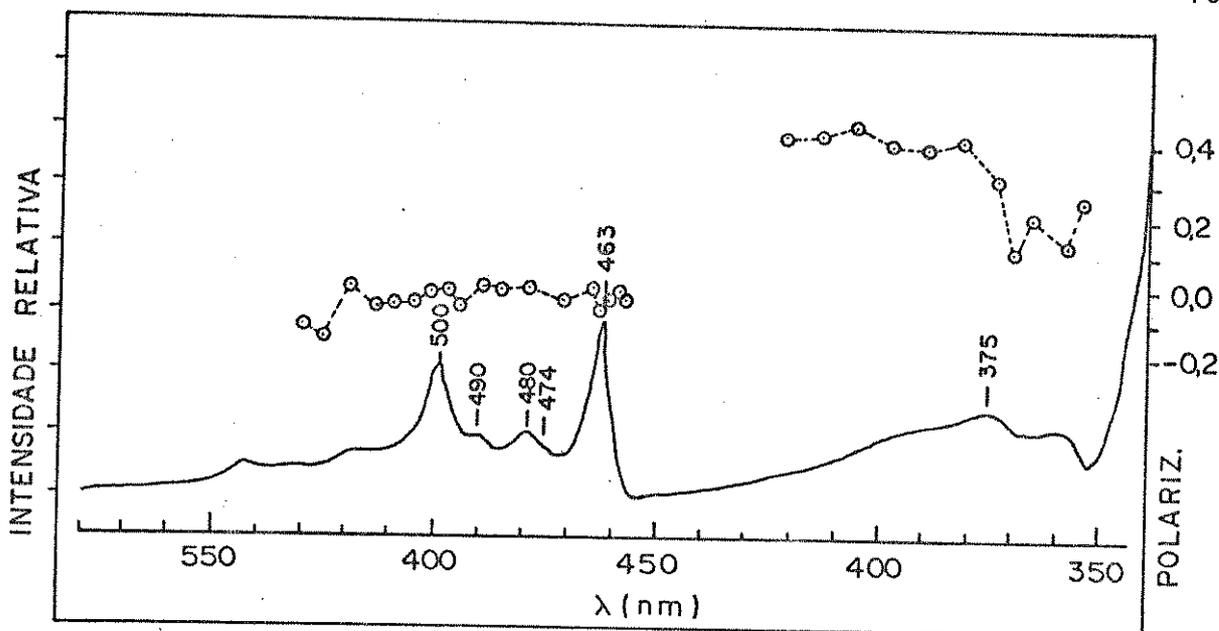


Figura IV.12. Espectro de emissão da 7-metilcumarina em etanol na concentração $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ a 77 K

TABELA IV.7

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fosforescência (P) e Fluorescência (F) da 7-metilcumarina em Etanol a 77 K

$\lambda(\text{nm})$	$\Delta\nu_P (\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm}) \pm 5$	$\Delta\nu_F (\text{cm}^{-1})$	Atribuições
463 ± 2	ν_1 MF 0	358	MF 0 ^(*)	banda 0-0
474 ± 2	ν_2 W 501			Deformação do esqueleto (C-C-C) do benzeno no plano (82)
480 ± 2	ν_3 W 765			Deformação fora do plano do (C-H) da pirona associado à ligação (C=C) da pirona (57,80,81)
490 ± 2	ν_4 W 1190	375	W 1266	Modo do anel benzeno no plano (57)
500 ± 2	ν_5 F 1598			Estiramento (C=C) da pirona no plano (57,80,81) ou deformação assimétrica do (-CH ₃) (107)
518 ± 2	$2\nu_2 + \nu_4$ MW 2293	390	MW 2291	
544 ± 2	$2\nu_5$ MW 3216	406	MW 3302	

OBS.: MF=muito forte; W=fraco; F=forte; MW=muito fraca

(*) Tentativa de assinalamento da banda 0-0 da fluorescência

-ver tabela IV.5 - e no etanol foi 2,57. A emissão em etanol foi 97% mais intensa que a emissão em n-hexano. Todos esses dados indicam, que em etanol houve um provável aumento na velocidade do cruzamento intersistemas, daí a maior intensidade relativa da fosforescência observada. O aumento da intensidade relativa da emissão em etanol, o aumento provável da velocidade do cruzamento intersistemas em relação ao meio apolar, podem indicar que provavelmente a velocidade da conversão interna diminuiu acentuadamente. A velocidade da fluorescência parece ter aumentado, possivelmente como consequência da provável formação de ponte de hidrogênio no estado fundamental entre soluto e solvente, aumentando as energias relativas dos estados excitados $n\pi^*$ singlete e triplete, conforme já visto nos capítulos I e III. Com a provável formação de ponte, o efeito da proximidade deixou de existir, devido a maior diferença de energia entre os estados excitados $\pi\pi^*$ - $n\pi^*$ singlete de menores energias, passando a haver entre eles, possivelmente uma menor interação vibrônica, o que justifica a mudança da fotofísica do 7MC/Et, com a conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ passando a ser um canal de desativação não radiativa de menor importância.

Na figura IV.13 encontra-se o espectro de emissão da 7-hidroxycumarina em etanol (7HC/Et), mostrando uma fluorescência com grande intensidade relativa e uma débil fosforescência, só obtida sob alta sensibilidade do fotômetro, o máximo da fluorescência determinado intuitivamente estava em 371 ± 5 nm, e o máximo da fosforescência, banda 0-0, estava em 467 ± 2 nm, a intensidade relativa $I_{rel} P/F$ foi $0,06 \times 10^{-4}$, indicando que a fluores-

cência foi extremamente forte, a cor da emissão foi azul intenso, a polarização da fluorescência foi positiva provavelmente com

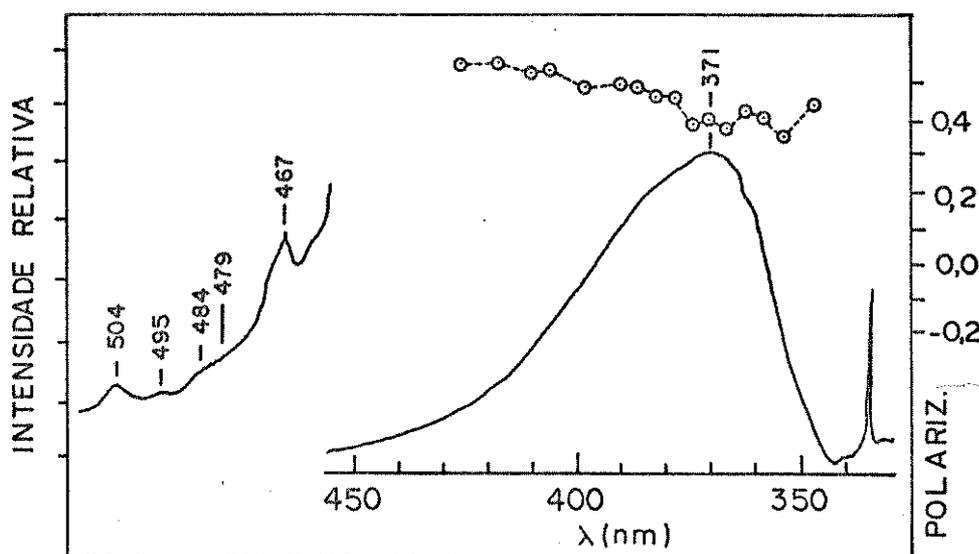


Figura IV.13. Espectro da emissão da 7-hidroxicumarina em etanol a 77 K na concentração de $0,9999 \times 10^{-3} \text{ M}$

com maior caráter ($\pi\pi^*$) devido a fraquíssima emissão da fosforescência, não foi possível neste laboratório se obter sua polarização.

Na tabela IV.8 tem-se uma tentativa de assinalamento dos modos vibracionais da 7HC/Et, tomando como base o assinalamento da cumarina, os modos vibracionais estão em frequências semelhantes a da cumarina, talvez a frequência (737cm^{-1}) possa ser atribuída a uma deformação fora do plano do grupo (O-H) no anel benzeno⁽¹⁰⁷⁾. As demais atribuições possivelmente são as mesmas da cumarina.

Comparando-se 7HC com (7HC/Et) figuras IV.3.B e IV.13 tem-se que a $I_{\text{rel}}^{\text{P/F}}$ da 7HC foi 0,13, enquanto que a $I_{\text{rel}}^{\text{P/F}}$ da 7HC/Et foi $0,06 \times 10^{-4}$, evidentemente que houve uma mudança na fotofísica dessa molécula ao trocar de solventes, sendo que, ao contrário do que aconteceu até agora, a fosforescência diminuiu, indo do hidrocarboneto para o etanol e a fluorescência aumentou. A intensidade da emissão em etanol foi 99% mais intensa que em n-hexano.

TABELA IV.8

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fosforescência da 7-hidroxycumarina em Etanol a 77 K

λ (nm)	$\Delta\nu_p$	70 cm^{-1}		Atribuições
467±2	ν_1	W	0	
479±2	ν_2	MW	532	Deformação do esqueleto (C-C-C) do benzeno no plano ⁽⁸²⁾
484±2	ν_3	MW	752	Deformação fora do plano (C-H) da pirona associada a ligação (C=C) da pirona ^(57,80,81) ou deformação fora do plano do (-O-H) do anel benzeno ⁽¹⁰⁷⁾
495±2	ν_4	MW	1215	Modo no anel benzeno no plano ⁽⁵⁷⁾
504±2	ν_5	W	1572	Estiramento (C=C) da pirona no plano ^(57,80,81)

OBS.: MW=muito fraca; W=fraca

Uma possível explicação para mudança da fotofísica dessa molécula em etanol, foi devido talvez a maior habilidade de interação entre soluto-solvente via ponte de hidrogênio - em relação a interação via ponte entre cumarina e etanol - do que nos outros casos vistos até aqui. As pontes formadas talvez sejam mais fortes, devido ao provável aumento da basicidade da 7HC em relação a cumarina, consequência do efeito dos substituintes. O complexo formado ao ser excitado, possivelmente aumentou de forma razoável a energia dos estados ($n\pi^*$) singlete e triplete, provocando uma maior separação entre os estados excitados singlete ($\pi\pi^*-n\pi^*$), de modo que a interação entre esses estados de menor energia foi provavelmente pequena e a população do estado $^1(\pi\pi^*)$ aumentou. Usando um pouco de intuição, é possível imaginar que o estado $^3(n\pi^*)$, possivelmente ficou com maior energia relativa que o estado de menor energia $^1(\pi\pi^*)$ e o estado excitado $^1(n\pi^*)$ provavelmente ficou com muito maior energia relativa afastou-se do estado $^3(\pi\pi^*)$, de modo que a velocidade do cruzamento intersistemas diminuiu em relação ao meio n-hexano - ver referência (57), o diagrama de Jablonski aproximado sugerido para a 7HC/Et. Neste caso o canal de desativação mais importante para 7HC/Et foi a emissão de fluorescência intensa e larga.

Na figura IV.14 encontra-se o espectro de emissão da 7-etoxicumarina em etanol (7EC/Et) a 77 K, foi observada somente a emissão da fluorescência, a fosforescência não foi registrada,

o máximo intuitivo da emissão estava em 364 ± 5 nm, a $I_{rel}^{P/F}$ (7 HC/Et) foi $0,06 \times 10^{-4}$, indicando que a fluorescência foi mais intensa que a fosforescência, que talvez só seja registrada ou

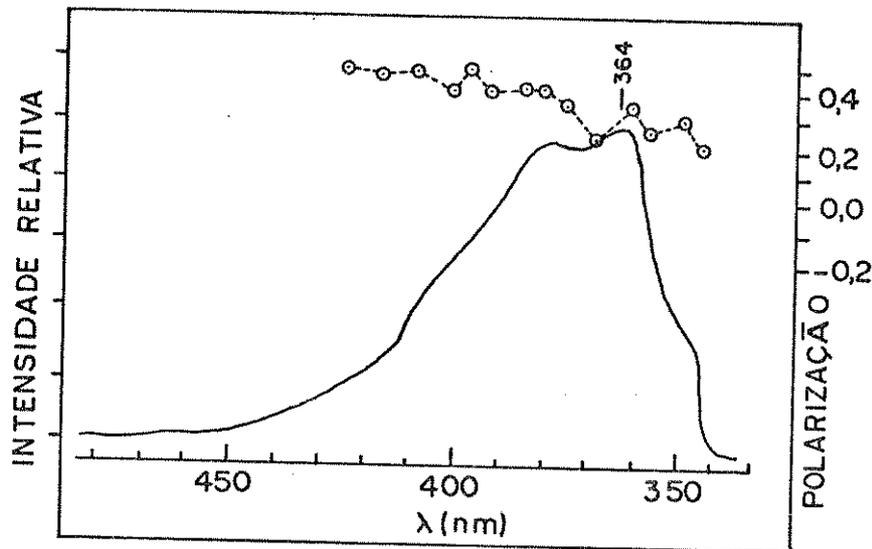


Figura IV.14. Espectro de emissão da 7-etoxicumarina em etanol à 77 K, concentração $\sim 1,0 \times 10^{-3} M$

com a utilização de um fosforoscópio ou ainda utilizando espectroscopia de fosforescência de alta resolução.^(24,68) A cor da emissão foi azul, a polarização da banda foi positiva indicando que provavelmente o estado de menor energia foi ($\pi\pi^*$).

Comparando-se a 7EC com 7EC/Et através das figuras IV.4 B e IV.14, constatou-se que em ambas houve somente emissão da fluorescência, ambas são bandas largas e um tanto difusas, a grande diferença estava na intensidade obtida pelo fotômetro, onde a emissão 7EC em n-hexano $10^{-6} M$, foi 70% menos intensa que a 7EC/Et. Essa maior intensidade da emissão em etanol foi seguramente devido ao efeito da ponte de hidrogênio, talvez um caso semelhante ao da 7HC/Et, devido a sua

maior habilidade para interação através de pontes de hidrogênio no estado fundamental, por causa do aumento da basicidade da 7EC consequência do efeito do substituinte, daí o aumento da separação $\pi\pi^*$ - $n\pi^*$ singlete. Por causa do aumento de energia relativa do estado $^1(n\pi^*)$ diminuiu, mais acentuadamente que nos outros casos, o efeito da proximidade, aumentando a população do estado $^1(\pi\pi^*)$. A emissão observada (fluorescência) talvez tenha como estado excitado de menor energia possivelmente o $^1(\pi\pi^*)$. Se isso for realístico a velocidade da fluorescência aumentou, e a velocidade da conversão interna diminuiu, talvez o cruzamento intersistemas permaneça com baixa velocidade devido os estados de simetria que favorecem os vários tipos de acoplamentos spin-orbital, como $(n\pi^*)$ e $(\pi\pi^*)$, podem estar muito separados energeticamente nos dois meios. Em suma o canal mais importante para desativação da 7EC/Et provavelmente foi a emissão da fluorescência, ao contrário do que aconteceu no meio não polar, onde essa molécula desativou-se preferencialmente via fluorescência e conversão interna.

Na figura IV.15 tem-se o espectro de emissão da 3-acetilcumarina em etanol (3AC/Et), o máximo intuitivo da fluorescência estava em $386 \pm 5 \text{ nm}$ e o máximo da banda 0-0 da fosforescência estava em torno de $465 \pm 2 \text{ nm}$, a $I_{\text{rel}}^{\text{P/F}}$ foi 1,27, indicando que a fosforescência foi mais intensa que a fluorescência, a cor da emissão foi verde claro, a polarização da fluorescência foi positiva, característica de emissão $(\pi\pi^*)$ e a fosforescência teve polarização negativa característica de emissão $(\pi\pi^*)$. Na tabela IV.9 tem-se uma tentativa de assinalamento da 3AC/Et baseado nas atribuições feitas aos modos vibracionais da cumarina/

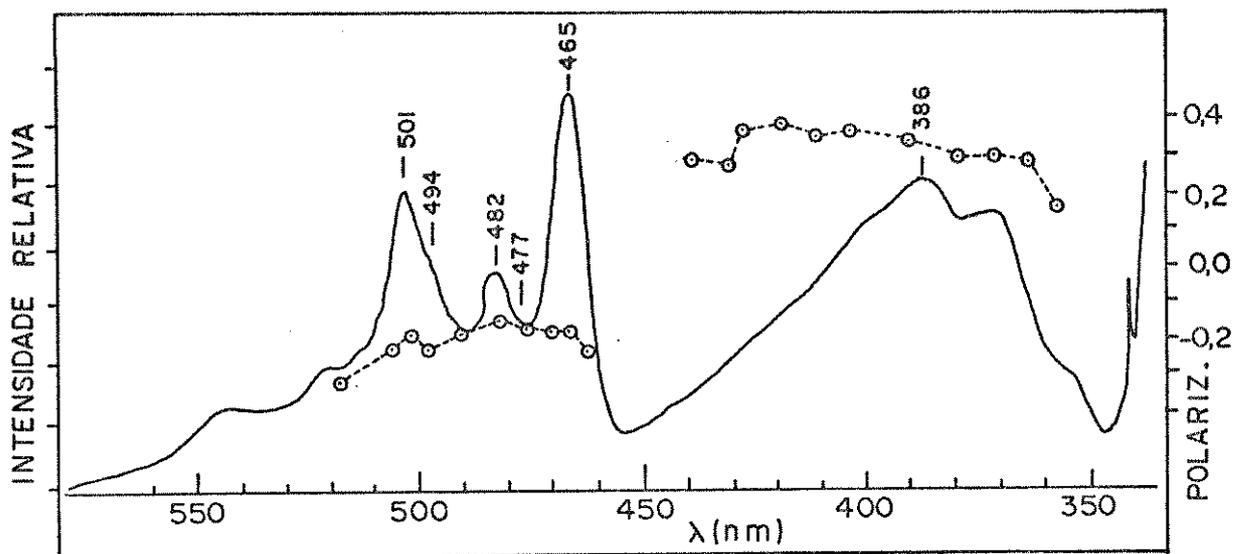


Figura IV.15. Espectro de emissão da 3-acetilcumarina em etanol
 a 77 K, na concentração $\sim 0,9999 \times 10^{-3} M$

TABELA IV.9

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da
 Fosforescência (P) e Fluorescência (F) da 3-acetilcumarina em
 Etanol a 77 K

λ (nm)	$\Delta\nu_p$ (cm ⁻¹)	Atribuições
465±2	ν_1 MF 0	banda 0-0
477±2	ν_2 W 550	Deformação do esqueleto(C-C-C) do benzeno no plano ⁽⁸²⁾ ou deformação do (C=O)do acetil ⁽¹¹⁰⁾
482±2	ν_3 M 759	Deformação fora do plano do (C-H) associado ao (C=C) da pirona ^(57,80,81)
494±2	ν_4 M1263	Modo do anel benzeno no plano ⁽⁵⁷⁾ ou forte de formação no plano do (-CH ₃)do acetil ⁽¹¹⁰⁾
502±2	ν_5 MF1585	Estiramento (C=C) da pirona no plano ^(57,80,81)
520±2	$2\nu_2 + \nu_4$ W2275	
542±2	$2\nu_5$ MW3055	

OBS.: MF=muito forte; M=médio; W=fraca; MW=muito fraca

etanol na tabela III.1, os modos vibracionais da 3AC/Et têm frequências semelhantes as da cumarina, acrescentou-se, com ajuda da literatura, os modos vibracionais relacionados com o grupo acetil, porém o modo fora do plano pareceu ser do (CH) da pirona e não dos modos de substituintes.

Comparando as emissões da 3AC em etanol e em n-hexano, ver figuras IV.15 e IV.5.B, observou-se que a fotofísica da 3AC foi diferente nos dois meios, as intensidades relativas nos dois casos foram respectivamente - $I_{rel}(3AC) = 0,11$ e $I_{rel}(3AC/Et) = 1,27$ - indicando que provavelmente o cruzamento intersistemas foi mais veloz quando 3AC estava em etanol, do que quando estava em n-hexano. A intensidade da emissão 3AC/Et foi 90% mais intensa que a emissão em n-hexano.

Preliminarmente pode-se dizer que o efeito da ponte de hidrogênio indubitavelmente diminuiu o efeito da proximidade, os estados ($n\pi^*$) singlete e triplete, ficaram em maior energia, seguramente houve maior diferença de energia entre os estados excitados ($n\pi^*-\pi\pi^*$) de menor energia singlete. Considerando o aumento da intensidade da emissão em etanol, é provável que a velocidade da desativação não radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ via conversão interna, foi menor que a velocidade do cruzamento intersistemas, daí a fosforescência intensa observada. Em etanol a 3AC preferencialmente, desativou-se via fluorescência e fosforescência, o cruzamento intersistemas foi mais veloz que a conversão interna.

O espectro de emissão da 3-ácidocarboxilcumarina em etanol (3AC/Et) está na figura IV.16, o máximo da fluorescência estava em torno de 398 ± 5 nm obtido intuitivamente, o máximo da

banda 0-0 da fosforescência estava em 470 ± 2 nm, a $I_{rel}^{P/F}$ foi 2,70, indicando que a fosforescência foi mais intensa relativamente que a fluorescência, a cor da emissão foi azul muito claro e intenso, a polarização da fluorescência foi positiva, ca-

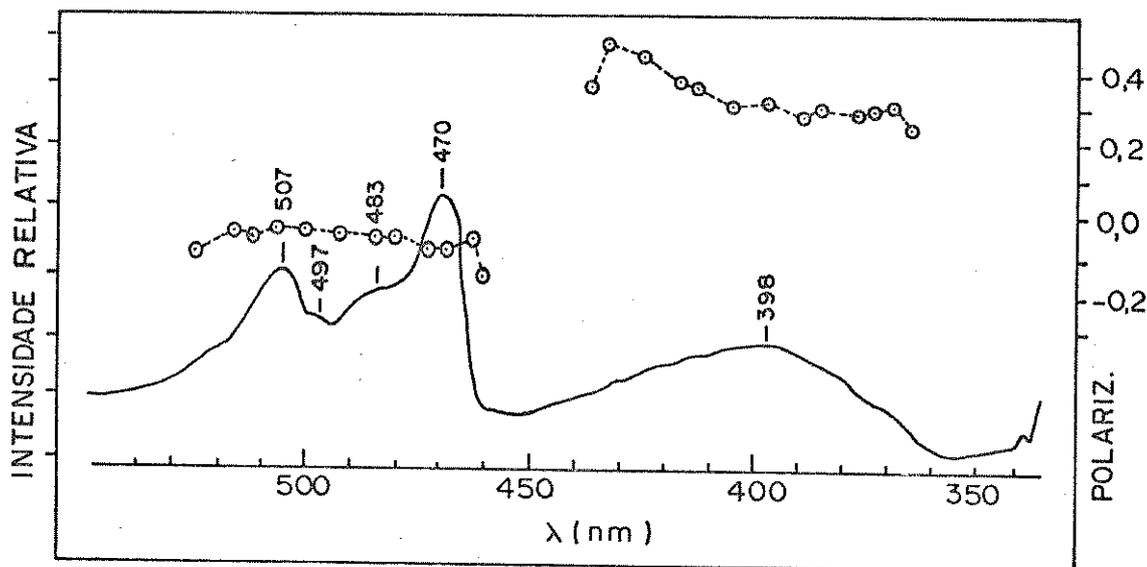


Figura IV.16. Espectro de emissão da 3-ácido-carboxilcumarina em etanol a 77 K na concentração $\sim 1,0000 \times 10^{-3} M$

racterística de emissão ($\pi\pi^*$) e a fosforescência teve polarização regativa, indicativa de emissão ($\pi\pi^*$).

Na tabela IV.10 tem-se uma tentativa de assinalamento dos modos vibracionais da fosforescência da 3ACC/Et, mais uma vez observou-se que as frequências dos modos vibracionais são semelhantes aos da fosforescência da cumarina em etanol, apenas o modo vibracional em torno de $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ não foi observado, o modo vibracional da deformação (C-H) fora do plano, fato esse observado por Song e interpretado como indício de que a deformação fora do plano C-H, era proveniente do grupo etileno da piro

TABELA IV.10

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fosforescência da 3-ácido-carboxilcumarina em Etanol a 77 K

λ (nm)	$\Delta\nu_p$ (cm ⁻¹)			Atribuições
470±2	ν_1 MF 0			banda 0-0
483±2	ν_2 M 573			Deformação do esqueleto (C-C-C) do benzeno no plano ⁽⁸²⁾
497±2	ν_3 M 1156			Modo do anel benzeno no plano ⁽⁵⁷⁾ ou estiramento (C-O) da carboxila ⁽⁸⁰⁾
507±2	ν_4 M 1553			Estiramento (C=C) da pirona no plano ^(57,80,81) ou estiramento (C=O) da carboxila ⁽⁸⁰⁾

OBS.: MF=muito forte; M=médio

na.⁽⁵⁷⁾ A análise vibracional da fosforescência foi baseada na análise feita anteriormente para fosforescência da cumarina em etanol, - tabela III.1.

Comparando 3ACC em n-hexano 10⁻⁶M com 3ACC/Et - figuras IV.6.B e IV.16 respectivamente, as intensidades relativas foram: $I_{rel} P/F(3ACC)=0,30$ - ver tabela IV.15 - e $I_{rel} P/F(3ACC/Et)=2,70$, indicando que a intensidade relativa na fosforescência foi maior no etanol que no n-hexano, a emissão da 3ACC/Et foi 97% mais intensa que a emissão em n-hexano. Pode-se propor que em etanol, a velocidade do cruzamento intersistemas foi provavelmente maior que a conversão interna, o efeito da proximidade possivelmente diminuiu, logo a interação entre os estados excitados de menor energia singlete ($\pi\pi^*-n\pi^*$), foi fraca, diminuindo a velocidade da conversão interna. Os pro

váveis canais de desativação da 3ACC/Et foram o cruzamento intersistemas, daí o aumento da fosforescência e a fluorescência.

Na figura IV.17 tem-se a emissão da 5,7-dimetoxicumarina em etanol (5,7DMC/Et) a 77 K, cuja fluorescência teve um máximo, obtido por intuição, em 372 ± 5 nm e a fosforescência teve a banda 0-0 em 472 ± 2 nm, a $I_{rel}^{P/F}$ foi 0,09, indicando que a fosforescência, ao contrário da maioria das cumarinas até aqui analisadas, foi muito fraca e a fluorescência muito intensa, a cor da emissão foi azul intenso, a polarização da fluorescência foi positiva, característica da emissão ($\pi\pi^*$) singlete, a polarização da fosforescência não foi possível obter, devido a sua fraca intensidade relativa.

Na tabela IV.11 tem-se uma tentativa de assinalamento dos modos vibracionais da fosforescência da 5,7DMC/Et baseada nas atribuições feitas para cumarina em etanol - ver tabela III. 1 - devido a grande semelhança entre si, os assinalamentos foram acrescidos de sugestões sobre os modos vibracionais relacionados com os grupos metoxi obtidos da literatura. (107)

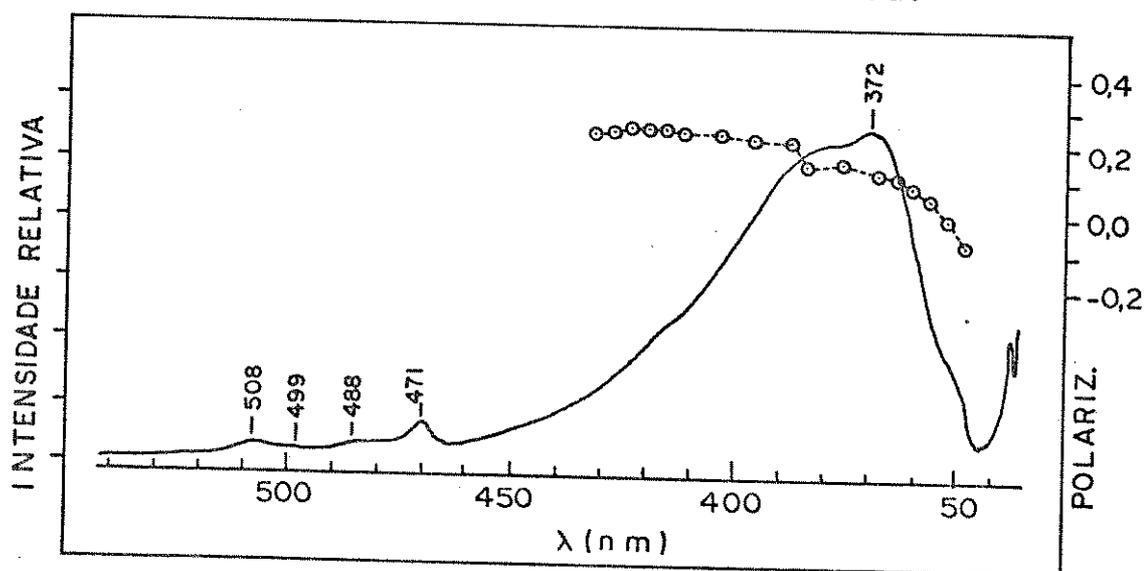


Figura IV.17. Espectro de emissão da 5,7-dimetoxicumarina em etanol a 77 K na concentração $0,9999 \times 10^{-3} M$

TABELA IV.11

Tentativa de Atribuição dos Prováveis Modos Vibracionais da Fosforescência (P) da 5,7-dimetoxicumarina em Etanol a 77 K

λ (nm)	$\Delta\nu_p$ (cm^{-1})	Atribuições :
471 \pm 2	ν_1 MW 0	banda 0-0
488 \pm 2	ν_2 MW 740	Deformação fora do plano do (C-H) associada a ligação (C=C) da pirona ^(57,80,81)
499 \pm 2	ν_3 MW 1191	Modo do anel benzeno no plano ⁽⁵⁷⁾ ou estiramento (-OCH ₃) ⁽¹⁰⁷⁾
508 \pm 2	ν_4 MW 1566	Estiramento (C=C) da pirona no plano ^(57,80,81)

OBS.: MW=muito fraca

Comparando as emissões da 5,7DMC em n-hexano e em etanol, através das figuras IV.8.B e IV.17, respectivamente, a $I_{rel}^{P/F}$ foi 0,10 - ver tabela IV.5 - e a $I_{rel}^{P/F}$ foi 0,09 também respectivamente, indicando que como ocorreu para 7HC/Et e 7EC/Et, a fosforescência diminuiu de intensidade relativa, ainda mais quando o meio foi o etanol e a fluorescência aumentou sua intensidade relativa. A emissão 5,7DMC/Et foi 99% mais intensa que a emissão em n-hexano. Em vista disso, pode-se dizer preliminarmente, que em meio polar, o cruzamento intersistemas possivelmente foi menos veloz que em n-hexano. A fluorescência foi talvez o canal preferencial de desativação da 5,7DMC/Et, devido possivelmente a formação de pontes de hidrogênio mais fortes com etanol, em relação a cumarina e etanol, provocando maior diferença entre as energias relativas

dos estados $n\pi^*-\pi\pi^*$ singlete, consequência muito provavelmente do efeito dos substituintes, que aumentaram a basicidade da 5,7DMC, devido aumentarem a energia relativa do estado excitado $^1(n\pi^*)$, em relação às cumarinas que mostraram fosforescência em etanol, com maior intensidade relativa dessa emissão. Com a diminuição da interação vibrônica entre os estados excitados singlete de menor energia, a velocidade da conversão interna diminuiu acentuadamente, daí porque a fluorescência ficou tão intensa em etanol. O cruzamento intersistemas permaneceu pouco veloz, possivelmente devido a maior diferença energética entre os estados excitados singlete e tripleto com simetria adequada para o acoplamento spin-orbital.

Na figura IV.18 estão dois espectros de emissão a 77 K (A) 6,7-dihidroxycumarina em etanol (6,7DHC/Et); (B) 7,8-dihidroxycumarina em etanol (7,8DHC/Et). A emissão da parte (A) foi a emissão da fluorescência com o máximo obtido por tentativa em torno de 424 ± 5 nm, a polarização foi positiva, que pode estar indicando tratar-se de uma emissão $^1(\pi\pi^*)$ e nenhuma fosforescência pode ser registrada, sua $I_{rel} P/F$ foi $0,06 \times 10^{-4}$, a cor da emissão foi azul intenso, nenhuma comparação em meio não polar foi possível, por não ter sido detectado sua emissão em n-hexano a 10^{-6} M.

Na parte (B) da figura IV.18, tem-se uma fluorescência com máximo obtido por intuição em torno de 433 ± 5 nm e a banda 0-0 da fosforescência em torno de 484 ± 4 nm, a polarização da fluorescência foi positiva, indicando que o provável estado emissor foi $^1(\pi\pi^*)$, a polarização da fosforescência não foi possível determinar, devido sua fraca emissão. Como não foi detectada

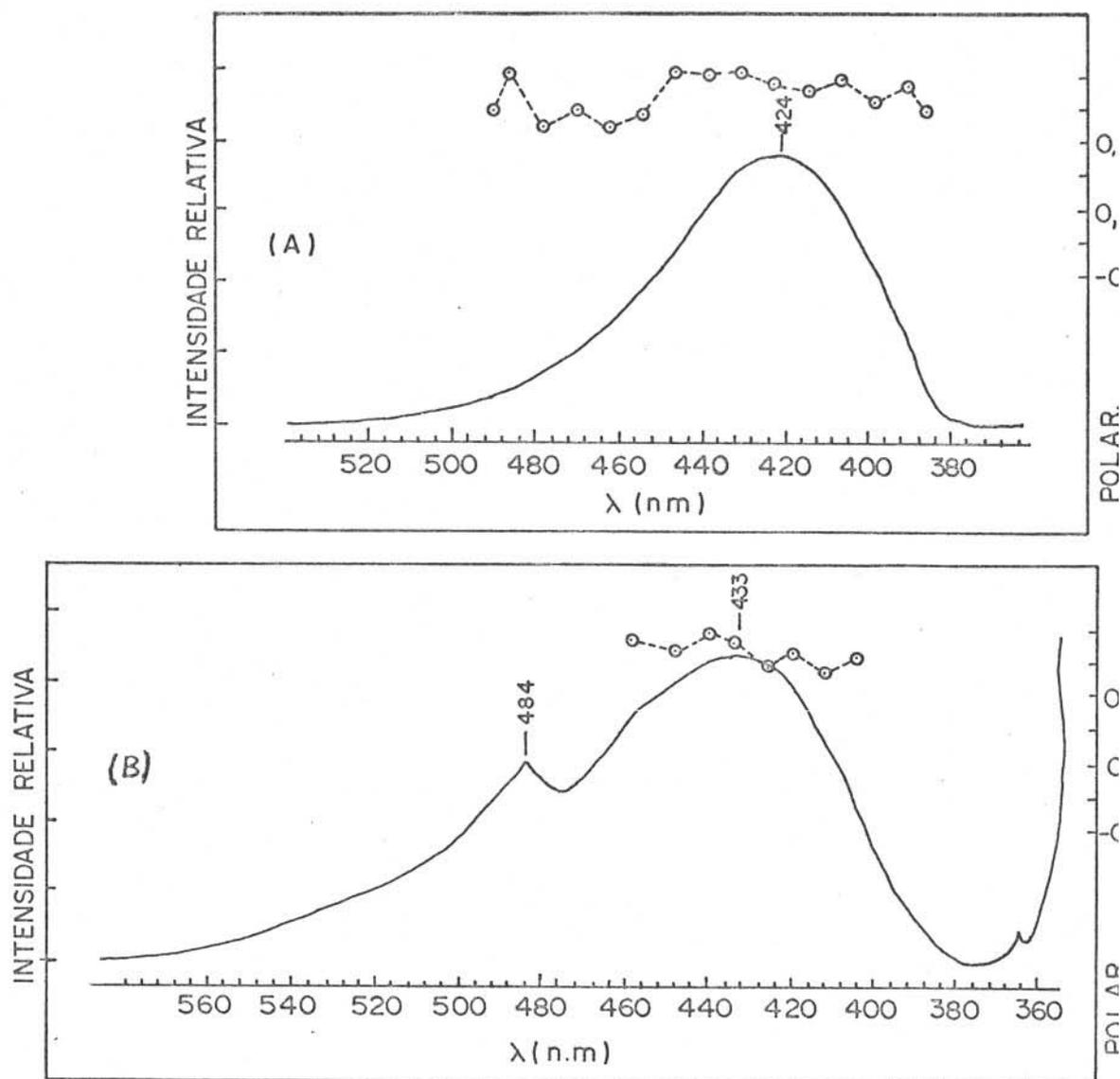


Figura IV.18. Espectros de emissão a 77K da 6,7-dihidroxicumarina (A) e 7,8-dihidroxicumarina (B); ambos em etanol, na concentração: (A) $\sim 0,9999 \times 10^{-3} \text{M}$; (B) $\sim 0,9999 \times 10^{-3} \text{M}$

tada emissão da 7,8DHC 10^{-6}M em n-hexano, não se pode comparar a fotofísica dessa molécula nos dois meios, a cor da emissão em etanol foi azul esmaecido.

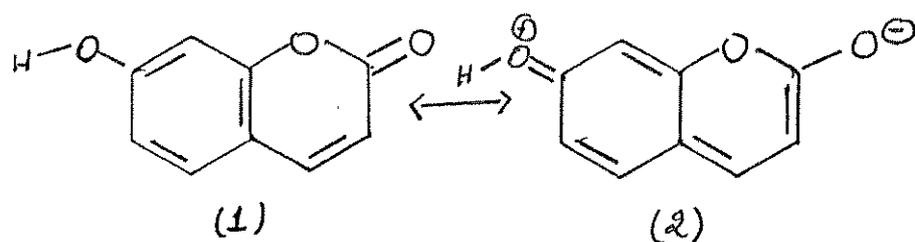
A fotofísica da 6,7DHC/Et, conforme a figura IV.16, foi semelhante a observada anteriormente para 5,7DMC/Et, 7HC/Et e 7EC/Et, habilidosos formadores de ponte de hidrogênio devido o efeito do substituinte, onde no etanol a fluorescência foi provavelmente o canal de desativação mais importante, mas como não se tem a emissão do monômero em n-hexano, não se pode a firmar muita coisa sobre sua fotofísica comparativamente. Na parte (B) da figura, provavelmente o cruzamento intersistemas foi mais veloz que a conversão interna, essa molécula, devido ao efeito dos substituintes, deve aumentar a sua basicidade como os supracitados e com isso aumentar a sua habilidade de formação de ponte de hidrogênio com o etanol, daí a fluorescência talvez seja o canal de maior importância para a desativação dessa molécula em face de sua fraca fosforescência.

Na figura IV.19, tem-se uma comparação entre os contornos das bandas de fluorescência dos derivados da cumarina, com o contorno da fluorescência da cumarina. Em (A) os intuitivos máximos da fluorescência são praticamente coincidentes com o máximo da cumarina. Em (B) os compostos estão aparentemente com seus intuitivos máximos deslocados para o vermelho. Em vista disso provavelmente existem dois grupos de cumarinas. O grupo (A) foi constituído de cumarinas que provavelmente têm como principal canal de desativação, a emissão da fluorescência, não foram incluídos o 6,7DHC e 7,8DHC. O grupo (B), onde possi-velmente os mecanismo de desativação mais importantes são a fluorescência e fosforescência, devido ao provável aumento da velocidade do cruzamento intersistemas. Essas cumarinas com seus máximos um pouco deslocados para o vermelho, ex

ceto a 7MC, que tem uma fluorescência quase coincidente com a fluorescência da cumarina. O deslocamento para o vermelho e a forma desestruturada da banda da fluorescência, podem indicar maior efeito da proximidade entre os estados singlete das cumarinas, decorrente da possível formação de fracas pontes de hidrogênio no estado fundamental e como consequência, possivelmente têm menor separação energética relativa entre os estados excitados singlete de menor energia ($\pi\pi^*$ - $n\pi^*$), em comparação com a cumarina em etanol, devido ao efeito do substituinte.

O grupo (A) provavelmente devido ao efeito do substituinte doador de elétrons na posição sete da cumarina, torna esses derivados mais básicos em etanol, aumentando a força da ponte de hidrogênio em relação a cumarina em etanol. Se essa hipótese for realística, o registro da fluorescência intensa nesse grupo em relação a fluorescência da cumarina, com contorno razoavelmente definido e a observação de fosforescência muito fraca ou ausência desta, podem ser indicações de que a emissão da fluorescência provém de um estado excitado singlete $^1(\pi\pi^*)$ de menor energia, altamente populado. Os estados excitados ($n\pi^*$) singlete e triplete tem maiores energias relativas, e não favorecem nem a conversão interna e nem ao cruzamento intersistemas, por estarem provavelmente dispostos, afastado do $^1(\pi\pi^*)$ na distribuição relativa dos estados excitados singlete e triplete.

Drexhage⁽¹¹¹⁾ demonstrou que a cumarina substituída na posição sete por substituintes doadores de elétrons, em meio polar hidroxílico como o etanol, tem duas formas importantes no estado fundamental:



A população de (2) é bem maior que a de (1), daí a maior habilidade dessas moléculas em formar ponte de hidrogênio em comparação com a cumarina em etanol.

Song⁽¹¹⁰⁾ ao estudar a 5,7DMC/Et a 77 K, atribuiu a fraca fosforescência dessa molécula, a uma grande diferença entre os estados $S_1(\pi\pi^*)$ - $S_2(n\pi^*)$ e constatou também, que as estruturas ressonantes de transferência de carga, afetavam a ligação ($C_3=C_4$) do anel da pirona no estado excitado tripleto.

A 6,7DHC/Et e 7,8DHC/Et, provavelmente enquadram-se no grupo (A) devido as características de suas emissões, o mecanismo mais importante de desativação dessas moléculas possivelmente foi a fluorescência. Embora o contorno dessas fluorescências não seja semelhante aos da figura IV.19.(A), seu máximo pareceu indicar um deslocamento para o vermelho, em relação a cumarina em etanol. É possível que essas fluorescências sejam de um estado $^1(\pi\pi^*)$ altamente populado, e que no estado fundamental houve formação de pontes de hidrogênio relativamente mais fortes que no sistema cumarina/etanol, devido ao efeito do substituinte. Infelizmente não se obteve a emissão dessas moléculas, em meio apolar e soluções muito diluídas, para uma melhor evidência de mudança do comportamento fotofísico desses

compostos.

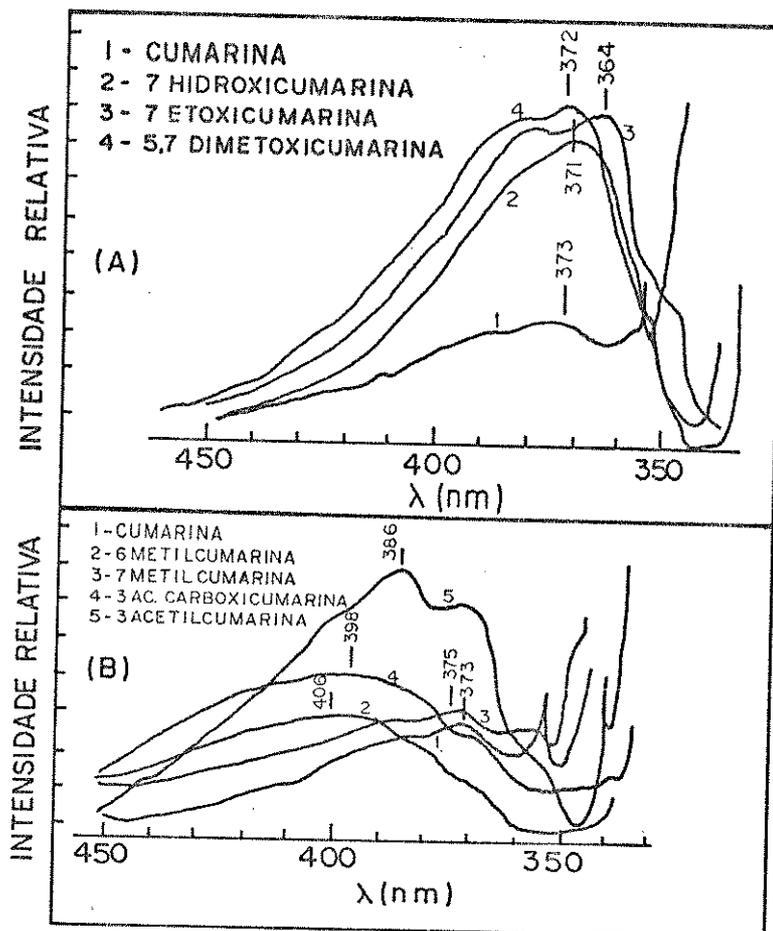


Figura IV.19. Comparação entre os contornos das bandas de fluorescência dos derivados da cumarina em relação à cumarina em etanol.

Na tabela IV.12 tem-se um resumo das medidas de $I_{rel} P/F$ e as variações das frequências vibracionais da fosforescência das cumarinas estudadas neste capítulo.

Com relação a $I_{rel} P/F$ as cumarinas do grupo (B) fosforesceram e fluoresceram com aproximadamente a mesma intensidade da cumarina em etanol, porém as do grupo (A) não fosforesceram, ao contrário, fluoresceram abundantemente. Essas observações podem levar a se fazer as seguintes conjeturas: 1) No grupo (B)

TABELA IV.12

Os Prováveis Modos Vibracionais Resolvidos do Espectro de Fosforescência das Cumarinas Substituídas em Etanol a 77 K; Intensidade Relativa ($I_{rel} P/F$) das Cumarinas Substituídas.

Composto	$I_{rel} P/F$	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Cumarina	1,29	510;737;1253;1596
6-metilcumarina	2,63	557;787;1159;1516
7-metilcumarina	2,57	501;765;1190;1598
7-hidroxycumarina	$0,06 \times 10^{-4}$	537;752;1211;1572
7-etoxicumarina	$0,06 \times 10^{-4}$	- - - -
3-acetilcumarina	1,27	550;759;1263;1585
3-ácido-carboxilcumarina	2,70	573; - ;1156;1553
5,7,-dimetoxicumarina ^(a)	0,09	- ;740;1191;1566
6,7-dihidroxycumarina	$0,06 \times 10^{-4}$	- - - -
7,8-dihidroxycumarina	0,32	- - - -

(a) A fosforescência por ser muito fraca não foi possível obter boa resolução e o assinalamento dos modos entre 500-750 são muito difíceis, foi usada a intuição para tal.

a conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ pode ser menos importante que a velocidade do cruzamento intersistemas, devido a formação de ponte de hidrogênio e a maior intensidade total da emissão em comparação com a intensidade total da emissão das mesmas moléculas em n-hexano, onde provavelmente o efeito da proximidade se faz presente. 2) No grupo (A) de cumarinas, provavelmente a velocidade da conversão interna e a velocidade do cruzamento intersistemas são muito pequenas, devido a possível formação de pontes de hidrogênio mais fortes em relação a cumarina em etanol, o que provocou menores interações vibrônicas entre S_1 e

S_2 , maior intensidade total relativa da emissão. A consequência foi a observação de uma longa fluorescência - o tempo de vida a 77 K da 5,7DMC/Et foi cerca de 7,2 ns.⁽⁶³⁾

Quanto à variação das frequências da fosforescência das cumarinas/Et, da tabela IV.13, pode-se observar que: 1) As bandas 0-0 da fosforescência ocorrem aproximadamente na mesma região - ver tabela IV.12. 2) A resolução vibracional segue o padrão da cumarina. 3) A polarização das bandas vibrônicas uma em relação às outras, aproximadamente, assemelham-se a da cumarina.⁽⁵⁷⁾

Essas características foram atribuídas por Song,⁽⁵⁷⁾ à localização parcial da excitação triplete na região (C=C) da pirona. A natureza localizada da fosforescência da cumarina, foi também deduzida do parâmetro D relativamente grande, do desdobramento do campo zero (ZFS), obtido por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) a 77 K, do sistema cumarina em etanol a 10^{-3} e 10^{-2} M, onde D (parâmetro do desdobramento do estado triplete) ~ 0,12,⁽⁵⁴⁾ comparando com o valor dado ao naftaleno molécula π -isoeletrônica da cumarina, o da cumarina foi muito maior.⁽⁵⁷⁾

Através de cálculos semiempíricos com CNDO e PPP⁽⁵⁵⁾ foi confirmada a estrutura eletrônica do estado $^3(\pi\pi^*)$. Isto é, a densidade de spin acumulada nas posições (C₃=C₄) da pirona, e a ordem de ligação desses dois carbonos no estado excitado triplete, diminuiu, demonstrando um alongamento da ligação C₃=C₄ no estado triplete.

O estudo das cumarinas em etanol, através de espectroscopia de emissão a 77 K é importante, devido as observações colhidas poderem ser utilizadas nos estudos de atividade biológica desses compostos, por simularem um meio onde a ponte de hidrogê-

nio é importante como nos sistemas biológicos.

As cumarinas em geral são inativas como sensibilizadores da pele, apenas o 5,7DMC surpreendentemente demonstrou atividade como sensibilizador da pele e como agente mutagênico Letal (65,109) ao formar intercalações complexas com o DNA.

A questão então foi o que determina a reatividade dos estados excitados das cumarinas? Três fatores são importantes: cinético, eletrônico e estérico. (63)

Na parte cinética, quanto mais longo o tempo de vida do estado ex, citado, mais reativo é esse estado, devido a maior concentração das espécies no estado estacionário da reação. A cumarina tem fluorescência fraca em etanol e o tempo de vida da fluorescência foi da ordem de subnanossegundos. (57) O tempo de vida curto do estado singlete faz o mesmo ser não reativo cineticamente, com respeito a cicloadição, devido o decaimento do estado singlete ser muito mais rápido que a difusão da cumarina foto-excitada na direção do substrato, pré-requisito para eventual reação de cicloadição (65) - velocidade de difusão na temperatura ambiente $\approx 10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (65) Por outro lado, 5,7DMC/Et possui um tempo de vida da fluorescência longo (6,2 ns) (63) e uma alta intensidade total de emissão, onde a conversão interna e o cruzamento intersistemas têm velocidades muito pequenas. (63) Daí porque a 5,7 DMC/Et fotoreage com bases pirimidinas via estado excitado singlete. (63)

Para a cumarina mostrou-se que o cruzamento intersistemas é provavelmente mais rápido que a conversão interna, por isso emitiu forte fosforescência. O triplete da cumarina em etanol tem tempo de vida longo (0,45 s) (57), daí ela ter mostrado alta reatividade para

cicloadição (fotodimerização).⁽⁵⁶⁾ Já o 5,7DMC fotodimeriza-se via estado excitado singlete.⁽⁶³⁾

A restrição cinética imposta ao curto tempo de vida do estado excitado, pode ser superada se for aumentada a velocidade da reação com o aumento da concentração do substrato.⁽⁶³⁾

O efeito da proximidade dos estados de menores energias singlete $^1(\pi\pi^*)$ e $^1(n\pi^*)$, cuja posição relativa do estado $^1(n\pi^*)$ é desconhecida, porém talvez esteja disposto um pouco acima do estado $^1(\pi\pi^*)$ de menor energia,⁽⁵⁵⁾ foi provavelmente o responsável pelo tempo de vida curto da fluorescência da cumarina e talvez do grupo (B) de derivados estudados anteriormente. Os substituintes metoxi, hidroxí e etoxi do grupo A de derivados da cumarina, talvez desloquem os estados excitados $n\pi^*$ singlete e triplete com respeito as suas posições relativas na cumarina para maiores energias, resultando em um grande distanciamento entre os estados excitados ($\pi\pi^*$ e $n\pi^*$) associado ao efeito da ponte de hidrogênio mais forte, que as pontes da cumarina, no estado fundamental com etanol. Como consequência esses últimos compostos parecem ter o estado $S_1(\pi\pi^*)$ com tempo de vida maior (por exemplo o já citado anteriormente para a 5,7DMC/Et); e uma fluorescência com maior caráter ($\pi\pi^*$), o que pode favorecer a cicloadição $^1(\pi\pi^*)$ via ($C_3=C_4$) da pirona, dessas cumarinas em relação ao grupo B e cumarina. Pode-se conjecturar também que as cumarinas que aumentam a energia relativa $^1(n\pi^*)$ talvez possam aumentar a fotocicloadição via estado singlete.

Grupos retiradores de elétrons tendem a aproximar os estados $^1(n\pi^*)$ - $^1(\pi\pi^*)$, daí nesses compostos a reatividade do estado excitado singlete S_1 poder ser menor que a do estado T_1 , pois

geralmente há um aumento da velocidade do cruzamento intersistemas,⁽⁶³⁾ e maior tempo de vida da fosforescência como no caso da cumarina/etanol, conforme observou-se nas cumarinas do grupo B.

No caso específico da 5,7DMC/Et, segundo Song⁽⁶³⁾ a fotoreatividade dessa molécula foi atribuída à forte transferência de carga grupos substituintes para a ligação ($C_3=C_4$) da pirona.

Quanto a fotocicloadição 5,7DMC ao DNA (monoaduto), aparentemente essa cumarina foi a única que reuniu as necessidades estéricas para intercalação devido sua analogia estrutural à 5-metoxifurocumarina que efetivamente intercala-se ao DNA.⁽⁶³⁾

Em suma, segundo Song^(55,57,63) a fotocicloadição de cumarinas inclusive a 5,7DMC é via estados excitados ($\pi\pi^*$) singlete ou triplete, localizados na dupla $C_3=C_4$ do anel da pirona nas cumarinas - ver figura IV.7.

A física e a química moderna, têm no laser de corante, uma ferramenta de trabalho de larga utilização, na abertura de novos campos de conhecimentos. Quando há disponibilidade natural de matéria prima, do componente principal do laser de corante (meios ativos), a produção desses corantes deve ser estimulada, para o desenvolvimento de uma Tecnologia Nacional nessa área.

A 7HC/Et é um meio ativo conhecido para lasers de corante,⁽¹¹¹⁾ devido as suas propriedades de luminescência; intensa fluorescência e a desprezível velocidade dos mecanismos de desativação não reativa, como a conversão interna e o cruzamento intersistemas, além da grande solubilidade da 7HC, na concentração em que essa solução é utilizada como laser de corante. Em vista disso, é possível que as cumarinas componentes do grupo (A), possam ser

utilizadas como meio ativo de lasers de corantes, ou ã partir de las se possa fabricar novos lasers de corantes, ou mesmo com as cumarinas do grupo (B), desde que um apurado estudo de inclusão de novos substituintes em outras posições da molécula seja feito com objetivo de obter resultados semelhantes aos conseguidos com a 7HC/Et, em termos do comportamento fotofísico.

Para se fazer esse tipo de estudo, visando desenvolvimento de uma Tecnologia Nacional nessa área (lasers de corante), ã partir de um produto natural da Amazônia (cumarina), extraída em abundância do cumaru,⁽⁵²⁾ deve-se considerar o que vem a ser um laser de corante ideal e a partir desse modelo, deve-se estabelecer, através de estudos espectroscópicos de luminescência das cumarinas, quais os substituintes e suas posições na cumarina, qual o solvente, qual a temperatura ideal para construção do meio ativo do laser de corante.

Segundo Drexhage,⁽¹¹¹⁾ o corante ideal para o meio ativo do laser de corante, é aquele que apresenta as seguintes propriedades: 1) deve ter uma forte absorção, o momento de transição grande e a força do oscilador da ordem de uma unidade; o processo inverso é o responsável pela emissão espontânea (fluorescência) e a emissão estimulada (laser). 2) A desativação não radiativa via conversão interna e cruzamento intersistemas, além da absorção triplete-triplete, processos esses que competem com a emissão da fluorescência, devem ser desprezíveis, e o rendimento quântico da fluorescência deve ter o valor mais alto possível. 3) O estado S_1 do corante, deve ter desprezível absorção no comprimento de onda da fonte de bombeamento e da emissão do laser. 4) O espectro de absorção do corante deve corresponder ã

distribuição espectral da fonte de bombeamento. 5) Como a lâmpa da flash - uma fonte comum como bomba - emite luz da região do ultravioleta, somente os corantes com moderada ou forte absorção nessa região podem obter total vantagem da bomba de luz. Se a bomba é um laser com emissão monocromática, o corante deve ter uma forte absorção nesse comprimento de onda. 6) Para se alcançar uma larga faixa de sintonia, os corantes precisam ter uma incomum larga banda de fluorescência, às vezes essa banda é obtida por uma mistura de corantes.⁽⁴⁸⁾ 7) O corante deve ser altamente solúvel em água e ainda manter suas propriedades de laser, isto é, não deve formar dímeros nas concentrações em que há emissão de laser.

Essas são as características aproximadas do grupo (A), principalmente e talvez a partir deles, se poderia desenvolver uma tecnologia nacional para obtenção de novos meios ativos de lasers de corante, ou corantes que emitam com tempo de vida longo e estender suas utilizações para o desenvolvimento de uma tecnologia de vídeos em geral, considerando que estamos na era da informática e devido a política Nacional de reserva de mercado nessa área, pode-se dar razoável contribuição ao desenvolvimento de uma tecnologia nacional nessa área, através da construção de corantes para vídeos.

O objetivo desse trabalho não foi o estudo de reatividade química e em materiais biológicos das cumarinas e nem estudos de determinação ou construção de lasers de corante a partir de cumarinas. Os comentários sobre os dois assuntos supracitados, têm como objetivo tentar esclarecer prováveis utilizações dos estudos aqui feitos com essas moléculas.

CAPÍTULO V

O MÉTODO SEMI EMPÍRICO HAM/3V.1) Introdução:

O método HAM/3 (Hydrogenic-Atoms in Molecules, versão 3), tem como energia total, a expressão da energia Hartree-Fock transformada, de modo a incorporar-lhe as energias de correlação, essa última desaparece e não há necessidade de inclusão nos cálculos de grande número de interações de configuração (CI) (112-114). O tempo de cálculo é pequeno e os resultados são satisfatórios para obtenção de potenciais de ionização, energias de excitação e afinidades eletrônicas.

O método foi parametrizado a partir de resultados do espectro fotoeletrônico de oitenta moléculas, utilizando as constantes de blindagem dos elétrons nos átomos de H-Ne⁽¹¹²⁾. Foi observado⁽¹¹²⁻¹¹⁴⁾ que essas constantes dão boa concordância com o experimental, tanto para os átomos como para as moléculas, nos estados fundamental e ionizado.

As teorias dos métodos semi empíricos usados na química, devido a problemas com manuseio das energias de correlação, em geral mostram bons resultados para cálculos de apenas uma propriedade da molécula, como por exemplo; o SPINDO calcula as energias de ionização de hidrocarbonetos, CNDO/S calcula as energias de excitação e o MINDO e MNDO os calores de formação.

Por outro lado, o método HAM/3 devido a sua nova forma de parametrização, na qual o importante é se obter precisas e-

nergias e não melhoradas funções de onda, mostrou resultados satisfatórios não somente para uma propriedade das moléculas, mas para todas as propriedades supracitadas. O HAM/3 calcula as seguintes propriedades das moléculas: energias de ionização, afinidades eletrônicas, energias de excitação e CI entre configurações excitadas. Dã resultados aproximados para as seguintes propriedades: energias ESCA (energias de ionização 1s), calor de formação, momento dipolar e intensidades dos processos de excitação. O sistema manuseia os seguintes átomos: H, C, N, O, F. Tem capacidade para executar cálculos para um máximo de 60 átomos e 122 orbitais,⁽¹¹²⁻¹¹⁴⁾ podendo ser expandido, conforme o tamanho da molécula, sem limite até a capacidade máxima do computador.

V.2) A Energia HAM

A energia total do método HAM foi:

$$E_{TOTAL}^{HAM} = E^{HF} + E^{CORR} \quad (V.1)$$

$$E_{TOTAL}^{HAM} = E_{(A,B)}^{atomo} + E_{(A-B)}^{ligação} + E_{(R_A,R_B)}^{repulsão} \quad (V.2)$$

Como já foi citado, o objetivo do método HAM em relação a expressão de energia total Hartree-Fock, foi dar-lhe uma forma, onde fosse possível incorporar-lhe a expressão de energia de correlação. A expressão para energia total de uma molécula no HAM/3, foi:⁽¹¹³⁾

$$E_{\text{TOTAL}}^{\text{HAM}} = -\frac{1}{2} \sum_A \sum_{\mu}^A N_{\mu} \zeta_{\mu}^2 \quad (\text{\AA}tomo) \quad (V.3)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \cdot \frac{1}{2} (\zeta_{\mu}^2 + \zeta_{\nu}^2) (f_{\mu\nu} - 1) \quad (\text{ligação qu\AAmica}) \quad (V.4)$$

$$+ \sum_{A>B} Q_A Q_B \gamma_{AB} \quad (\text{repuls\AAo}) \quad (V.5)$$

Para se resolver a equa\c{c}\~ao de energia do \AAtomo HAM (V.3), deve-se considerar que o m\~etodo HAM/3 foi baseado no estudo dos \AAtomos que comp\~oem uma mol\~ecula. Os \AAtomos foram tratados de acordo com a id\~eia introduzida por Slater em 1930. Ele calculou a energia total do \AAtomo, atrav\~es da carga nuclear efetiva para cada um de seus el\~etrons, com o uso de certas constantes de blindagem. A energia E_{μ} de um el\~etron no μ -in\~esimo orbital at\~omico em um \AAtomo A, foi: ⁽¹¹²⁾

$$E_{\mu} = -\zeta_{\mu}^2 \quad (V.6)$$

onde ζ_{μ} significou o expoente do orbital ⁽¹¹²⁾

$$\zeta_{\mu} = (Z_A - S_{\mu})/n_{\mu} \quad (V.7)$$

Z_A foi a carga nuclear, S_{μ} a blindagem e n_{μ} o n\~umero qu\AAntico principal. A energia total de um \AAtomo calculada por Slater utilizando as constantes de blindagem dava bons resultados, mas poucos esfor\c{c}os foram feitos para melhorar as constantes e a solu\c{c}\~ao usada na teoria HAM para o problema, foi denominar as cons

tantes de blindagem como funções da natureza do átomo. A seguinte função foi utilizada: (112)

$$\tau_{\nu\mu} = a_{\nu\mu} - (b_{\nu\mu} + c_{\nu\mu} \cdot Z_A) / \zeta_{\mu} \quad (V.8)$$

onde a, b e c eram constantes, ζ_{μ} foi o expoente do orbital do elétron blindado, e $\tau_{\nu\mu}$ a eficiência da blindagem.

A constante de blindagem foi dada por:

$$S_{\mu} = (N_{\mu} - 1) \sigma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} N_{\nu} \tau_{\nu\mu} \quad (V.9)$$

significando que a blindagem foi dependente do número de elétrons de blindagem e sua eficiência de blindagem, foi o número de elétrons no μ -ésimo orbital atômico.

Na parametrização do HAM/3, os parâmetros a, b e c, foram determinados da espectroscopia atômica para 311 configurações de H para Ne. A energia total do átomo HAM/3 comparada com energia experimental dos átomos, mostrou que o método HAM/3 calculou com um erro de 0,16 eV ($1\text{eV} = 8066 \text{ cm}^{-1}$).

O expoente do orbital do átomo HAM/3 foi resolvido através da equação (V.8) incluída na equação (V.9) e após as devidas operações, o resultado foi substituído em (V.7). Obteve-se: (113)

$$\zeta_{\mu} = \frac{1}{n_{\mu}} \cdot \left\{ Z - A_{\mu} + \frac{n_{\mu}}{(Z - A_{\mu})} \cdot B_{\mu} \right\} \quad (V.10)$$

A expressão dentro da chave foi a carga efetiva, onde A_{μ}, B_{μ} são determinados por $a_{\nu\mu}$ e $b_{\nu\mu}$ da equação (V.8) e N_{ν} da equação (V.9).

A equação (V.10), ao ser introduzida na equação (V.1) resolve a expressão de energia do átomo HAM/3 com excelentes resultados, conforme já supracitado.

O sucesso obtido para os átomos, estimulou a utilização dessa teoria nas moléculas, para se obter a teoria molecular foi preciso considerar a energia total da molécula, as constantes de blindagem foram usadas e os mesmos parâmetros a, b, c foram usados nas moléculas, por esse caminho a maior parte de energia total da molécula pode ser determinada, porém parâmetros moleculares foram necessários utilizar.

A equação (V.4) representou a ligação química na expressão de E_{TOTAL}^{HAM} , onde $(P_{\mu\nu} S_{\mu\nu})$ foram a carga eletrônica e a integral de sobreposição, $(f_{\mu\nu}$ um fator semi empírico que depende da escolha de $S_{\mu\nu}$), tem relação com valores experimentais da espectroscopia fotoeletrônica (PES), durante a parametrização do método.

Até aqui foram vistas as $E_{\text{átomo}}$, $E_{\text{ligação}}$, na blindagem foi considerado somente a repulsão entre elétrons no mesmo átomo. Agora será incluída a interação eletrostática entre as cargas líquidas dos átomos Q_A e Q_B , ver equação (V.5), representada por γ_{AB} e calculada de acordo com a expressão de Ohno-Klopman e parâmetros cuidadosamente escolhidos: (115)

$$\tau_{AB} = [r_{AB}^2 + 0,25 (1/\tau_{AA} + 1/\tau_{BB})^2]^{-1/2} \quad (V.11)$$

onde τ_{AB} é a integral de repulsão de dois centros. Essa expressão preenche as condições de ligação entre átomos, ela é uma aproximação das integrais de repulsão Coulombicas de um centro,

quando a distância entre os dois centros A e B aproximam-se de zero γ_{AB} tem o valor da equação (V.12), por outro lado, quando a separação aumenta seu valor aproxima-se de $1/R_{AB}$ - equação (V.13). Isto é: (116)

$$\gamma_{AB} \rightarrow 1/2 (F_A^0 + F_B^0) \text{ quando } R_{AB} \rightarrow 0 \quad (\text{V.12})$$

$$\gamma_{AB} \rightarrow \frac{e^2}{R_{AB}} \text{ quando } R_{AB} \rightarrow \infty \quad (\text{V.13})$$

No HAM/3, γ_{AB} foi a integral de repulsão de dois centros e (F^0) a integral de repulsão Coulombica. Usando a expressão (V.11) tem-se: (116)

$$\gamma_{AB} = -14,399 [R_{AB}^2 + (\rho_A + \rho_B)^2]^{-1/2} \quad (\text{V.14})$$

$$\text{onde } \rho_A = -7,1995/F_A^0 ; \rho_B = -7,1995/F_B^0 \quad (\text{V.15})$$

Essas funções obedecem as condições de ligação.

Até agora foi discutido a energia Hartree-Fock transformada para dar a energia total HAM. Para resolver a equação de Schrödinger com cálculo variacional, varia-se a função de onda total, até que a energia total seja um mínimo. A variação da função de onda total, foi feita com a variação dos coeficientes $C_{\mu i}$ nos orbitais moleculares $\psi_i - \psi_i^{OM} = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu}$ - os mantendo ortogonais. Os orbitais atômicos ϕ_{μ} não variaram. Considerando que a energia total HAM foi função de $P_{\mu\nu}$ - elementos da matriz de densidade e $P_{\mu\nu}$ é função de $C_{\mu i}$ ($P_{\mu\nu} = \sum_i g_i C_{\mu i} C_{\nu i}$) - N_{ν} , achou-se razoável por derivação, considerar E como uma função de $P_{\mu\nu}$.

Foi obtido: (112)

$$\sum_{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial P_{\mu\nu}} - \epsilon_i S_{\mu\nu} \right) \cdot C_{\nu i} = 0 \quad (V.16)$$

foi introduzido o elemento de matriz de Fock, $F_{\mu\nu}$, na equação (V.16) chegou-se: (112)

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\nu\mu}) \cdot C_{\nu i} = 0 \quad (V.17)$$

que foram chamadas equações de Roothaan.

Da energia total E_{TOTAL}^{HAM} , os elementos de matriz Fock foram obtidos quando $F_{\mu\nu} = \frac{\partial E}{\partial P_{\mu\nu}}$ onde $P_{\mu\nu}$ foi o elemento de matriz de densidade.

Os cálculos SCF (método do campo auto consistente); com a matriz de Fock; do HAM/3 procedeu como usualmente ocorre, em primeiro lugar adicionou-se a energia total HAM, o número total efetivo de elétrons no orbital ϕ_{μ} e construiu-se a matriz de Fock e esta é diagonalizada, (112) para átomos e moléculas - equações (V.18) e (V.19). As sobreposições da equação de Roothaan (V.17) não foram desprezadas. (113)

Os elementos de matriz Fock no HAM/3 ficam:

$$F_{\mu\mu} = \frac{\partial E_{TOTAL}^{HAM}}{\partial P_{\mu\mu}}$$

$$F_{\mu\mu} \approx -\zeta_{\mu}^2 + \sum_{\nu}^A \sigma_{\mu\nu} (2/n_{\nu}) \zeta_{\nu} T_{\nu} - \sum_B Q_{BYAB} \quad (V.18)$$

$$F_{\mu A \nu B} \approx 1/2 S_{\mu A \nu B} [F_{\mu A \mu A} + F_{\nu B \nu B} - (\zeta_{\mu A}^2 + \zeta_{\nu B}^2)(f_{\mu A \nu B} - 1)] \quad (V.19)$$

O cálculo SCF do método HAM/3 foi feito através das várias interações: Primeiro obtêm-se ϵ_i através da equação secular depois é fornecido $C_{\mu i}$ das equações de Roothaan (V.17), através da seguinte sequência: (112,113)

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{l}
 \rightarrow \\
 \downarrow \\
 \rightarrow
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 1) \\
 \\
 \text{ou } 3) \\
 \\
 4)
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \left[\begin{array}{l}
 P_{\mu\nu} = \sum_i q_i C_{\mu i} C_{\nu i} \\
 N_{\mu}, S_{\mu}, \zeta_{\mu} \\
 F_{\mu\nu} = \frac{\partial E_{\text{TOTAL}}^{\text{HAM}}}{\partial P_{\mu\nu}}
 \end{array} \right. \\
 \\
 \downarrow \\
 \Sigma_{\nu} (F_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} \epsilon_i) \cdot C_{\nu i} = 0 \\
 \\
 \downarrow \\
 \epsilon_i, E_{\text{TOTAL}}^{\text{HAM}} \\
 \\
 \downarrow \\
 \text{FIM}
 \end{array}
 \end{array}$$

Isto é, em (1) o método sugere valores aproximados dos coeficientes $C_{\mu i}$'s e calcula $F_{\mu\nu}$, daí passa-se para (2) onde se calcula as equações de Roothaan, (3) testar convergência, (4) quando as soluções aproximadas das energias dos orbitais satisfazem a $E_{\text{TOTAL}}^{\text{HAM}}$; ou o ciclo continua até os resultados convergirem.

Como a energia total dos átomos foi calculada em boa concordância com o experimental, esperou-se que a energia total da molécula seguisse o mesmo caminho. Significa que esperou-se que os parâmetros a, b, c nas constantes de blindagem, determinassem as energias, por um caminho livre dos erros devido aos elétrons de correlação.

A diferença do método HAM/3 para os outros métodos é que no cálculo SCF além da energia total E_{TOTAL}^{HAM} , e a energia do orbital ϵ_j , o HAM/3 fornece o melhor valor de ζ_μ , o expoente do orbital.

Para se obter no método HAM/3, os parâmetros para construção de moléculas partindo dos átomos H, C, N, O e F, foram usadas simultaneamente 562 energias de orbitais ocupados (energias de ionização do espectro fotoeletrônico) em 80 moléculas e 38 energias de orbitais desocupados, (oriundas de excitação, estudada principalmente por espectroscopia eletrônica) em 34 moléculas e finalmente 17 energias de orbitais desocupados (provenientes das afinidades eletrônicas, estudadas principalmente por transmissão eletrônica) em 13 moléculas. O cálculo do calor de formação para 143 moléculas deu um erro médio de 45 kcal/mol.

A precisão do cálculo HAM/3 para determinação das energias de ionização, excitação e afinidades eletrônica, está relacionada com a quantidade de parâmetros experimentais usados na parametrização do método, logo conforme o supra citado, o cálculo das energias de ionização é melhor que o da energia de excitação, que é melhor que afinidade eletrônica.

V.3) Os Estados de Transição HAM/3

Se não há erros nos cálculos das energias totais da molécula por causa das energias de correlação, as energias de ionização de uma molécula devem ser calculadas não pelo uso do teorema Koopman, porém pelo tratamento da reorganização, isto pode ser feito pelo método ΔE_{SCF} , mas o mesmo resultado foi mais

convenientemente obtido pelo método do estado de transição. (119)

Se um estado de transição foi estudado tal que meio elétron foi removido do orbital i , o autovalor (${}^t\epsilon_i$) dá diretamente a energia de ionização. As energias de ionização e excitação foram deduzidas da teoria de Hartree-Fock-Roothaan. (113) Denominou-se os orbitais ocupados por i e os desocupados por a , a expressão usada pelo método HAM/3 para o potencial de ionização foi obtida a partir da equação de Roothaan e pelas expressões a baixo: (113)

$$\epsilon_i = \epsilon_i^{\text{HF}} + 1/2(ii/ii) = \epsilon_i^{\text{HF}} + 1/2J_{ii} \quad (\text{V.20})$$

$$PI_i = -\epsilon_i^{\text{HF}} = -\epsilon_i + 1/2J_{ii} \quad (\text{V.21})$$

com a aplicação da teoria do estado de transição, o segundo termo da equação (V.21) desaparece e obtêm-se: (113)

$$PI_i = -{}^t\epsilon_i \quad (\text{V.22})$$

O erro do cálculo para muitas moléculas foi cerca de 0,3 eV.

Como a idéia de Slater significa que a blindagem é causada somente por outros elétrons, nenhuma auto-repulsão foi introduzida nem nas expressões atômicas, nem nas moleculares. Os orbitais desocupados obtidos do cálculo são verdadeiramente orbitais "excitados" e não "virtuais". Uma energia de excitação pode ser obtida diretamente do cálculo da diferença de energias entre os orbitais ocupados e desocupados. (119)

O HAM/3 usou como energia de excitação uma forma aproximada da energia de excitação ΔE para singlete (+) e triplete (-) da teoria de Roothaan⁽¹¹³⁾

$$\Delta \epsilon \approx \epsilon_a - \epsilon_i \pm K_{ia} \quad (\text{V.23})$$

A excitação significa que um elétron movimentou-se de um orbital ocupado ψ_i , para um desocupado ψ_a . No HAM os orbitais desocupados e ocupados são completamente similares, daí os processos de excitação e ionização percorrerem o mesmo caminho.

As funções de onda singlete e triplete são:^(112,117)

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(1) \psi_a(2) + \psi_i(2) \psi_a(1)] \quad (\text{V.24})$$

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(1) \psi_a(2) - \psi_i(2) \psi_a(1)] \quad (\text{V.25})$$

respectivamente simétricas e antissimétricas, por troca de dois elétrons (1) e (2) elas podem ser multiplicadas com funções spin antissimétrica e simétrica. Elas são por isso chamadas singlete e triplete. A função produto foi antissimétrica como requer o princípio de Pauli.

A integral de troca K_{ia} foi calculada pela teoria PPP (ZDO).⁽¹¹⁷⁾

$$K_{ia} = \sum_{\mu\lambda} C_{\mu i} C_{\mu a} C_{\lambda i} C_{\lambda a} \cdot \gamma_{AB} \quad (\text{V.27})$$

e o γ_{AB} exatamente como foi utilizado no MINDO.⁽¹¹⁷⁾

No modelo HAM os orbitais ocupados e desocupados são ma

nuseáveis pelo mesmo caminho, com relação a repulsões e auto repulsões. As energias de correlação-par são parte dessas repulsões. Logo as energias de correlação estão incluídas para ϵ_a e ϵ_i , então os erros de energia de correlação não são esperados nos cálculos de energia de excitação do modelo HAM.

Nos cálculos Hartree-Fock, por outro lado, as energias de correlação no estado excitado, representam um sério problema, especialmente para transições singlete-singlete do tipo $\pi\pi^*$, onde os resultados dos cálculos sempre diferem do experimental na ordem de vários eV.

O novo método semi empírico HAM/3, foi feito para ser utilizado por químicos, com a vantagem de que com um muito rápido cálculo, devido a necessidade de pouco CI e poucas interações para atingir auto-convergência, se obtêm informações sobre várias propriedades da molécula com boa precisão. Esse método foi desenvolvido com objetivo de fornecer resultados de energias de orbitais, próximas as energias obtidas por experimento, daí sua parametrização ter sido feita a partir de medidas experimentais.

V.4) O Cálculo das Energias de Excitação Singlete

Com o objetivo de se testar a precisão - a proximidade de suas energias com as energias experimentais - do método HAM/3, foram feitos cálculos com moléculas de conhecidas energias de excitação, como: formaldeido, crotonaldeido s-trans, benzaldeido, acetona, acetaldeido e ácido acético. As estruturas dessas moléculas foram obtidas da literatura⁽¹²⁰⁾ e os resultados es-

tão na tabela V.1. As energias estão em elétronvolt (eV) devido os resultados do cálculo terem saído nessa unidade. Essa unidade está sendo usada largamente nos estudos de excitação, ionização, etc. O cálculo demonstrou grande precisão para as energias $^1(n\pi^*)$ desses compostos carbonílicos e apenas razoável precisão para as energias $^1(\pi\pi^*)$. O tempo de cálculo foi em média para cada molécula, dois minutos.

TABELA V.1.

Energias de Excitação HAM/3 Comparadas com Energias Experimentais em Meio Apolar ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$)

Moléculas	Transições, Energia, eV $^1(\pi\pi^*)$ [Exp]	Força do Oscilador	Transições, Energia, eV $^1(n\pi^*)$ [Exp]	Força do Oscilador
Acetaldeido, CI=2	4,385[7,424] ⁽¹²¹⁾	0,04490	4,238[4,275] ⁽¹²¹⁾	0,04222
Crotonaldeido, CI=2	5,592[5,960] ⁽¹²²⁾	0,98869	3,765[3,723] ⁽¹²²⁾	0,00008
Benzaldeido, CI=2	4,693[5,123] ⁽¹²³⁾	0,24374	3,728[3,779] ⁽¹²³⁾	0,00001
Acetona, CI=2	8,914[7,999] ⁽¹²¹⁾	0,53026	4,502[4,444] ⁽¹²¹⁾	0,00001
Formaldeido, CI=5	9,921[7,948] ⁽¹²¹⁾	0,55765	4,334[4,203] ⁽¹²¹⁾	0,00001
Ac.Acético, CI=2	8,617[7,725] ⁽¹²¹⁾	0,69163	6,316[6,120] ⁽¹²¹⁾	0,00080

Erro médio absoluto $^1(\pi\pi^*)=1,285 \text{ eV}$; erro médio absoluto $^1(n\pi^*)=0,081 \text{ eV}$;
CI= interação de configuração.

Pode-se dizer que o método HAM/3 fornece boas energias de excitação $^1(n\pi^*)$ para compostos carbonílicos.

V.5) A Posição Relativa dos Estados Excitados do Benzaldeido

Para a determinação da posição relativa dos estados excitados singlete e triplete do benzaldeido com o método HAM/3, utilizou-se a estrutura do benzaldeido-simetria C_s semelhante a da cumarina - obtida da literatura⁽¹²⁴⁾, é uma molécula planar e foi orientada de modo a ficar contida no plano XY.

A primeira etapa do cálculo foi estabelecer qual o número ideal de interação de configuração (CI), para que a distribuição dos estados excitados fosse realísticas em relação às observações experimentais. Olmsted e El-Sayed⁽²³⁾ estudaram o benzaldeido em metilciclohexano a 4,2 K, através de espectros de emissão e determinaram que os estados de menor energia singlete e triplete foram ($n\pi^*$)- a emissão da fluorescência foi fraquíssima e a da fosforescência foi forte - confirmado por determinação do tempo de vida da fosforescência.

Goodman⁽¹²⁵⁾ através de análises de alta resolução das emissões do benzaldeido obteve os mesmos resultados de El-Sayed.

Em vista disso, testamos vários cálculos CI para o benzaldeido, o número limite de cálculos CI foi o número correspondente ao número total de orbitais na molécula, no caso, trinta e oito.

Na figura (V.1) tem-se um gráfico, onde relacionou-se as energias de excitação singlete e triplete do benzaldeido e o número de interações de configurações. A distribuição que melhor retratou as observações experimentais supracitadas foi o cálculo com CI seis. Isto é; o cálculo do benzaldeido com CI=seis, forneceu as energias de excitação cuja posição relativa dos es-

tados, mostrou como estado de menor energia singlete $^1(n\pi^*)$ e o de menor energia triplete o $^3(n\pi^*)$, com efeito da proximidade conforme o experimental⁽²³⁾.

O cálculo de energia de excitação para o benzaldeído, foi feito com CI seis. Os resultados foram comparados com outros cálculos de energia de excitação e com os resultados expe-

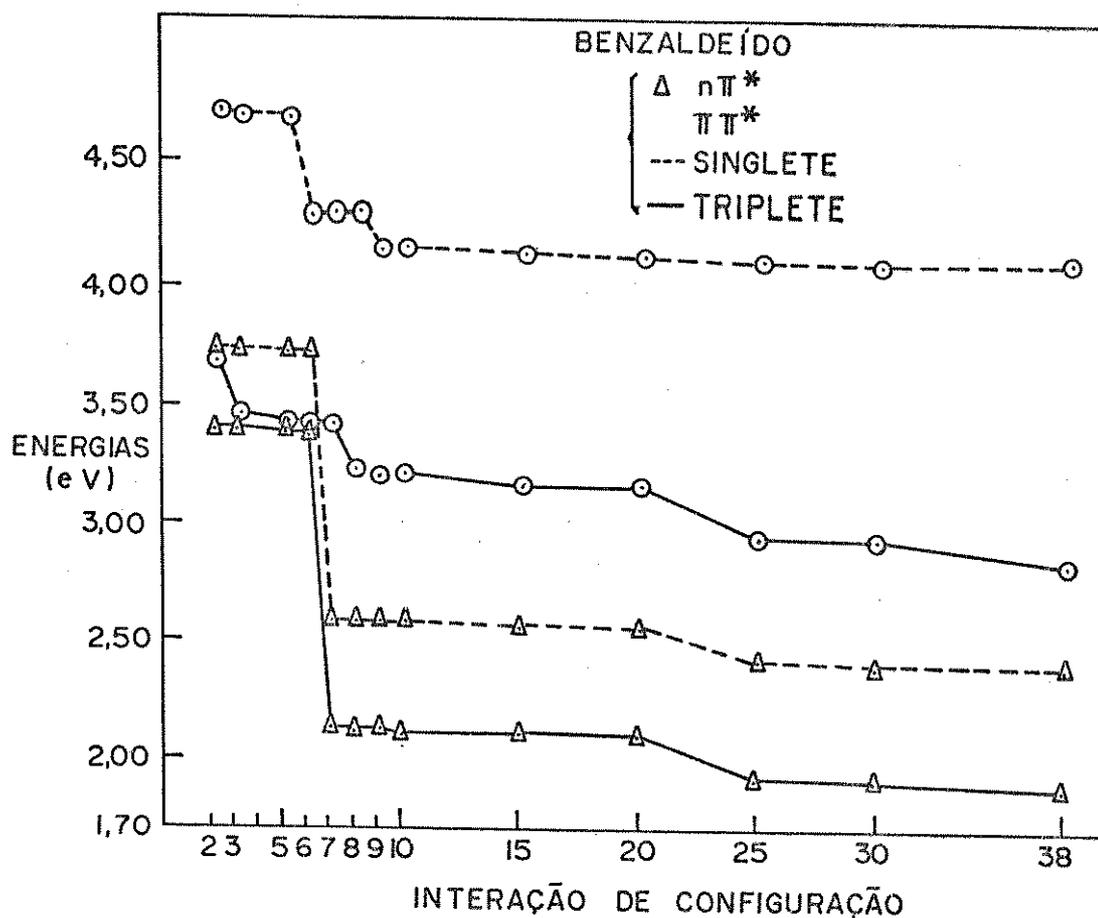


FIGURA V.1. Relação entre energias de excitação singlete e triplete do benzaldeído e o número de interações de configurações.

rimentais. Na Tabela V.2, têm-se uma comparação das energias de ionização HAM/3 com as energias de outros cálculos e com as determinações experimentais. Apesar de não se conhecer a energia de ionização do orbital n experimentalmente, a comparação HAM/

3 com experimental e outros cálculos, indicam que a distribuição relativa das energias de ionização HAM/3 são boas, além da contribuição sobre a provável posição do orbital. Em vista disso é muito provável que os cálculos HAM/3 para as energias de excitação também serão bons.

Sempre que houver informações de energias de ionização experimental é recomendável se comparar com as energias HAM/3 para verificar a coerência dos cálculos.

TABELA V.2

Potenciais de Ionização, eV ($1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19}\text{J}$) do Benzaldeído

Orbitais	Experimental ⁽¹²⁶⁾ Pot.Ion.Vertical	HAM/3	CNDO/2 ⁽¹²⁶⁾	INDO ⁽¹²⁶⁾
n	-	9,144	10,3	9,7
π	9,59	9,937	10,5	10,2
π	9,81	10,038	11,3	10,9
π	-	12,125	14,9	14,8
σ	-	12,597	-	-

Erro médio absoluto do cálculo HAM/3 em relação ao experimental foi 0,28 eV

Na Tabela V.3 estão as energias de excitação HAM/3 comparadas com experimental obtido de solução com metilciclohexano a 4,2K.⁽¹²⁷⁾ Conforme o erro médio absoluto para as energias HAM/3 singlete e triplete, a distribuição relativa dos estados excitados foi muito boa. Para uma melhor visão dessa comparação mostrou-se na Figura V.2, a distribuição relativa dos estados excitados, a fotofísica proposta a partir de resultados experimen-

tais, os cálculos feitos com HAM/3 e outros métodos. Por comparação entre os cálculos e o experimental ficou demonstrado que os cálculos com o método HAM/3 produziram melhores resultados que os dos outros métodos, além de fazê-lo em apenas dois minutos de tempo de computação, dando nesse único cálculo informações sobre energia de ionização e excitação. Significa que possivelmente o método HAM/3 é útil para o estudo da fotofísica de compostos carbonílicos aromáticos com simetria C_s , considerando

TABELA V.3

Energias de Excitação do Benzaldeido, eV ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$)

Transições	Experimental ⁽¹²⁷⁾ (f)	HAM/3 com		INDO/S		CNDO/S CI=20
		CI = seis	f_{HAM}	com/CI	f_{INDO}	
$1_{n\pi^*}$	3,326 ⁽¹²⁸⁾	3,552	0,00003	3,340	0,001	3,060
$1_{\pi\pi^*}$	4,269 ⁽¹²⁸⁾	4,310	0,04574	4,428	0,031	4,635
$1_{\pi\pi^*}$	5,033	4,746	0,31314	5,199	0,450	5,626
$1_{n\pi^*}$	-	4,779	0,00001	-	-	-
$1_{\pi\pi^*}$	-	6,669	0,79804	5,957	0,161	-
$1_{\pi\pi^*}$	-	6,933	1,24899	7,054	0,849	-
$3_{n\pi^*}$	3,108 ⁽¹²⁸⁾	3,237	-	3,487	-	2,943
$3_{\pi\pi^*}$	3,223 ⁽¹²⁸⁾	3,434	-	3,746	-	3,737
$3_{\pi\pi^*}$	-	3,732	-	-	-	-
$3_{\pi\pi^*}$	-	4,523	-	-	-	-

Erro médio absoluto das energias singlete HAM/3 em relação ao experimental

$$\left\{ \begin{array}{l} n\pi^* = 0,226 \text{ eV} \\ \pi\pi^* = 0,164 \text{ eV} \end{array} \right. \text{ e o erro médio tripleto} = \left\{ \begin{array}{l} n\pi^* = 0,129 \text{ eV} \\ \pi\pi^* = 0,211 \text{ eV} \end{array} \right.$$

f = força do oscilador

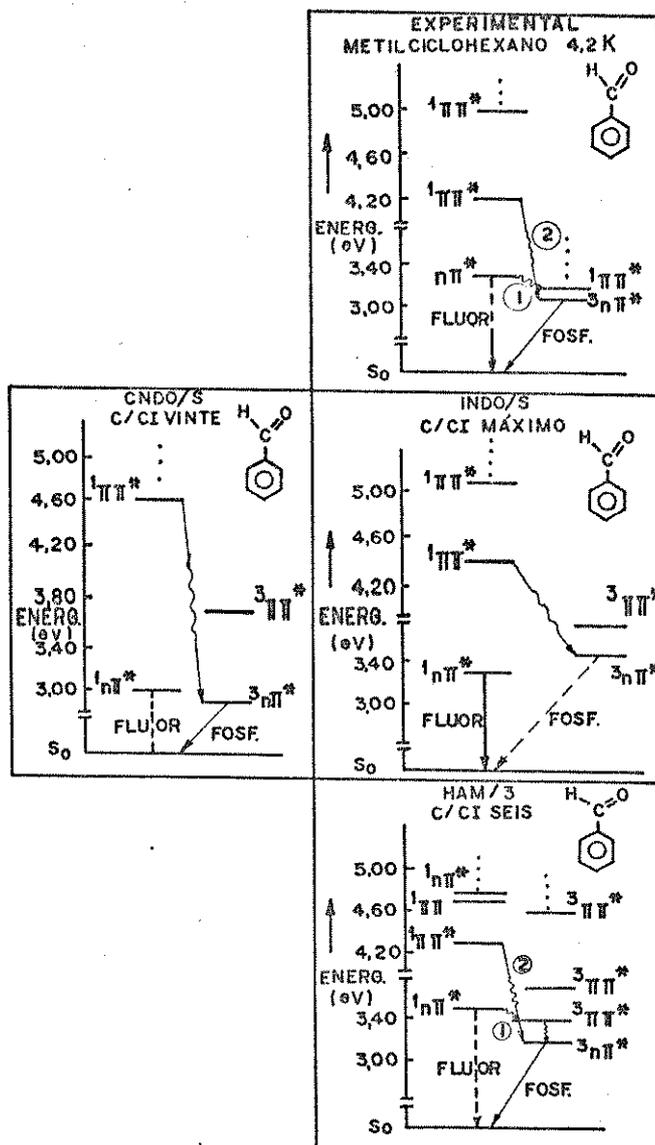
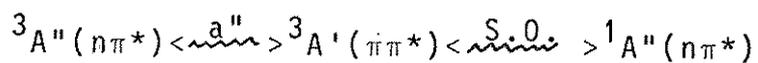


Figura V.2. Sequência e espaçamento relativos dos estados excitados do benzaldeído. (A) Experimental, solução em metilciclohexano a 4,2 K⁽¹²⁷⁾; (B) Ref. (129); (C) Ref. (130); (D) Método HAM/3

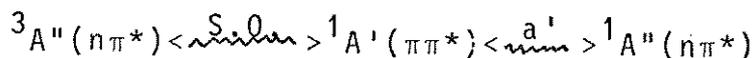
a valiosa informação da posição relativa dos estados ($n\pi^*$) singlete e triplete com reduzida margem de erro.

El-Sayed⁽²³⁾ através de estudo de alta resolução da emissão do benzaldeído, constatou que essa molécula no estado excitado era planar ou aproximadamente planar, grande parte da fos

fosforescência foi proveniente do direto acoplamento spin-orbital: ${}^3A''(n\pi^*) \xrightarrow{S.O.} {}^1A'(\pi\pi^*)$. Menos de 7% da intensidade da emissão total resultou de uma perturbação tipo spin-orbital-vibrônica. Os mecanismos sugeridos para essa etapa foram:



ou



Foi concluído que o primeiro mecanismo foi o mais importante que o segundo.

V.6) O Efeito dos Para-Substituintes do Benzaldeído na Posição Relativa dos Estados Excitados

Cheng e Hirota⁽³⁷⁾ constataram que ΔE_T (diferença de energia entre os estados triplete de menor energia) aumentou quando substituintes são adicionados na posição para do benzaldeído e acetofenona na seguinte ordem: $H-F > CH_3 > OCH_3$. Conforme aumenta a força de doação de elétrons do substituinte, gradualmente a contribuição ($\pi\pi^*$) na fosforescência cresce em relação a contribuição ($n\pi^*$).

Souto e Lin⁽²⁴⁾ observaram que a emissão da fosforescência a 4,2 K da acetofenona através de espectroscopia de emissão de alta resolução, muda de caráter ${}^3(n\pi^*)$ para ($\pi\pi^*$), quando o para-substituinte era um grupo doador de elétrons como o grupo (OCH_3).

Em face ao exposto, foram feitos cálculos com o método

HAM/3 para determinação através das energias de excitação, da distribuição relativa dos estados excitados singlete e triplete, com o objetivo de prever a fotofísica da molécula e testar a sensibilidade do método com respeito ao efeito do substituinte.

Foram feitos cálculos com o para-fluorbenzaldeído (PFB) inicialmente para otimização da geometria da molécula usando o método MNDO⁽¹³¹⁾, devido sua estrutura ainda não ter sido determinada. A estrutura otimizada do (PFB) fornecida por esse cálculo, foi orientada no plano XY e usada como dado de entrada para a execução do cálculo HAM/3 de energias de excitação. Devido não haver resultados experimentais para comparação não foram mostradas as energias de ionização. Na tabela V.4 encontram-se as energias de excitação do (PFB) HAM/3, em confronto com resultados experimentais em meio apolar e outros cálculos.

Na figura V.3 tem-se para melhor comparação entre cálculos e experimental, a posição relativa dos estados excitados do (PFB) e sua provável fotofísica.

O cálculo HAM/3 calculou os estados excitados de menor energia $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$ triplete degenerado, ou seja, ou houve realmente uma modificação na posição relativa dessas energias - em relação ao benzaldeído um pouco longe do observado experimentalmente - ou a degenerescência pode ser um colapso do método HAM/3 devido a problema de parametrização. O método HAM/3 calcula ($\pm K_{ia}$) integral de troca pela teoria PPP(ZDO), com γ_{AB} exatamente como foi dado no MINDO⁽¹¹⁷⁾. O γ_{AB} foi o responsável pelo péssimo cálculo de ΔH_f para compostos fluorados, da saga MINDO até a terceira versão, o método MNDO foi criado por Dewar, para resolver o problema das moléculas fluoradas.⁽¹³¹⁾

TABELA V.4

Energias de Excitação do P-Fluorobenzaldeído

(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J)

Transições	Experimental ⁽¹³²⁾	HAM/3 com CI=seis	fHAM/3	CNDO/S com CI=vinte ⁽¹²⁹⁾ e correção*	f CNDO
$1n\pi^*$	3,381	3,644	0,00002	3,180	-
$1\pi\pi^*$	4,414	4,387	0,02484	4,566	0,0006
$1\pi\pi^*$	-	4,614	0,38822	5,425	0,197
$1n\pi^*$	-	4,675	0,00001	-	-
$1\pi\pi^*$	-	6,385	0,747	-	-
$3n\pi^*$	3,164	3,338	-	2,963	-
$3\pi\pi^*$	-	3,338	-	2,934	-
$3\pi\pi^*$	-	3,933	-	3,737	-
$3\pi\pi^*$	-	4,543	-	-	-

Erro médio absoluto HAM/3 singlete ($n\pi^*$) = 0,263 eV; ($\pi\pi^*$) = 0,027 eV e
 triplete ($n\pi^*$) = 0,174 eV

(*) Nas energias $n\pi^*$ com reordenamento

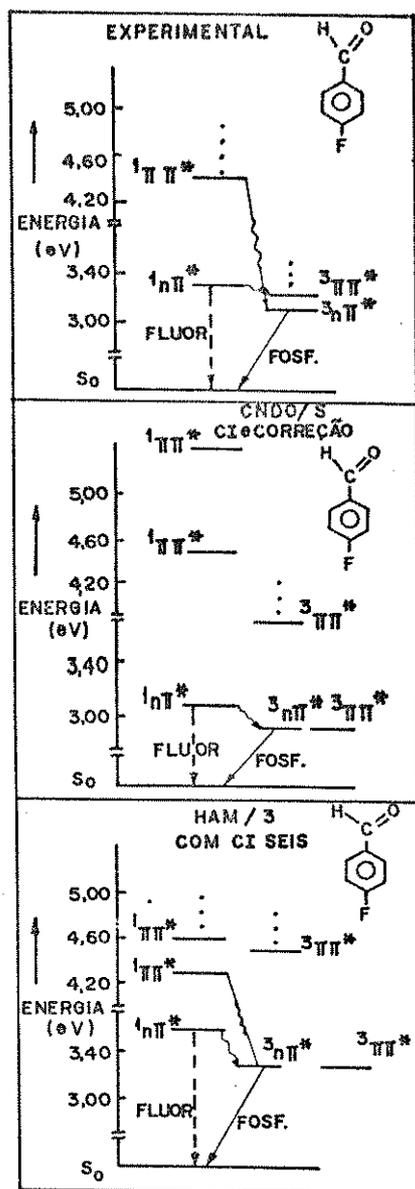


Figura V.3. Sequência e espaçamento relativos dos estados excitados do pa rafluorobenzaldeído : (A) Experimental; (B) Ref. (129); (C) HAM/3.

Por outro lado, o colapso do método CNDO/S foi justificado por problemas de parametrização, pois no cálculo das energias de excitação singlete e triplete ($n\pi^*$) - ver figura V.3 - tem sua $\pm K_{ia} = 0$, daí esses estados saírem degenerados e precisarem de correção. (129)

Na tabela V.5 tem-se o cálculo HAM/3 de energia de exci

tação do parametilbenzaldeído (PMB), comparado com os resultados experimentais em meio apolar. A estrutura do PMB foi obtida

TABELA V.5

Energias de Excitação do P-metilbenzaldeído (eV)
(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J)

Transições	Experimental ⁽¹³²⁾	HAM/3 com CI=seis	f_{HAM}
$^1 n\pi^*$	3,371	3,732	0,00002
$^1 \pi\pi^*$	4,301	4,333	0,04233
$^1 \pi\pi^*$	-	4,634	0,32738
$^1 n\pi^*$	-	4,931	0,00003
$^1 \pi\pi^*$	-	6,663	1,03633
$^1 \pi\pi^*$	-	6,834	1,02527
$^3 \pi\pi^*$	3,036 ⁽³⁷⁾	3,397	-
$^3 n\pi^*$	3,160 ⁽³⁷⁾	3,420	-
$^3 \pi\pi^*$	-	3,743	-
$^3 \pi\pi^*$	-	4,379	-
$^3 \pi\pi^*$	-	4,925	-
$^3 \pi\pi^*$	-	5,118	-

Erro médio absoluto singlete: $n\pi^* = 0,360$ eV; $\pi\pi^* = 0,032$ eV. Triplete: $n\pi^* = 0,36$ eV; $\pi\pi^* = 0,26$ eV

por otimização com o método MNDO. Os dados de entrada para o cálculo HAM/3 tiveram o PMB orientado no plano XY.

Segundo Cheng e Hirota⁽³⁷⁾ esperou-se que o estado excitado triplete de menor energia tivesse maior contribuição ($\pi\pi^*$).

Na figura V.4 tem-se para melhor comparação do cálculo HAM/3 e o experimental, a posição relativa dos estados excitados do (PMB).

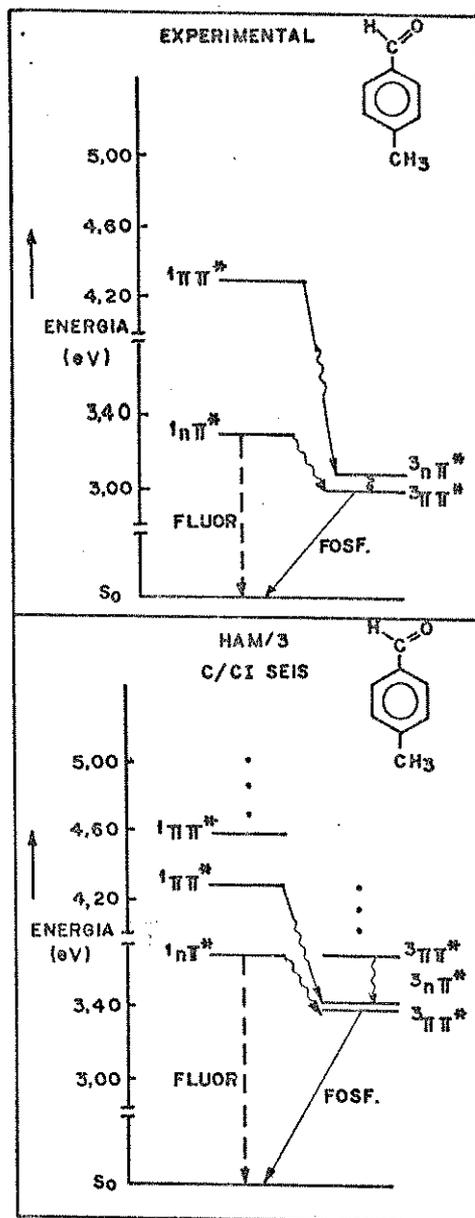


Figura V.4. Sequência e espaçamento relativos dos estados excitados do parametilbenzaldeido: (A) Ref. (37) e (132); (B) HAM/3.

Os resultados HAM/3 são muito semelhantes aos resultados experimentais, por exemplo; os erros médio das energias de ex

citação foi pequeno - ver tabela V.5 - o $\Delta E_{S_1-T_1}$ observado⁽³⁷⁾ foi 0,210 eV e o calculado foi 0,211 eV.

Goodman⁽¹³³⁾ observou que o estado $^3(\pi\pi^*)$ do PMB, deveria estar separado do estado $^3(n\pi^*)$, ambos de menores energia, por poucos eV. O estudo foi feito em metilciclohexano a 4,2 K, mostrou evidências de distorção do estado de menor energia $^3(\pi\pi^*)$ tipo pseudo-Jahn-Teller, devido a forte interação vibrônica entre $^3(n\pi^*)$ e $^3(\pi\pi^*)$. O que foi mostrado pelo cálculo HAM/3 na figura V.4.

A molécula parametoxibenzaldeído (PMOB) foi estudada pelo método HAM/3, porém não foram encontradas informações experimentais sobre a posição relativa dos estados excitados, apenas que $\Delta E_T(T_1-T_2)$ deve ser maior que nos três casos aqui revelados, conforme observações de Hirota⁽³⁷⁾, Souto e Lin.⁽²⁴⁾ Isto é; a emissão da fosforescência deve ser $^3(\pi\pi^*)$ mais puro.

O cálculo HAM/3 foi feito mediante prévia otimização do (PMOB) com MNDO, a molécula foi orientada no plano XY para os cálculos HAM/3. Na tabela V.6 estão as energias de excitação calculadas. Na figura V.5 a posição relativa dos estados excitados do (PMOB) e seus possíveis mecanismos de desativação.

Lim e outros⁽¹³⁴⁾ sugeriram que o acoplamento spin-orbital direto seria o mecanismo mais importante para a emissão da fosforescência, como aconteceu com outros derivados do benzaldeído.

Os mecanismos de desativação da molécula propostos na figura V.5, não tem respaldo experimental a não ser o citado - LIM⁽¹³⁴⁾ - anteriormente, tratam-se de conjecturas.

Um resumo do efeito dos p-substituintes no benzaldeído

pode ser visto na figura V.6 através das posições relativas dos estados de menor energia triplete ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$).

TABELA V.6

Energias de Excitação do parametoxibenzaldeído, eV
(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J)

Transições	HAM/3 com CI=seis	f_{HAM}
$^1(n\pi^*)$	3,753	0,00019
$^1(\pi\pi^*)$	4,352	0,03270
$^1(\pi\pi^*)$	4,640	0,88941
$^1(n\pi^*)$	4,804	0,00051
$^1(\sigma\pi^*)$	5,703	0,01605
$^1(\pi\pi^*)$	6,250	0,69502
$^3(\pi\pi^*)$	3,102	
$^3(n\pi^*)$	3,438	
$^3(\pi\pi^*)$	3,913	
$^3(\pi\pi^*)$	4,619	
$^3(n\pi^*)$	4,800	
$^3(\sigma\pi^*)$	5,519	

Pode-se dizer com os resultados aqui apresentados, que o método HAM/3 é uma boa ferramenta auxiliar, na elucidação da fotosílica de compostos carbonílicos aromáticos com simetria C_s , desde que se adote para sua utilização, a mesma sistemática adotada aqui para os cálculos dos benzaldeídos. A estrutura da molécula que deve ser usada nos cálculos é a do cristal, caso não

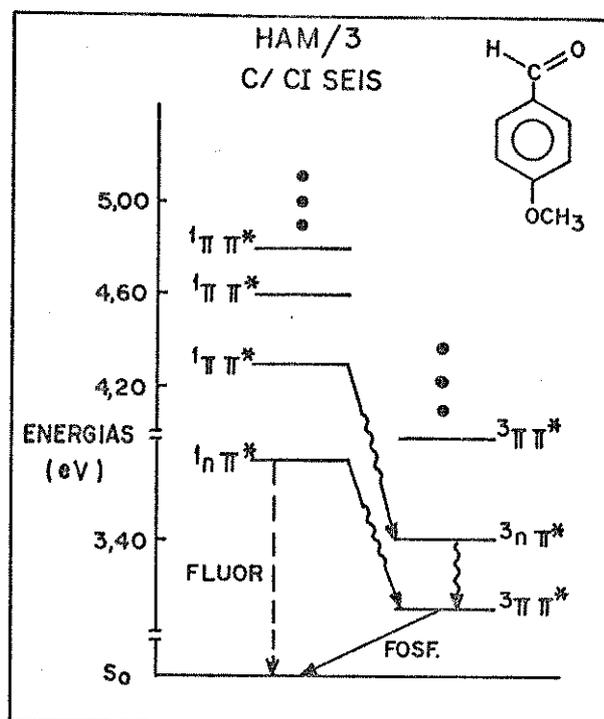


Figura V.5. Sequência e espaçamento relativos dos estados excitados do parametoxibenzaldeído obtidos por cálculo HAM/3.

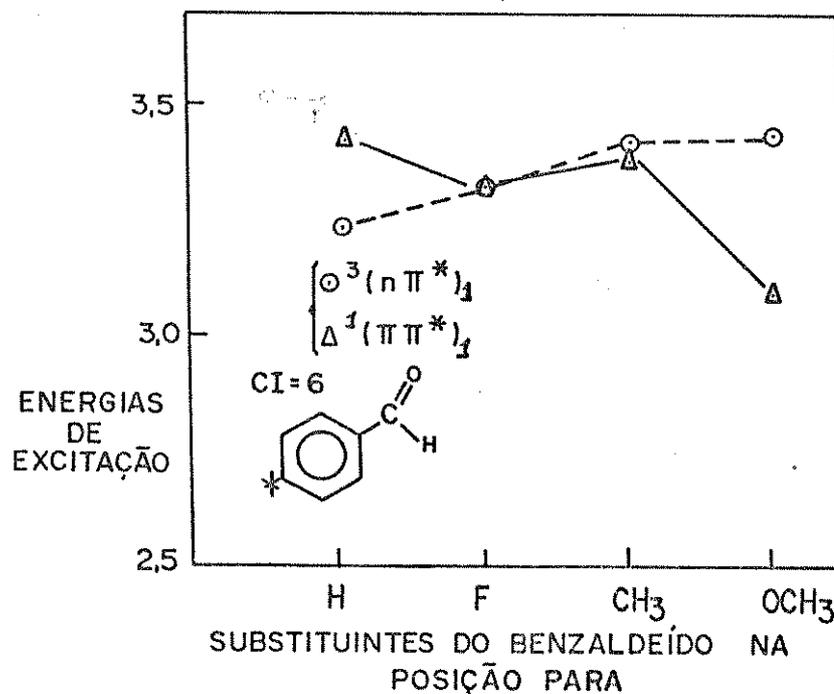


Figura V.6. Resumo do efeito dos parasubstituintes no benzaldeído estudado através de cálculos HAM/3 para energias de excitação.

exista essa determinação na literatura, é que se deve recorrer a outros meios para sua obtenção. A escolha do número de interações de configuração é também importante.

A prioridade na utilização do HAM/3 não é a determinação do estado de menor energia singlete ou triplete mas a distribuição relativa dos estados excitados singlete e triplete fornecida pelo cálculo das energias de excitação, que são de grande importância para elucidação da fotofísica dos compostos carbonílicos aromáticos planares.

V.7) A Acetofenona e o Efeito dos Para-Substituintes

A mesma sistemática usada para os benzaldeídos com respeito aos cálculos HAM/3, foi utilizada para as acetofenonas. Na figura V.7, encontra-se o gráfico para determinação do número de interações de configuração para o cálculo das energias de excitação da acetofenona, que foi oito, isso se deve ao fato que com essas CI, se ter uma distribuição relativa que mais se coaduna com as informações experimentais disponíveis.⁽¹²⁷⁾ A estrutura da acetofenona utilizada para o cálculo HAM/3 foi obtida por difração de raio X de seu cristal⁽¹³⁵⁾, a molécula era planar e foi orientada no plano XY, sua simetria foi C_s .⁽¹²⁷⁾

As energias de ionização estão na tabela V.6, foram comparadas com experimental e com outro cálculo, além da informação da posição relativa do orbital (n), os orbitais π estão em boa concordância com o experimental.

As energias de excitação mostradas na tabela V.8, mostraram muito boa precisão. A distribuição relativa dos estados em confronto com outros cálculos e experimental foi mostrado na

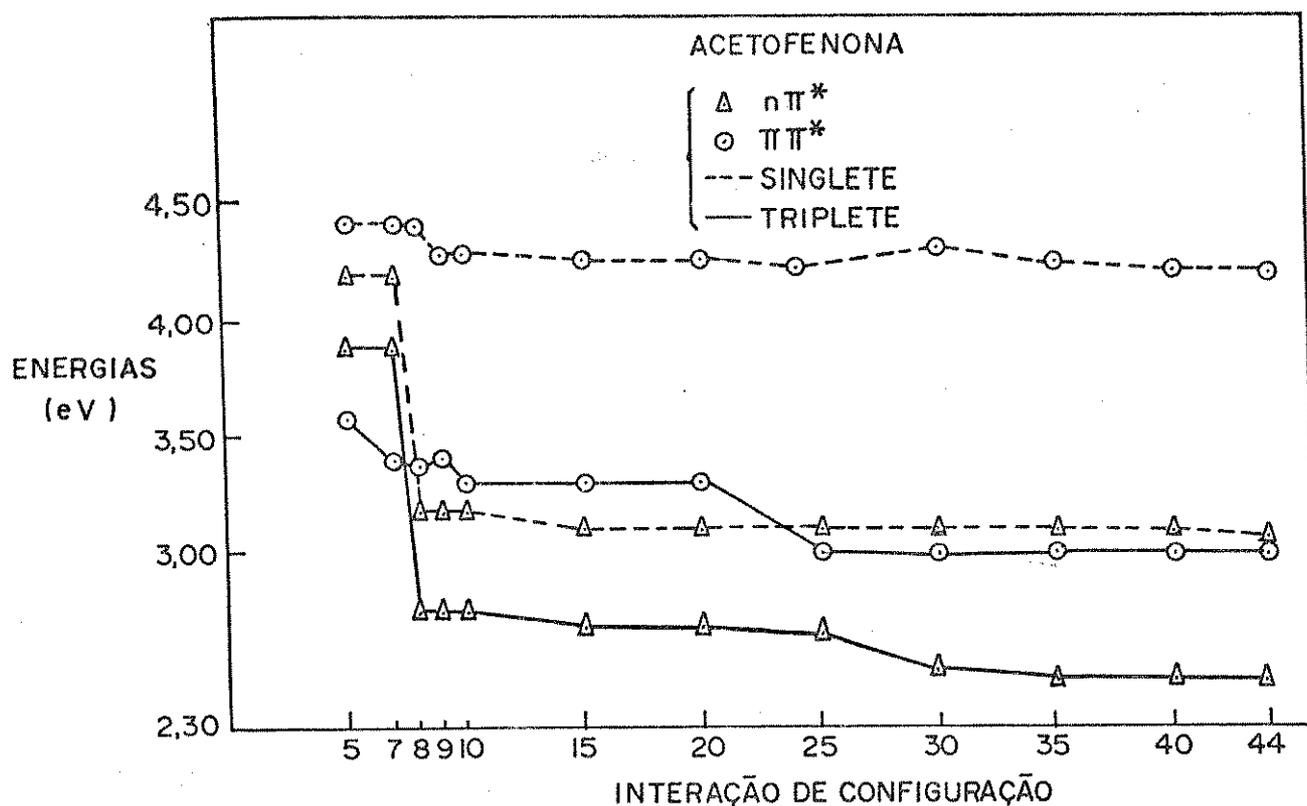


Figura V.7. Relação entre energias de excitação singlete e triplete da acetofenona e o número de interações de configuração.

TABELA V.7

Potenciais de Ionização, eV Acetofenona ($1\text{eV}=1,602\times 10^{-19}\text{J}$)

Orbitais	Experimental ⁽¹³⁶⁾	HAM/3	Método PPP ⁽¹²⁸⁾
n	-	9,647	-
π	9,54	9,949	9,41
π	9,8	10,003	9,69
π	12,0	12,063	11,95
σ	-	12,669	-
π	-	12,800	12,53

Erro médio absoluto cálculo HAM/3 = 0,23 eV

figura V.8.

A acetofenona não foi fluorescente, a sua fotofísica ; proposta por observações experimentais, utilizando espectroscopia de emissão de alta resolução; foi mostrada na figura V.8 e os mecanismos de desativação da acetofenona são muito semelhantes ao do benzaldeido. O método HAM/3 forneceu boa distribuição relativa dos estados excitados da acetofenona apenas a diferença de energia T_1-T_2 foi maior que a esperada.

TABELA V.8

Energias de Excitação, eV, Acetofenona ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$)

Transições	Experimental	HAM/3 com CI = oito(f)		Método PPP ^(a) com CI=nove (f) ⁽¹³⁷⁾	
$^1_{n\pi^*}$	3,471 ⁽¹²⁷⁾	3,137	0,00011	-	
$^1_{\pi\pi^*}$	4,45 ⁽¹³⁷⁾	4,432	0,04178	4,43	(0,0124)
$^1_{\pi\pi^*}$	5,20 ⁽¹³⁷⁾	4,782	0,29835	5,24	(0,389)
$^1_{n\pi^*}$		5,335	0,00338	-	
$^1_{\pi\pi^*}$		6,542	0,50289	6,14	(0,391)
				6,33	(0,696)
$^3_{n\pi^*}$	3,130 ⁽¹²⁷⁾	2,753		-	
$^3_{\pi\pi^*}$	3,216 ⁽¹²⁷⁾	3,384		2,59	
$^3_{\pi\pi^*}$		3,913		3,50	
$^3_{\pi\pi^*}$		4,566		3,56	
$^3_{\pi\pi^*}$		5,103		3,89	

Erro médio absoluto singlete: $^1(n\pi^*) = 0,334 \text{ eV}$; $^1(\pi\pi^*) = 0,018 \text{ eV}$. Triplete: $^3(n\pi^*) = 0,377 \text{ eV}$; $^3(\pi\pi^*) = 0,168 \text{ eV}$

(f) = força do oscilador

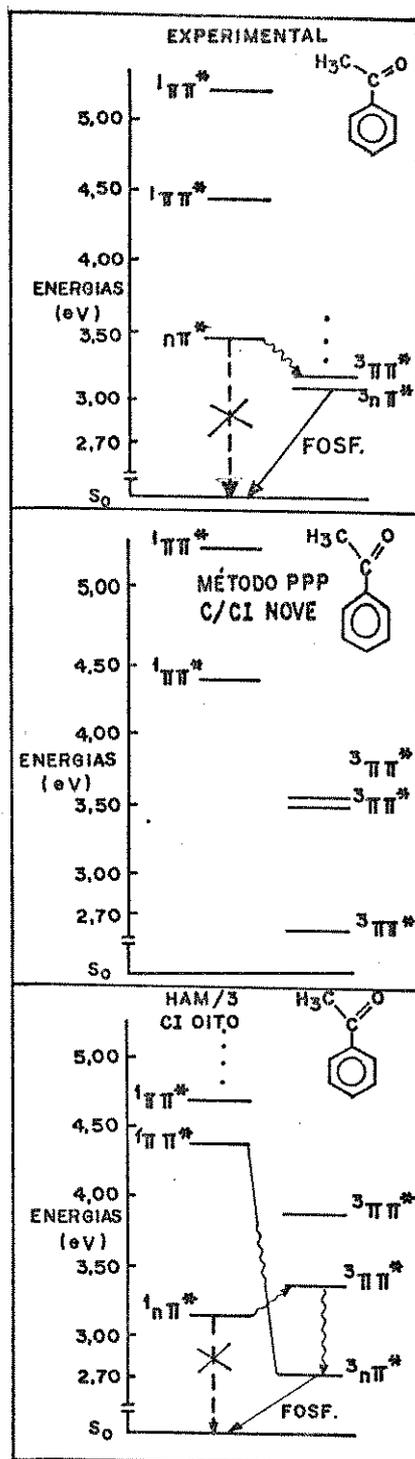


Figura V.8. Sequência e espaçamento relativos dos estados excitados da acetofenona obtidos por cálculo HAM/3, e os mecanismos de desativação da molécula.

Na tabela V.9 tem-se as energias de excitação do parafluoroacetofenona (PFA) sua estrutura foi otimizada por cálculo com o método MND01⁽¹³¹⁾, infelizmente não há informação na literatura de experimentos com essa molécula. As energias de ionização não foram mostradas devido não haver informações experimentais. Na figura V.9 está a distribuição relativa dos estados excitados do (PFA), observa-se que nos estados triplete a diferença T_1-T_2 aumentou. Segundo Hirota⁽³⁷⁾ deveria haver uma aproximação entre T_1-T_2 , um pouco maior que a observada na acetofenona ou um comportamento semelhante ao da acetofenona.

TABELA V.9

Energias de Excitação do parafluoroacetofenona, eV

(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J)

Transições	HAM/3 com CI=oito	f*
$1_{n\pi^*}$	3,040	0,00002
$1_{\pi\pi^*}$	4,514	0,05906
$1_{\pi\pi^*}$	4,644	0,35583
$1_{n\pi^*}$	5,055	0,00005
$1_{\pi\pi^*}$	6,328	0,49711
$3_{n\pi^*}$	2,619	
$3_{\pi\pi^*}$	3,249	
$3_{\pi\pi^*}$	4,121	
$3_{\pi\pi^*}$	4,588	
$3_{\pi\pi^*}$	4,682	

* força do oscilador

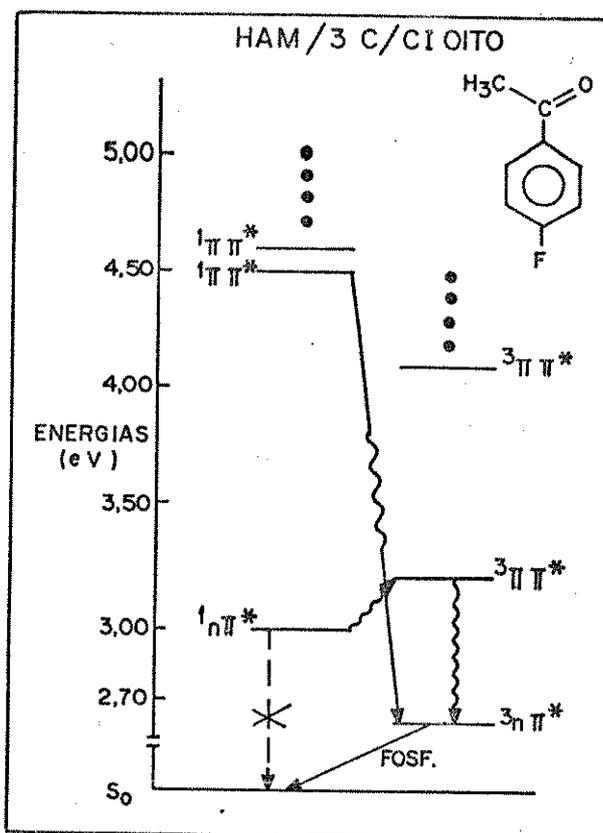


Figura V.9. Sequência e espaçamento relativo dos estados excitados da parafluoroacetofenona obtido por cálculos HAM/3. E os prováveis mecanismos de desativação da molécula

A explicação que se pode dar para o colapso do cálculo HAM/3, das energias de excitação para essa molécula, pode ser decorrente da parametrização do método HAM/3. Como foi citado anteriormente usou-se para o cálculo do $(\pm K_{ia})$ o γ_{AB} do MINDO, que tem problemas com moléculas fluoradas. (131)

Na tabela V.10 tem-se os cálculos de energia de excitação da parametilacetofenona (PMA), sua estrutura orientada no plano XY foi fornecida ao método HAM/3, após otimização com o método MND01. (131) Não foram encontradas informações experimen-

tais sobre energias de excitação e mecanismos de desativação des

TABELA V.10

Energias de Excitação da Parametilacetofenona, eV

(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J)

Transições	HAM/3 com CI=oitto	f*
$1_{n\pi^*}$	3,129	0,00004
$1_{\pi\pi^*}$	4,444	0,02975
$1_{\pi\pi^*}$	4,691	0,35180
$1_{n\pi^*}$	5,303	0,00031
$1_{\pi\pi^*}$	6,594	0,47492
$3_{n\pi^*}$	2,707	
$3_{\pi\pi^*}$	3,324	
$3_{\pi\pi^*}$	3,927	
$3_{\pi\pi^*}$	4,540	
$3_{\pi\pi^*}$	5,025	

* força do oscilador

sa molécula na literatura. Na figura V.10, tem-se a distribuição relativa dos estados excitados fornecida pelo cálculo HAM/3 e os prováveis mecanismos de desativação da (PMA), baseado no que foi observado para acetofenona. Esperava-se, segundo Hirota⁽³⁷⁾, e conforme foi observado para o (PMB), que houvesse uma inversão nas posições relativas de T_1 e T_2 , isto é; o estado de menor energia passasse a ser $3_{(\pi\pi^*)}$. Infelizmente o cálculo não mostrou isso, por motivos desconhecidos.

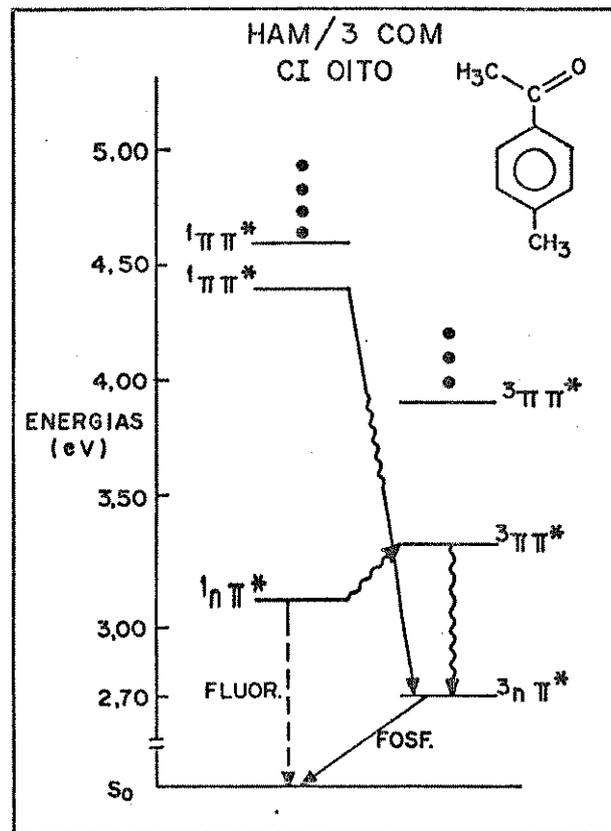


Figura V.10. Sequência e espaçamento relativo dos estados excitados da parametilacetofenona obtida por cálculo HAM/3. E os prováveis mecanismos de desativação da molécula.

Os cálculos para a molécula parametoxiacetofenona (PMOA) foram feitos com sua estrutura otimizada pelo método MND01⁽¹³¹⁾ e orientada no plano XY. As energias de excitação em meio apolar (n-hexano) foram comparadas com as energias calculadas com HAM/3 e outros métodos. O HAM/3 contribuiu fornecendo a posição relativa das energias ($n\pi^*$) singlete e triplete, experimentalmente desconhecidas. A distribuição relativa dos estados excitados dessa molécula estão na figura V.11, e os resultados batem com as observações de Hirota⁽³⁷⁾ e Lin⁽²⁴⁾. Houve uma in-

TABELA V.11

Energias de Excitação do Parametoxiacetofenona, eV

(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J)

Transições	Experimental	HAM/3 com CI = oito	f	PPP com CI=quatro	f
$^1n\pi^*$	-	4,175	0,00116	-	
$^1\pi\pi^*$	-	4,417	0,02188	4,40	0,003
$^1\pi\pi^*$	4,72	4,640	0,36087	5,02	0,463
$^1n\pi^*$	-	5,124	0,00042	-	
$^1n\pi^*$	-	5,154	0,00111	-	
$^1\pi\pi^*$	5,90	6,385	0,73413	6,00	(0,445)
				6,31	(0,612)
$^3\pi\pi^*$		3,531		2,56	
$^3n\pi^*$		3,879		-	
$^3\pi\pi^*$		3,967		3,53	
$^3\pi\pi^*$		4,438		3,59	
$^3\pi\pi^*$		4,711		3,99	

f = força do oscilador

Erro médio absoluto ($\pi\pi^*$) = 0,203 eV

versão na posição relativa de T_1 e T_2 e a fosforescência passou a ser emitida com maior contribuição do caráter $^3(\pi\pi^*)$, conforme o observado. Não foi encontrada informação sobre a fotofísica dessa molécula, os mecanismos propostos na figura V.11, são conjecturas.

Na figura V.12 tem-se um resumo do movimento relativo dos estados $^3(\pi\pi^*)$ e $^3(n\pi^*)$, com relação ao efeito dos para-subst

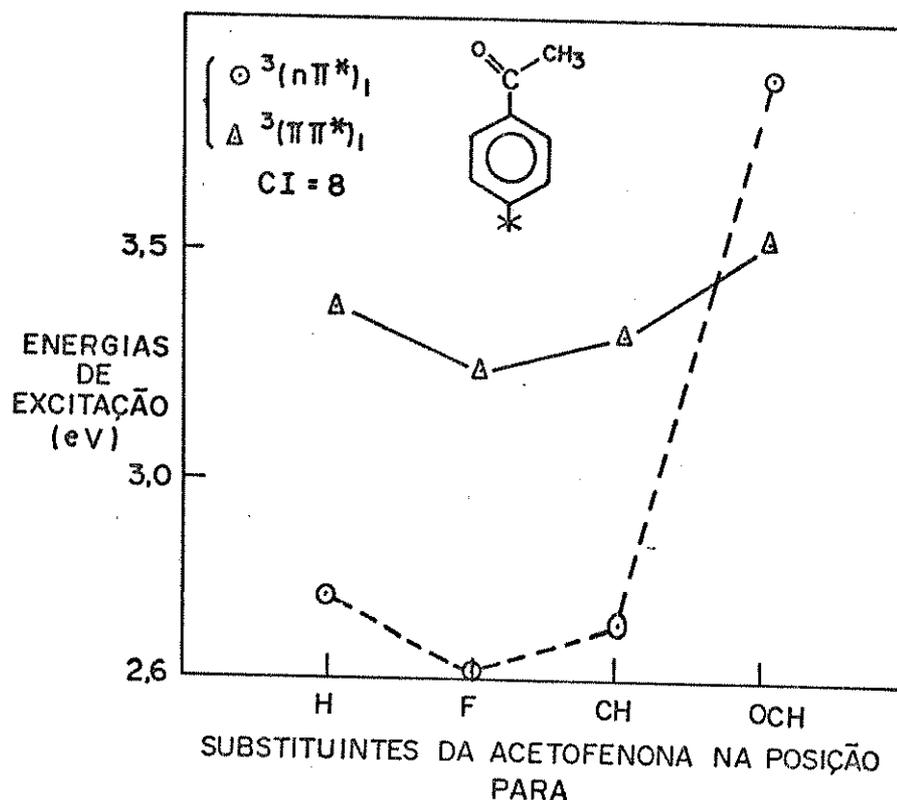


Figura V.12. Resumo do efeito dos para-substituintes na acetofenona estudado através dos cálculos HAM/3 para energias de excitação.

(PMOA) foram bons conforme as observações experimentais, infelizmente para as moléculas (PFA) e (PMA) os resultados não foram os esperados. Mas no geral o método HAM/3 demonstrou que pode ser utilizado como ferramenta auxiliar no estudo da fotofísica de compostos carbonílicos aromáticos planares.

V.8) Otimização de Ponte de Hidrogênio

O último teste feito para o método HAM/3, foi a otimização de pontes de hidrogênio entre compostos carbonílicos e compostos hidroxilados como o etanol, aproveitando o cálculo do calor de formação de moléculas não excitadas, fornecido pelo método

do HAM/3. Esse tipo de estudo foi sempre feito por métodos ab-initio Hartree-Fock,⁽¹⁴⁰⁾ porém como as energias de correlação são desprezadas, esses estudos são limitados. Por isso métodos como o MINDO/3 e o MNDO são melhores.⁽¹³¹⁾ Como o método HAM/3 dá o calor de formação, com menor precisão que o MNDO - ver seção V.1 - as vantagens da utilização do método HAM/3 são que ele está dimensionado para manusear 60 átomos e 122 orbitais, enquanto que o MNDO só trabalha com 35 átomos e 75 orbitais⁽¹³¹⁾ e a rapidez do cálculo para o fornecimento do calor de formação de moléculas não excitadas ou do complexo formado através de pontes de hidrogênio. Por exemplo, o cálculo de calor de formação para o complexo ligado por ponte de hidrogênio formaldeído-água, gastou apenas 14 segundos de tempo de computação. Por outro lado o MNDO para o mesmo cálculo precisou de 20 minutos de cálculos.

O objetivo deste trabalho com respeito a esse tipo de cálculo, foi o de provar que o método HAM/3 seria ou não capaz de fornecer informação qualitativa da distância ideal (O---H) através da variação do calor de formação dos complexos formados por pontes de hidrogênio de moléculas pequenas. Se os resultados fossem razoáveis extenderíamos os cálculos para complexos de interesse. Uma tentativa foi feita para otimização da ponte de hidrogênio entre cumarina e etanol usando o MNDO, o cálculo excedeu a oito horas de computação e o resultado não foi bom.

Os testes HAM/3 foram feitos com sistemas cujos dados experimentais eram disponíveis como: água-água; formaldeído-água; ácido fórmico dímero; metanol dímero; ácido trifluoroacético dímero.

O cálculo água-água (AA) foi feito com a estrutura do dímero proposta ao programa HAM/3 conforme a literatura⁽¹³⁸⁾, a orientação do dímero, uma molécula em relação a outra, que foi submetido ao programa HAM/3, seguiu sugestão da literatura.⁽¹³⁸⁾

Os resultados estão da figura V.13 onde a distância (O---H) ideal foi 1,72 Å e a distância (O₁...:H-O₂) foi 2,69 Å e a energia da ponte de hidrogênio foi (-32,27 kcal/mol). Em relação ao experimental a distância (O₁...H-O₂) foi 2,76 Å⁽¹³⁹⁾ com erro de 0,07 Å. A energia da ponte foi -5,7 kcal/mol.⁽¹³⁹⁾

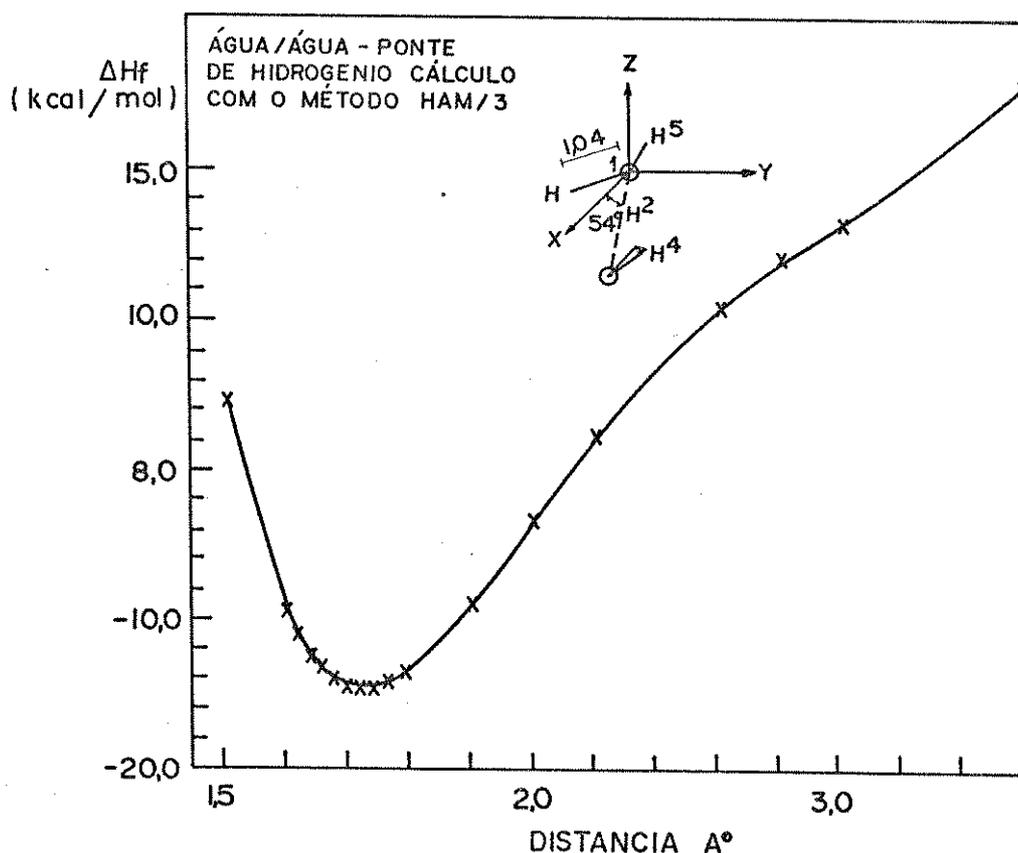


Figura V.13. Relação entre $\Delta H_{\text{formação}}$ (HAM/3) e distância (O---H) da ponte de hidrogênio entre água-água.

Para o complexo formaldeído-água, a estrutura usada foi a sugerida por Morokuma.⁽¹⁴⁰⁾ A distância (O---H) HAM/3 foi 1,72 Å e o calor de formação do complexo foi -136,715 kcal/mol, a energia da ponte foi 35,26 kcal/mol.

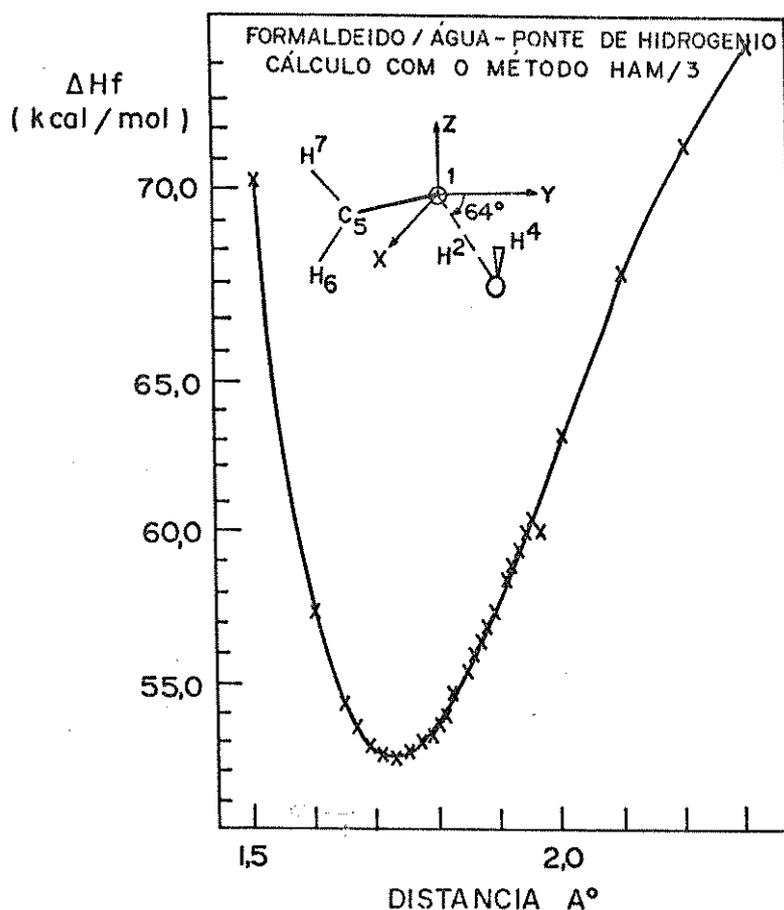


Figura V.14. Relação entre $\Delta H_{\text{formação}}$ (HAM/3) e a variação da distância (O---H) da ponte de hidrogênio entre formaldeído-água.

Os resultados obtidos por Morokuma⁽¹⁴⁰⁾ com cálculo ab-initio, foi distância (O---H) = 1,89 Å, energia da ponte 3,5 kcal/mol. O erro do HAM/3 em relação a distância (O---H) foi 0,17 Å.

Foram feitos cálculos para os dímeros: ácido fórmico,

com estrutura extraída da literatura⁽¹⁴¹⁾; metanol cuja estrutura foi obtida da Ref.(142); ácido trifluoroacético com estrutura obtida da literatura.⁽¹⁴¹⁾

Os resultados estão na tabela V.12, o erro médio da distância (O---H-O) foi da ordem de 0,08 Å, o que pode ser considerado como um resultado satisfatório, aparentemente aprovando o método HAM/3 como capaz de informar qualitativamente a formação

TABELA V.12

Distâncias (O---H-O) Otimizadas pelo Método HAM/3 (Å), a Energia da Ponte de Hidrogênio Obtidas por Cálculo HAM/3 (kcal/mol) e o Calor de Formação HAM/3 (ΔH_f), kcal/mol.

Complexos	(O---H-O)HAM/3	(Exp)	ΔH_f	HAM/3 (Exp)	$E_{p.H.}$	HAM/3 (Exp)
Água-água	2,69	(2,76) ⁽¹³⁹⁾	-204,243	-	-32,27	(5,7) ⁽¹³⁹⁾
Formaldeído-água	2,70	-	-136,715	-	35,26	-
Ácido Fórmico Dim.	2,61	(2,70) ⁽¹⁴³⁾	-227,128(-187,94)	94,60	-	-
Metanol Dim.	2,65	-	-79,790(-108,2)	-22,968	-	-
Ac.trifluoro acético dim.	2,69	(2,76±0,06) ⁽¹⁴³⁾	-411,285	-	-91,410	-

de ponte de hidrogênio através do calor de formação em um rapidíssimo cálculo. O erro médio absoluto do calor de formação HAM/3 em relação ao experimental foi (33,8 kcal/mol), abaixo da previsão de erro do método - ver seção V.1.

Pode-se dizer em resumo, que o novo método semiempírico de orbitais moleculares HAM/3, pode ser utilizado como ferramenta auxiliar no estudo da fotofísica de compostos carbonílicos a-

romáticos planares, devido fornecer boa distribuição relativa dos estados excitados, com informação de boa precisão sobre a posição relativa do estado ($n\pi^*$) singlete e triplete, ao contrário de outros métodos semi empíricos que só fornecem informações sobre o estado excitado de menor energia $\pi\pi^*$ e nenhuma informação confiável sobre o estado excitado $n\pi^*$. O cálculo é muito rápido e num mesmo cálculo é fornecida informação sobre as energias de ionização, excitação, calor de formação e momento dipolar.

Pode ser usado para otimização de ponte de hidrogênio, fornecendo qualitativos resultados sobre o comprimento da ponte e o calor de formação num muito rápido cálculo. Outro fator importante neste método é rapidez de seus cálculos fornecendo muitas informações de uma só vez, tornando-o um método muito econômico.

Para se utilizar o método HAM/3 para cálculos de energias de excitação com segurança, alguns critérios devem ser seguidos: 1) Usar se possível a estrutura cristalográfica da molécula como dado de entrada. 2) Determinar o número de CI ideal para o cálculo. 3) Comparar as energias de ionização com o experimental e corrigi-las em caso de necessidade conforme a literatura (144) e estender a mesma correção as energias de excitação. (144) 4) Fazer um estudo prévio com moléculas cujo experimental de interesse seja conhecido e otimizar o cálculo para a utilização na molécula problema.

CAPÍTULO VI

AS PREVISÕES DO MÉTODO SEMI EMPÍRICO HAM/3
PARA A CUMARINA E DERIVADOS

VI.1) Introdução

O objetivo deste capítulo foi mostrar os cálculos de energias de excitação para a cumarina e derivados, feitos com o método semiempírico HAM/3 simulando o meio apolar (molécula isolada) e o meio polar (complexo ligado por ponte de hidrogênio entre soluto e solvente), usando interação de configuração.

A distribuição relativa dos estados excitados singlete e triplete fornecida pelo cálculo, para as cumarinas proporcionou a possibilidade de se fazer previsões dos prováveis mecanismos de desativação para as cumarinas.

Com a comparação entre os cálculos, considerando e não o efeito do meio, mostrou-se o efeito da ponte de hidrogênio, na distribuição relativa dos estados excitados e as mudanças dos mecanismos de desativação das cumarinas nos dois meios.

Com um cálculo qualitativo do quadrado absoluto do elemento de matriz spin orbital de um centro (acoplamento direto, primeira ordem), conjecturou-se sobre os acoplamentos mais prováveis em meio apolar, para cumarina e derivados, com extrapolações para o meio polar.

Através dos coeficientes de atividades e distribuição de carga HAM/3, se tentou, através de uma grosseira aproximação, mostrar as regiões da cumarina mais sensíveis a ataques de substituintes eletrófilos e nucleófilos, a região mais provável pa

ra emissão ($\pi\pi^*$) de característica localizada da cumarina, e uma breve extensão desse estudo foi feita para 5,7-dimetoxicumarina devido a sua importância biológica.

VI.2) Os Cálculos HAM/3 para 2-Pirona

Como o HAM/3 é um método semi empírico, alguns cuidados foram tomados para sua utilização em cálculos de energias de excitação da cumarina e derivados, apesar de no capítulo V, ter sido demonstrado que o método faz bons cálculos de energia de excitação, para compostos carbonílicos aromáticos de simetria C_s , o submeteremos a novo teste para constatação definitiva da precisão das energias calculadas pelo HAM/3. O ensaio foi feito com a molécula 2-pirona, que é uma parte constituinte da cumarina e também a região mais importante em termos de reatividade e transições eletrônicas daquela molécula. Considerou-se que se o cálculo da 2-pirona fosse bom, provavelmente para a cumarina ele, seria de uma certa forma confiável.

A sistemática de utilização do HAM/3 foi semelhante a mostrada no capítulo V, foram considerados a disponibilidade da estrutura experimental da molécula⁽¹⁴⁶⁾ e os resultados experimentais de energia de excitação para determinação da precisão dos cálculos das energias HAM/3. Os dados de entrada para o HAM/3 foram fornecidos com a molécula orientada no plano xy. O número de interações de configuração utilizado no cálculo de energias de excitação foi dez, devido os valores das energias de excitação experimental, coincidirem melhor com as energias do cálculo. O tempo de computação para o HAM/3 fornecer as energias de ionização e energias de excitação foi de um minuto.

Na tabela VI.1 tem-se os potenciais de ionização experimentais⁽¹⁴⁷⁾ e calculado para 2-pirona, o erro médio absoluto das energias dos orbitais π foi 0,257 eV e da energia do orbital n foi 0,164 eV. Pode-se dizer que o método HAM/3 faz bons cálculos de energia de ionização para moléculas planares como a 2-pirona. Se a distribuição relativa dos orbitais no estado fundamental foi boa, possivelmente as posições relativas dos estados excitados, fornecidas pelas energias de excitação HAM/3 serão realísticas.

Ainda na tabela VI.2 tem-se as energias de excitação HAM/3 da 2-pirona comparada com resultados experimentais, o erro médio absoluto $^1(\pi\pi^*)$ HAM/3, foi de 0,072 eV. Como não foram encontradas informações experimentais, o cálculo HAM/3 contribuiu com a posição relativa do estado $^1(n\pi^*)$ e as energias de excitação triplete.

Os pequenos erros - em relação as medidas experimentais - do método HAM/3, nos cálculos de energias para 2-pirona podem ser uma possível indicação que esses cálculos serão realísticos ou muito próximos da realidade para a cumarina e derivados.

VI.3) As Energias de Excitação HAM/3 para a Cumarina

O cálculo HAM/3 da cumarina em meio apolar (molécula isolada), foi feito com a utilização, como dados de entrada, da estrutura cristalográfica da cumarina⁽⁷⁵⁾. A determinação do número de interações de configurações (CI), foi feito conforme o capítulo V. Na figura VI.1, estão os gráficos oriundos da relação entre energias de excitação HAM/3 e o número de interação de configuração. A CI que mais se aproximou das observações experimentais foi (CI = 8). O tempo de cálculo foi de seis minutos.

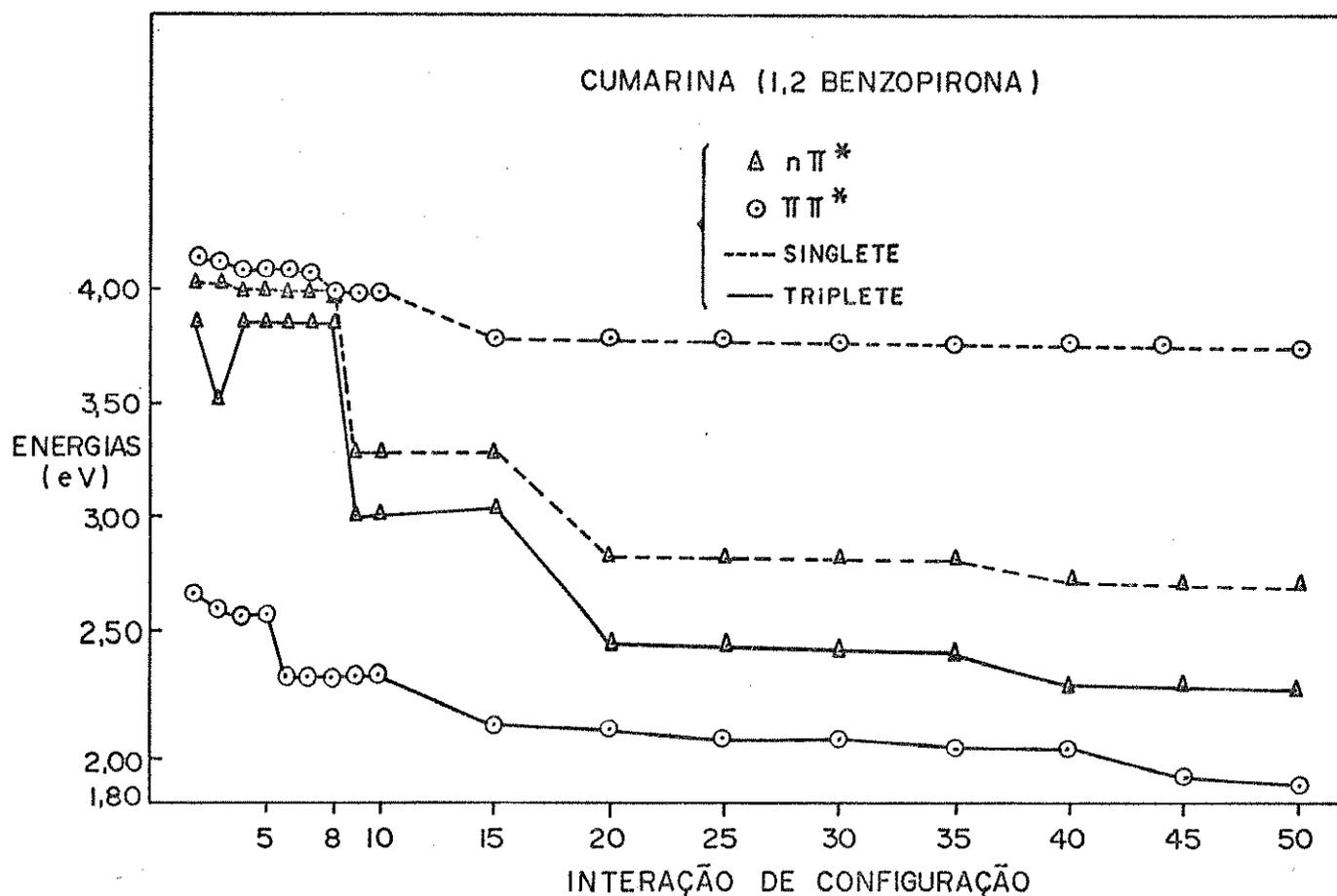


Figura VI.1 - Determinação do número de interações de configuração ideal, para o cálculo HAM/3 de energias de excitação, através da relação entre energia de excitação contra a variação das interações de configuração.

Os potenciais de ionização estão na tabela VI.1. Como não foram encontradas medidas de energia de ionização experimental para cumarina, comparou-se os potenciais de ionização (PI) da 2-pirona e seu experimental, com as energias da cumarina. Se a determinação HAM/3 dos PI para cumarina forem realísticas, provavelmente o cálculo das energias de excitação o serão, o que pode ser possível devido a boa precisão do método HAM/3 para esses cálculos em comparação com outros métodos⁽¹⁴⁸⁾, e a previsível proximidade da distribuição relativa dos orbitais da cumarina ao da 2-pirona, além do método HAM/3 ter demonstrado no capítulo V

TABELA VI.1

Potenciais de Ionização (PI) HAM/3, comparada com o experimental (1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J).

Orbitais	2-Pirona		Orbitais	Cumarina	
	PI HAM/3 (eV)	Exp. (147)		PI HAM/3 (eV)	
π	- 9,530	9,05	π	- 9,518	
n	- 10,206	10,37	n	- 10,054	
π	- 11,867	11,65	π	- 10,087	
π	- 12,484	12,60	π	- 11,355	
σ	- 12,862		π	- 12,193	

que faz bons cálculos para compostos carbonílicos aromáticos planares.

Na Tabela VI.2 tem-se as energias de excitação HAM/3 para cumarina, comparadas com as energias experimentais (n-hexano) o pequeno erro médio para as energias $^1(\pi\pi^*)$, indicaram que o cálculo para esses estados foi bom. O método contribuiu com informações sobre as energias ($n\pi^*$) singlete e triplete, experimentalmente desconhecidas: Devido nos cálculos anteriores, a margem de erro em relação as medidas experimentais, ter sido muito pequena para os estados $n\pi^*$, é muito provável que os cálculos desses estados para a cumarina tenham sido aproximadamente realísticos.

Na Figura VI.2 estão as previsões HAM/3 para a distribuição relativa dos estados excitados da cumarina e conjecturas sobre os mecanismos de desativação dessa molécula em meio apolar.

Levando em conta que o método HAM/3 é um método semi-em

TABELA VI.2 (parte 1)

Energias de Excitação HAM/3 da Cumarina, eV
(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J).

Transições [Orbitais]	Energia, CI=8 [Åtomos]	f HAM/3	Experimental ⁽¹⁴⁹⁾ N-hexano (ϵ)
$^1(\pi\pi^*)$ [27-28]	4,007 [C ₃ -C ₄]	0,26067	3,987 (5011)
$^1(n\pi^*)$ [26-28]	4,024 [O ₂ -C ₄]	0,21797	-
$^1(\pi\pi^*)$ [25-28]	4,217 [C ₅ -C ₄]	0,06044	4,397 (8912)
$^1(\pi\pi^*)$ [24-28]	5,256 [C ₃ -C ₆]	0,18712	4,575 (10715)
$^1(n\pi^*)$ [26-29]	5,580 [O ₂ -C ₁₀]		
$^3(\pi\pi^*)$ [27-28]	2,353 [C ₃ -C ₄]		2,690 ⁽¹⁴⁵⁾
$^3(\pi\pi^*)$ [25-28]	3,475 [C ₄ -C ₅]		
$^3(n\pi^*)$ [26-28]	3,873 [O ₂ -C ₄]		
$^3(\pi\pi^*)$ [24-28]	3,978 [C ₃ -C ₆]		
$^3(\pi\pi^*)$ [27-29]	4,155 [C ₇ -C ₄]		

f = força do oscilador

erro médio absoluto $^1(\pi\pi^*) = 0,294$ eV e $^3(\pi\pi^*) = 0,337$ eV

pírico e que sem informações experimentais nada se pode afirmar conclusivamente sobre a distribuição relativa dos estados e muito menos sobre a fotofísica da cumarina; porém neste caso é possível utilizar a distribuição relativa dos estados excitados HAM/3 e tentar-se sugerir uma provável fotofísica da cumarina. Enfatizo que não teria muito sentido qualquer resultado do cálculo sem comparação com o experimental, mas neste caso, a fotofísica aqui proposta pode ajudar na elucidação de resultados experimentais demonstrando que o método semi empírico HAM/3 faz excelentes cálculos para moléculas como a cumarina. Na

TABELA VI.2 (parte 2)

Energias de Excitação HAM/3 da 2-pirona, eV
(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J).

Transições	Energias de Excit. HAM/3 CI = 10 eV, [átomos] (f)	Experimental Ciclohexano ⁽¹⁾
¹ (nπ*)	3,830(0,00082)[O ₇ -C ₄]	-
¹ (ππ*)	4,259(0,29440)[C ₃ -C ₄]	4,29
¹ (ππ*)	5,853(0,14826)[C ₃ -C ₅]	5,74
¹ (nπ*)	6,389(0,00009)[O ₇ -C ₅]	
¹ (ππ*)	6,986(0,39517)[C ₄]	
³ (ππ*)	2,647 [C ₃ -C ₄]	
³ (nπ*)	3,519 [O ₇ -C ₄]	
³ (ππ*)	3,917 [C ₃ -C ₅]	
³ (ππ*)	4,678 [C ₄]	
³ (ππ*)	6,207 [C ₇ -C ₅]	

(1) Kamiya, M. e Akahori, Y.; Chem.Pharm.Bull.; 20, 677 (1972)

erro médio absoluto = ¹ππ* = 0,072 eV

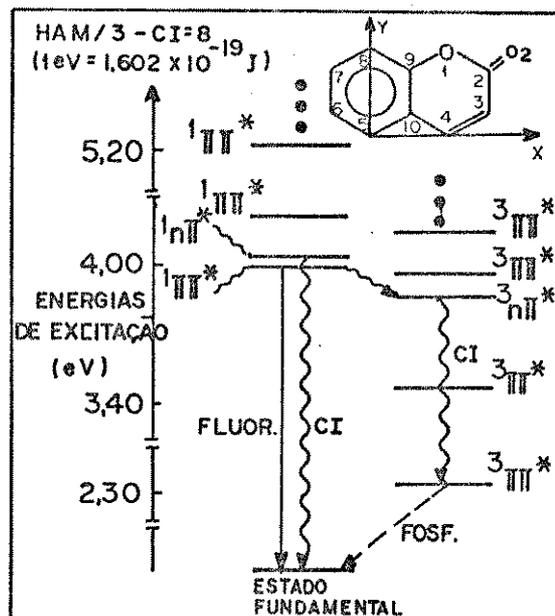


Figura VI.2 - A Distribuição relativa dos estados excitados da cumarina segundo o método HAM/3 e sua provável fotofísica em meio apolar.

figura VI.2, os estados de menor energia singlete ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$), têm suas energias relativas muito próximas, sendo que o estado de menor energia foi $^1(\pi\pi^*)$, a informação do cálculo foi que a cumarina em meio apolar poderá fluorescer com maior contribuição $^1(\pi\pi^*)$ e que essa fluorescência poderá ser pouco intensa por competir com a conversão interna, que terá sua velocidade aumentada devido ao efeito da proximidade - o efeito da proximidade ocorre quando $S_1 - S_2 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ou $\sim 0,123 \text{ eV}$ ⁽⁴⁰⁾ e a diferença $S_1 - S_2$ da cumarina está na faixa prevista - entre os estados de menor energia singlete.

Para se prever qual a possibilidade de acoplamento spin orbital para a população do estado tripleto, foi feito um cálculo com os coeficientes das funções de onda do estado de transição da cumarina fornecido pelo HAM/3, para determinação do quadrado absoluto do elemento de matriz spin-orbital de um centro (primeira ordem) entre os estados $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ da cumarina⁽²²⁾.

As três possibilidades de acoplamento na cumarina estão na figura VI.3. O mais provável acoplamento segundo o cálculo HAM/3 foi o (1), que foi registrado na figura anterior VI.2.

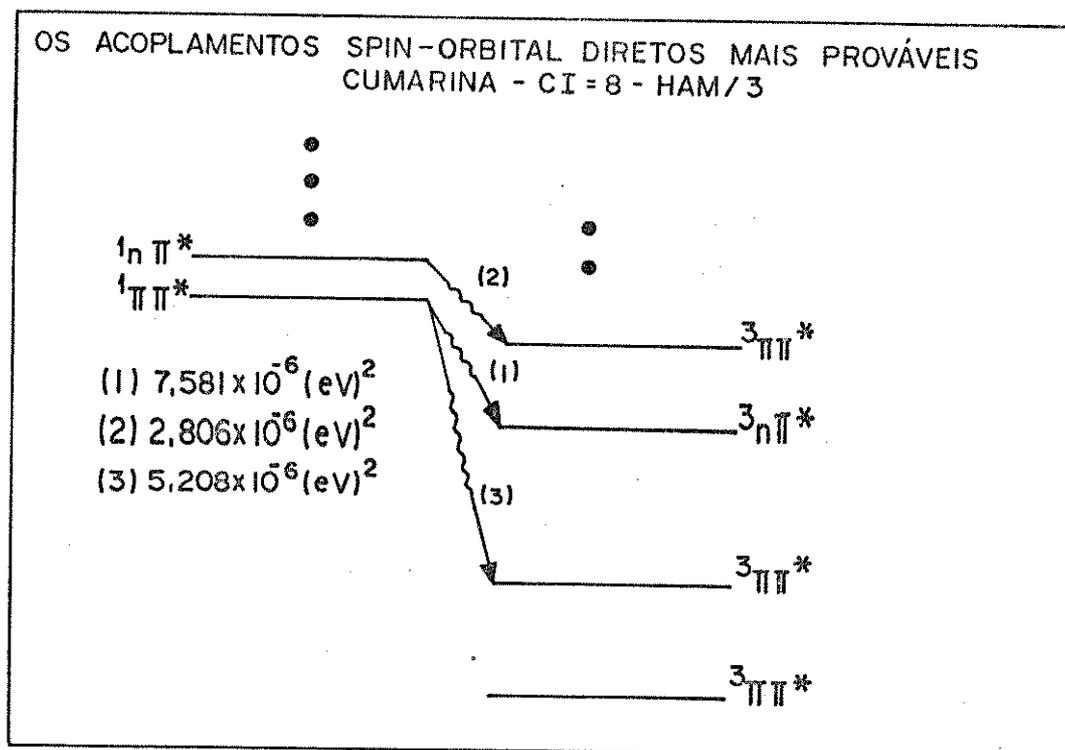


Figura VI.3 - Os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-orbital de um centro entre $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$ na Cumarina

Devido ao efeito da proximidade nos estados singlete (ver figura VI.2) provavelmente a velocidade da conversão interna será maior que a do cruzamento intersistemas (CIS), daí pode-se sugerir que a molécula emitirá uma fraca fosforescência. Em suma, segundo o método HAM/3, a cumarina em meio apolar será de saturada principalmente via fluorescência e conversão interna devido ao efeito da proximidade entre os estados singlete de menor energia, a velocidade do acoplamento spin-orbital será bem menor que a velocidade da conversão interna o que provocará a emissão de uma fraca fosforescência $^3(\pi\pi^*)$.

O cálculo dos quadrados absolutos do elemento de matriz spin-orbital de um centro entre os estados ($n\pi^*$) e ($\pi\pi^*$) da cumarina, por exemplo, foi baseado na equação obtida por McGlynn, Azumi e Kinoshita⁽²²⁾ - p.941 - para compostos carbonílicos.

$$\begin{aligned} \langle n \rightarrow \pi_2^*/H'_1 z/\pi_1 \rightarrow \pi_2^* \rangle &= \langle n/H'_1 z/\pi_1 \rangle \quad (22) \\ &= (0,80) \langle 2py_0/H'_1 z/px_0 \rangle \quad (22) \end{aligned}$$

onde $2py_0$ é o orbital atômico do oxigênio e $2px$ é o orbital atômico do oxigênio. As partes funcionais dos orbitais atômico são:

$$\begin{aligned} px &= re^{-\alpha(r)} \sin \theta \cos \phi \\ py &= re^{-\alpha(r)} \sin \theta \sin \phi \\ pz &= re^{-\alpha(r)} \cos \theta \end{aligned}$$

E H'_1 é um operador hermitiano de momento angular.

A integral de um centro é avaliada como:

$$\langle 2py_0/H'_1 z/2px_0 \rangle = \text{constante} \frac{Z^4(\text{ef})}{24 \text{ ao}}$$

onde: $Z(\text{ef}) = 4,453^{(160)}$ para o orbital 2p do oxigênio é a carga efetiva para o acoplamento spin-orbital e $Z(\text{ef}) = 3,136^{(160)}$ para o orbital 2p do carbono e a constante tem o valor $1,525 \times 10^{-6} (\text{eV})$

O cálculo para os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-orbital de um centro, entre os estados ($n\pi^*$) e ($\pi\pi^*$) da cumarina baseado nas funções de onda fornecidas pelo cálculo HAM/3, foi: Considerando a primeira possibilidade de acoplamento:

$$\langle \begin{matrix} 1\psi(\pi\pi^*) \\ 27-28 \end{matrix} \mid H'_1 \mid \begin{matrix} 3\psi(n\pi^*) \\ (26-28) \end{matrix} \rangle = \langle \begin{matrix} \pi\pi^* \\ 27-28 \end{matrix} \mid H'_1 \mid \begin{matrix} n\pi^* \\ 26-28 \end{matrix} \rangle \approx \langle \begin{matrix} \pi \\ 27 \end{matrix} \mid H'_1 \mid \begin{matrix} n \\ 26 \end{matrix} \rangle$$

$$\Psi_{27(\text{orbital})}^{\pi \text{ HAM/3}} = -0,275 \ 0_{1Z} + 0,478 \ 0_{2Z} - 0,429 c_{4Z} - 0,236 c_{5Z} - 0,296 c_{7Z} - \\ 0,276 c_{8Z} + 0,102 c_{9Z} + 0,332 c_{10Z} + 0,338 c_{11Z}$$

$$\Psi_{26(\text{orbital})}^{\pi \text{ HAM/3}} = 0,219 \ 0_{1X} + 0,128 \ 0_{1Y} + 0,541 \ 0_{2X} - 0,750 \ 0_{2Y} - 0,198 c_{4Y}$$

Para as funções de ondas HAM/3 foram considerados os coeficientes HAM/3 com valores acima de 0,1. São foram considerados os coeficientes dos átomos que participaram das funções de onda de cada orbital envolvido.

$$\langle \pi_{27} | H'_{11} | \pi_{26} \rangle = \langle -0,275 \ 0_{1Z} | H'_{11} | -0,128 \ 0_{1Y} \rangle + \langle 0,478 \ 0_{2Z} | H'_{11} | - \\ -0,750 \ 0_{2Y} \rangle + \langle -0,429 \ c_{4Z} | H'_{11} | -0,198 \ c_{4Y} \rangle$$

$$\langle \pi_{27} | H'_{11} | \pi_{26} \rangle = (-0,403) \times \text{const} \times Z \text{ oxig.} + (-0,272) \times \text{const} \times Z \text{ oxig.} \\ + (0,627) \times \text{const} \times Zc = (-0,403 \times 4,453 \times 1,525 \times 10^{-6}) \\ + (-0,272 \times 4,453 \times 1,525 \times 10^{-6}) + (0,627 \times 3,136 \times \\ 1,525 \times 10^{-6})$$

$$|\langle \pi_{27} | H'_{11} | \pi_{26} \rangle|^2 = 7,581 \times 10^{-6} (\text{eV})^2$$

Para os cálculos em meio polar (cumarina/etanol), tomou-se as estruturas cristalográficas da cumarina⁽⁷⁵⁾ e etanol⁽¹⁵⁰⁾, foi feito inicialmente um cálculo para otimização da distância(O---H) do complexo usando o método HAM/3 conforme foi visto no capítulo V. A distância otimizada foi de 1,72 Å e na figura VI.4 encontra-se a relação entre o calor de formação HAM/3 e a variação da distância da ponte. Os dados de entrada para execução dos cálculos foram obtidos da estrutura do complexo cumarina-eta

no1 otimizado pelo próprio HAM/3, visto na figura VI.5. O ângulo entre o etanol e a cumarina foi 150° , em relação ao plano xy- ver figura VI.5, este também foi otimizado pelo método HAM/3, utilizando o cálculo de calor de formação, e o relacionando com a variação de rotação do etanol de 0° - 180° , tendo como referência o plano xy, onde estava contida a cumarina.

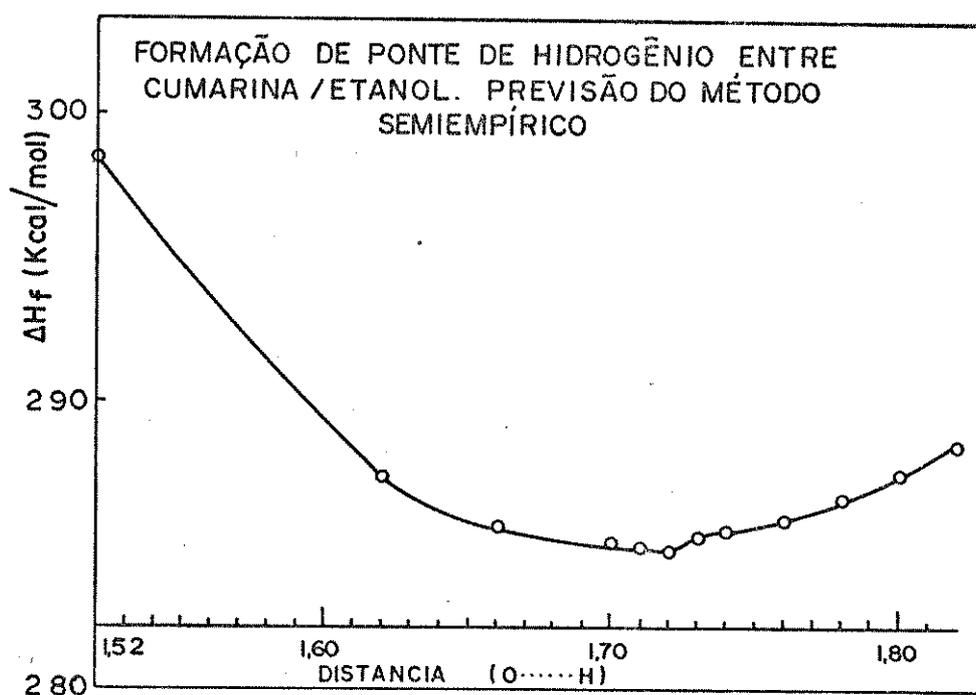


Figura VI.4 - Otimização da ponte de hidrogênio entre cumarina e etanol, através dos calores de formação HAM/3 e a variação da distância O --- H.

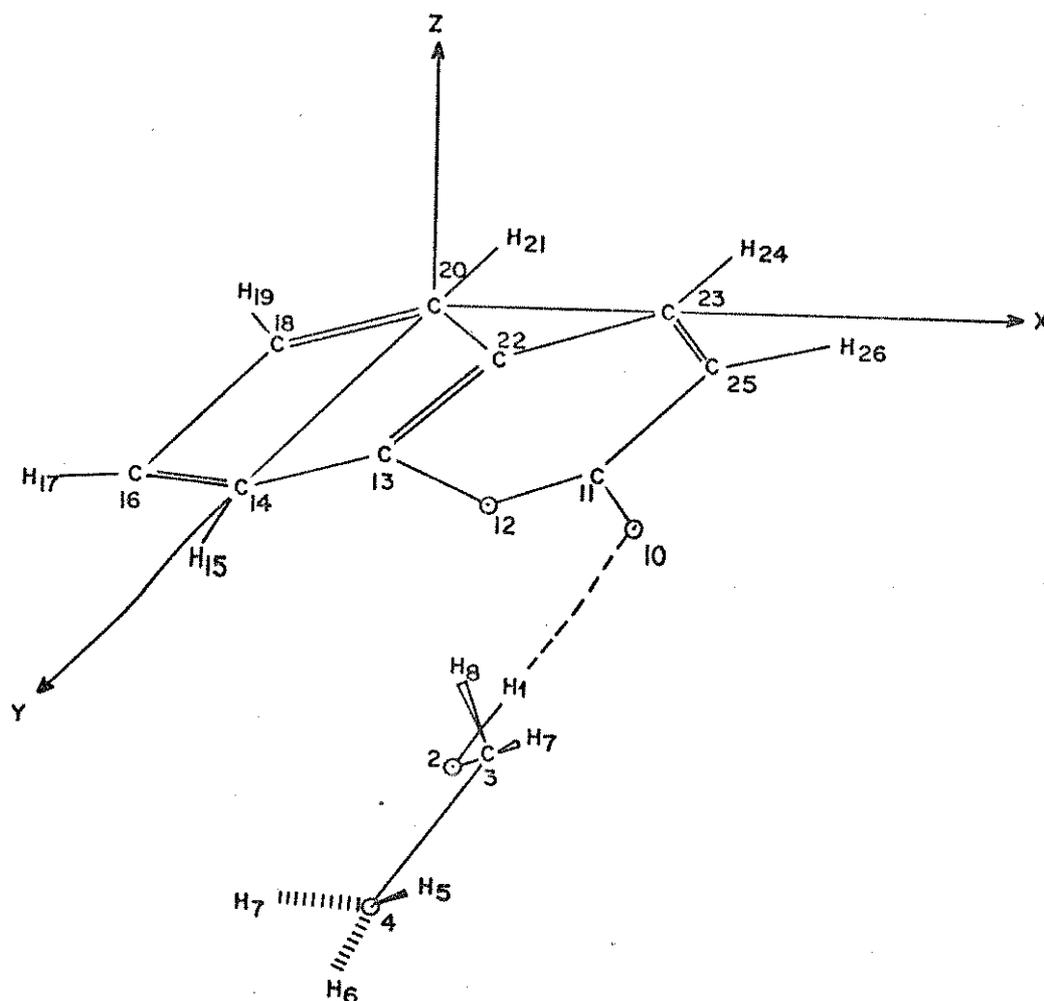


Figura VI.5 - Estrutura do complexo ligado por ponte de hidrogênio entre cumarina e etanol, fornecida ao método HAM/3 como dado de entrada para os cálculos de energias de excitação. $R_{O-H} = 1,72 \text{ \AA}$, o ângulo entre etanol e a cumarina foi 150° e o ângulo da ponte (C-O --- H) foi 85° .

Na tabela VI.3 tem-se as energias de excitação calculadas pelo método HAM/3 comparada com o resultado experimental, o erro médio absoluto foi $0,409 \text{ eV}$ para as transições ($\pi\pi^*$).

Na figura VI.6 têm-se a distribuição relativa dos esta

TABELA VI.3

Energias de Excitação HAM/3 do Complexo Cumarina-Etanol
eV. (1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J).

Transições [orbitais]	HAM/3 C/CI=8 [átomos]	f HAM/3	Experimental (149) [Etanol] (ϵ)
$^1(\pi\pi^*)$ [35-38]	3,952 [C ₃ -C ₄]	0,63908	3,974 (9450)
$^1(n\pi^*)$ [34-38]	4,097 [O ₂ -C ₄]	0,01400	-
$^1(\pi\pi^*)$ [36-39]	5,324 [C ₅ -C ₆]	0,57917	4,527 (4880)
$^1(n\pi^*)$ [33-38]	5,847 [C ₇ -C ₄]	0,00005	-
$^3(\pi\pi^*)$ [35-38]	3,370 [C ₃ -C ₄]		-
$^3(n\pi^*)$ [34-38]	3,959 [O ₂ -C ₄]		-
$^3(\pi\pi^*)$ [36-39]	4,745 [C ₅ -C ₆]		-
$^3(n\pi^*)$ [33-38]	5,901 [C ₇ -C ₄]		-

Erro médio absoluto $^1(\pi\pi^*) = 0,409$ eV)

f = força do oscilador

dos excitados da cumarina em meio polar. Se a posição relativa HAM/3 dos estados excitados for realística, pode-se conjecturar sobre a fotofísica da cumarina. Nos estados singlete o efeito da proximidade será menor - $S_1-S_2 = 0,145$ eV, um pouco fora da faixa prevista na literatura⁽⁴⁰⁾ - logo a velocidade da conversão interna também diminuirá e a velocidade do acoplamento spin-orbital poderá aumentar. A fluorescência possivelmente terá maior caráter $^1(\pi\pi^*)$ e poderá ser mais intensa que em meio apolar - ver figura VI.2 - também a fosforescência poderá ser intensa, devido ao provável aumento da velocidade do cruzamento intersistemas.

A sugestão do acoplamento spin-orbital indicado por (cis) - cruzamento intersistemas - na figura em questão, foi

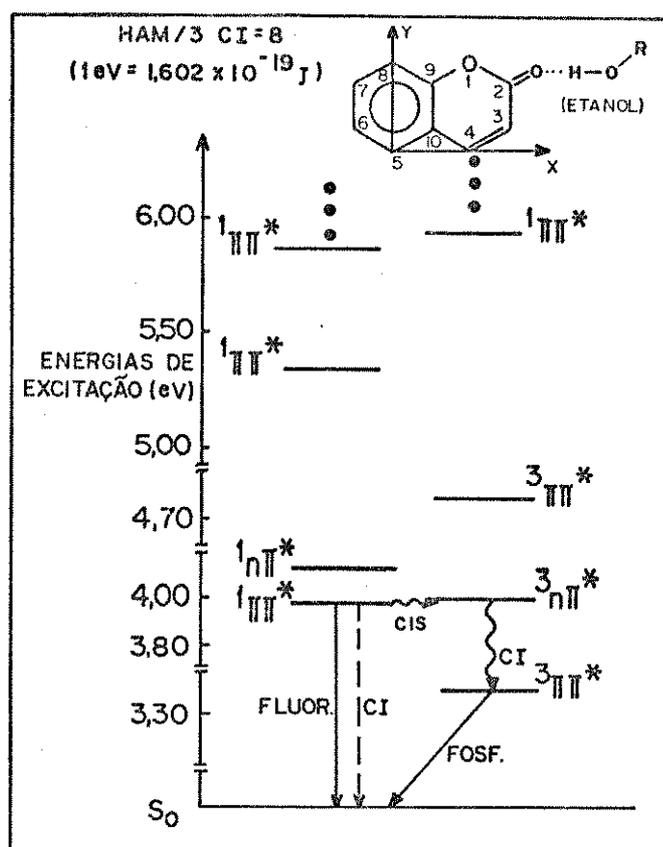


Figura VI.6 - A distribuição relativa dos estados excitados da cumarina em meio polar (etanol) segundo o método HAM/3 e sua provável fotofísica.

baseado no cálculo de elemento de matriz do acoplamento spin-orbital de primeira ordem feito para o cristal da cumarina, ver figura VI.3.

Um outro cálculo de energia de excitação foi feito com o complexo cumarina -2,2,2-trifluoroetanol (TFE) - a estrutura do TFE utilizada no cálculo foi experimental⁽¹⁵¹⁾. Nesse caso a ponte de hidrogênio foi mais forte, a distância (O---H) foi otimizada pelo método HAM/3 utilizando o calor de formação relativa a variação da distância. A melhor distância (O---H) encontrada foi 1,68 Å, o ângulo entre o álcool fluorado e a cumarina

contida no plano xy foi de 150° igual ao complexo com etanol e também otimizada pelo método HAM/3 e o ângulo (C-O---H) foi 85° igual ao do complexo com etanol.

Na tabela VI.4 estão as energias de excitação HAM/3 para a cumarina TFE, infelizmente não foi encontrado na literatura resultados experimentais de energia de excitação para comparação com os cálculos.

Tabela VI.4

Energias de Excitação do Complexo Cumarina/2,2,2-trifluoroetanol, HAM/3 eV ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$)

Transições	HAM/3 C/CI = 8 [átomo]	f HAM/3 *
$1_{\pi\pi^*}$	4,045 [O_2-C_4]	0,32351
$1_{\pi\pi^*}$	4,080 [C_5-C_4]	0,27123
$1_{n\pi^*}$	4,691 [O_2-C_4]	0,00087
$1_{\pi\pi^*}$	5,345 [O_2-C_4]	0,23345
$1_{\pi\pi^*}$	5,920 [C_7-C_6]	0,59006
$3_{\pi\pi^*}$	2,391 [O_2-C_4]	
$3_{\pi\pi^*}$	3,383 [C_5-C_4]	
$3_{\pi\pi^*}$	4,022 [O_2-C_4]	
$3_{\pi\pi^*}$	4,287 [C_7-C_6]	
$3_{n\pi^*}$	4,553 [O_2-C_4]	

* força do oscilador

Na figura VI.7 tem-se as posições relativas dos estados excitados da cumarina em meio polar (TFE), se o cálculo HAM/3 foi realístico, a desativação da molécula no estado excitado poderá ser preferencialmente via fluorescência com caráter ($\pi\pi^*$) devido a

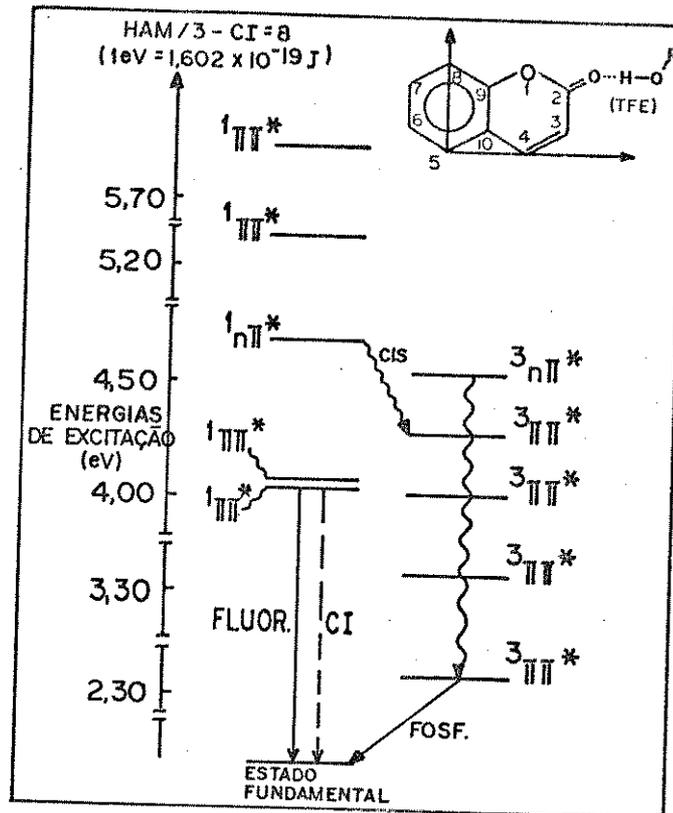


Figura VI.7 - A Distribuição relativa dos estados excitados na cumarina em meio polar (TFE) segundo o método HAM/3 e sua provável fotofísica.

ausência do efeito da proximidade ($S_1 - S_{n\pi^*} = 0,646 \text{ eV}$). O estado $^1(n\pi^*)$ ficará muito afastado energeticamente do estado $^1(\pi\pi^*)$ de menor energia relativa, a população desse estado poderá ser pequena e a velocidade do cruzamento intersistemas será também pequena, logo a fosforescência terá sua intensidade menor em relação a da fluorescência. O acoplamento spin-orbital sugerido na figura VI.7, foi o mesmo calculado para o cristal da cumarina.

Mais um cálculo de energia de excitação HAM/3 foi feito para cumarina em 1,1,1,3,3,3 hexafluoroisopropanol (HFIP), uma ponte mais forte que a anterior. A otimização da ponte foi feita com o método HAM/3 e o melhor valor encontrado para a distância

cia ($0 \rightarrow H$) foi $1,64 \text{ \AA}$. A estrutura do HFIP usada nos cálculos HAM/3 foi experimental⁽¹⁵²⁾.

Na tabela VI.5 estão as energias de excitação HAM/3 do sistema cumarina-HFIP, infelizmente não foram encontrados na literatura, resultados experimentais de energia de excitação da cumarina nesse meio.

Tabela VI.5

Energias de Excitação do Complexo Cumarina/1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol, HAM/3, eV ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Transições	HAM/3 C/CI = 8 [átomos]	f HAM/3 *
$1 \pi\pi^*$	4,035 [O_2-C_4]	0,49943
$1 \pi\pi^*$	4,154 [C_6-C_4]	0,06994
$1 n\pi^*$	4,236 [O_2-C_4]	0,00080
$1 \pi\pi^*$	5,322 [C_7-C_4]	0,20701
$1 \pi\pi^*$	5,844 [O_2-C_6]	1,12441
$3 \pi\pi^*$	2,367 [O_2-C_4]	
$3 \pi\pi^*$	3,448 [C_6-C_4]	
$3 \pi\pi^*$	3,971 [C_7-C_4]	
$3 n\pi^*$	4,085 [O_2-C_4]	
$3 \pi\pi^*$	4,212 [O_2-C_6]	

* força do oscilador

Na figura VI.8 estão as distribuições relativas dos estados excitados da cumarina em HFIP. Esperou-se que devido a ponte ser mais forte, que com TFE e etanol, os estados ($n\pi^*$) singlete e triplete tivessem suas posições relativas deslocadas para maiores energias que no TFE, porém observou-se o contrário,

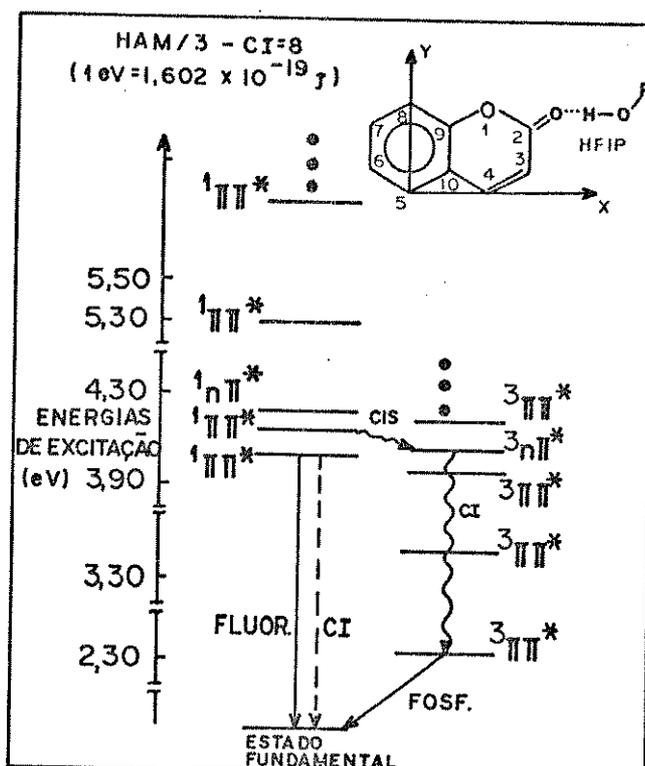


Figura VI.8 - A distribuição relativa dos estados excitados da cumarina em meio polar (HFIP) segundo o método HAM/3 e sua provável fotofísica.

as posições relativas desses estados caem para menores energias $S_1 - S_{n\pi^*} = 0,201$ eV.

A desativação da cumarina será via intensa fluorescência, o acoplamento spin-orbital foi copiado do cálculo para o cristal da cumarina feito anteriormente e provavelmente devido a posição relativa do estado $^1(n\pi^*)$, não corresponder com o que se esperava, ainda assim o cálculo mostrou o estado $^1(n\pi^*)$ afastado do estado $^1(\pi\pi^*)$ de menor energia, a população daquele estado será mais difícil, considerando que o tempo de vida do estado $^1(\pi\pi^*)$ é naturalmente muito curto, em vista disso, a emissão da fosforescência terá intensidade menor em relação a intensidade da fluorescência.

A possibilidade de se popular o estado $^1(n\pi^*)$ para que aconteça o acoplamento spin-orbital e criação dos estados fosforescentes, deveria diminuir indo do etanol para HFIP - porque as energias relativas desses estados deveriam aumentar gradualmente devido ao aumento da força da ponte - mas no HFIP o cálculo HAM/3 mostrou os estados $(n\pi^*)$ singlete e triplete em menor energia que nos outros dois meios (etanol e TFE). O colapso do método HAM/3 no cálculo com HFIP, pode estar relacionado com problemas de parametrização, devido a utilização de γ_{AB} extraído do MINDO conforme já foi mostrado no capítulo V, para o cálculo das energias de excitação HAM/3.

Os resultados do cálculo HAM/3 mostraram a mudança da fotofísica da cumarina e quando complexada por ponte de hidrogênio, esses resultados poderão auxiliar na elucidação de resultados experimentais como os obtidos neste trabalho.

VI.4) As Previsões HAM/3 para os Derivados da Cumarina

O cálculo de energia de excitação da 6MC estão na tabela VI.6, o erro médio absoluto dos estados $^1(\pi\pi^*)$ foi 0,129 eV, o cálculo foi feito usando como dados de entrada a estrutura cristalográfica da curmarina⁽⁷⁵⁾, e a inclusão do grupo metil otimizado pelo método MINDO. O método HAM/3 contribuiu com informação da posição relativa dos estados $(n\pi^*)$ singlete e triplete e também com a posição relativa dos estados $^3(\pi\pi^*)$.

Na figura VI.9 estão as posições relativas dos estados excitados da 6MC singlete e triplete segundo o método HAM/3. Essa disposição é muito parecida com a distribuição relativa prevista pelo HAM/3 para cumarina.

Tabela VI.6

Energias de Excitação HAM/3 da 6-metilcumarina, eV.

(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J).

Transições [orbitais]	Energia, CI= 8 [átomos]	f HAM/3	Experimental (153) n-hexano (Log ϵ)
$1_{\pi\pi^*}$	3,936 [C ₃ -C ₄]	0,46163	3,862 (3,66)
$1_{n\pi^*}$	4,012 [O ₂ -C ₄]	0,00077	-
$1_{\pi\pi^*}$	4,178 [C ₅ -C ₄]	0,09232	4,381 (3,96)
$1_{\pi\pi^*}$	5,213 [C ₇ -C ₄]	0,31720	5,102 (3,60)
$1_{n\pi^*}$	5,610 [O ₂ -C ₉]	0,00014	-
$3_{\pi\pi^*}$	2,299 [C ₃ -C ₄]		
$3_{\pi\pi^*}$	3,329 [C ₅ -C ₄]		
$3_{n\pi^*}$	3,868 [O ₂ -C ₄]		
$3_{\pi\pi^*}$	3,967 [C ₇ -C ₄]		
$3_{\pi\pi^*}$	4,060 [O ₂ -C ₉]		

f = força do oscilador

erro médio absoluto ($\pi\pi^*$) = 0,129 eV

Nos estados singlete haverá um efeito da proximidade entre os estados $1_{(\pi\pi^*)}$ e $1_{(n\pi^*)}$ - S_1 - S_2 = 0,076 eV o que implica sugerir uma desativação com emissão de fluorescência com maior caráter $\pi\pi^*$ e com a velocidade da conversão interna mais rápida que a velocidade do cruzamento intersistemas. O acoplamento spin-orbital direto entre ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) da 6MC foi calculado pelo quadrado absoluto do elemento de matriz com o método HAM/3 conforme figura VI.10, apesar da proximidade dos valores encontrados, o acoplamento mais provável segundo o HAM/3 foi talvez a possibilidade dois. Na figura VI.9 todas as três possibi

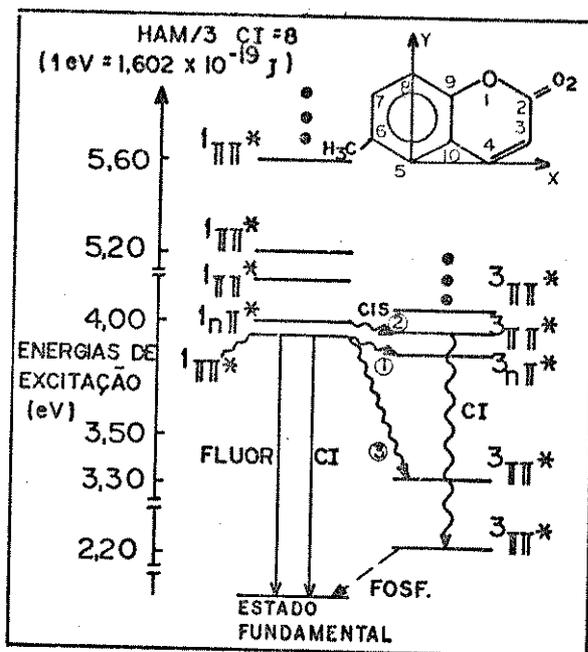


Figura VI.9 - A distribuição relativa dos estados excitados da 6-metilcumarina em meio apolar segundo o método HAM/3 e sua provável fotofísica.

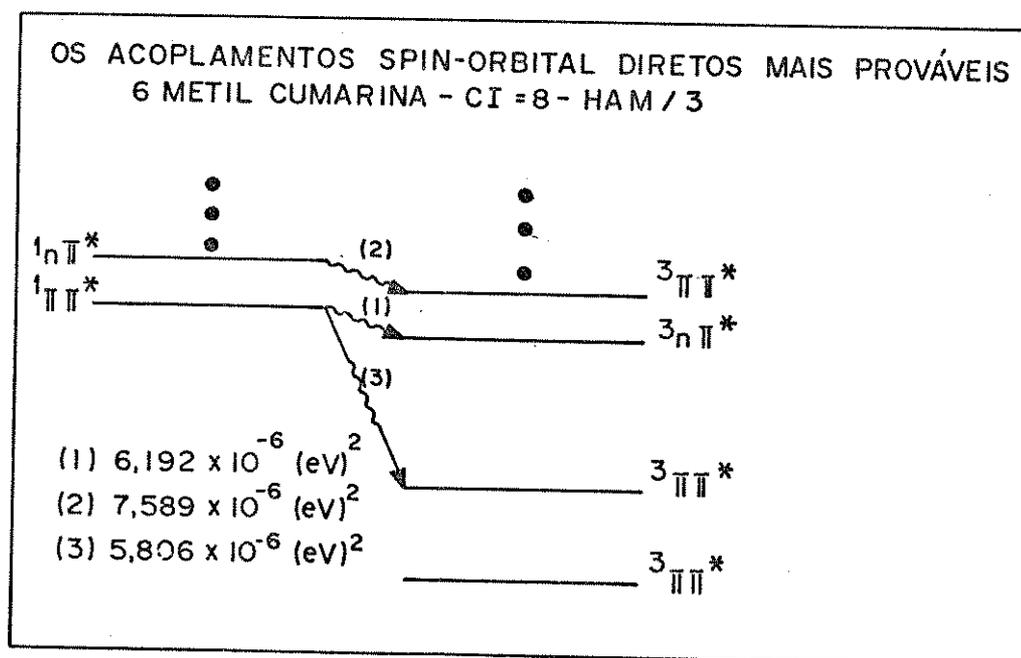


Figura VI.10- Os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-orbital de um centro entre os estados $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$ na 6-metilcumarina.

lidades de acoplamento spin-orbital foram sugeridas, mas provavelmente se a distribuição relativa HAM/3 dos estados triplete for aproximadamente realística e em face do efeito da proximidade, a fosforescência desse composto será de intensidade relativa fraca, isto é, a intensidade relativa entre a fosforescência e a fluorescência será pequena. O tempo de computação para os cálculos das energias de excitação HAM/3 foi de 7 minutos e 30 segundos.

Na tabela VI.7 estão as energias de excitação HAM/3 para 7MC, os dados de entrada foram provenientes da estrutura cristalográfica da cumarina⁽⁷⁵⁾, com a inclusão do grupo metil e otimização da geometria da molécula com o método MNDO⁽¹³¹⁾, o tempo do cálculo HAM/3 para determinação das energias de excitação foi de 7 minutos e trinta segundos.

Tabela VI.7

Energias de Excitação HAM/3 da 7-metilcumarina, eV.
(1 eV = 1.602×10^{-19} J)

Transições	Energias, CI=8 [átomos]	f HAM/3	Experimental ⁽¹⁵³⁾ n-hexano (log ϵ)
¹ $\pi\pi^*$	3,991 [C ₃ -C ₄]	0,51820	3,936 (3,85)
¹ $n\pi^*$	4,050 [O ₂ -C ₄]	0,00428	-
¹ $\pi\pi^*$	4,170 [C ₈ -C ₄]	0,04302	4,335 (4,02)
¹ $\pi\pi^*$	5,194 [C ₄ -C ₄]	0,08371	5,102 (3,64)
¹ $n\pi^*$	5,567 [O ₂ -C ₆]	0,04626	5,320 (3,80)
³ $\pi\pi^*$	2,337 [C ₃ -C ₄]		
³ $\pi\pi^*$	3,501 [C ₈ -C ₄]		
³ $\pi\pi^*$	3,893 [C ₄ -C ₄]		
³ $n\pi^*$	3,917 [O ₂ -C ₄]		
³ $\pi\pi^*$	4,201 [C ₃ -C ₆]		

f = força do oscilador

erro médio absoluto ¹($\pi\pi^*$) HAM/3 = 0,140 eV

O erro médio absoluto do cálculo HAM/3 para as energias dos estados $^1(\pi\pi^*)$ foi 0,140 eV. Esse cálculo contribuiu com a distribuição relativa dos estados triplete e a posição relativa dos estados $(n\pi^*)$, não conhecidas experimentalmente. Na figura VI.11 tem-se a distribuição relativa dos estados excitados da 7MC segundo o método semi empírico HAM/3, se essa distribuição retratar o que acontecerá na natureza com a 7MC em meio apolar, pode-se propor que a desativação dessa molécula será semelhante a da cumarina - $S_1-S_2 = 0,059$ eV - no estado singlete observa-se o efeito da proximidade, a molécula poderá fluorescer com maior contribuição $(\pi\pi^*)$ que $(n\pi^*)$ e a forte interação vibrônica entre os estados singlete de menor energia favorecerá a desativa-

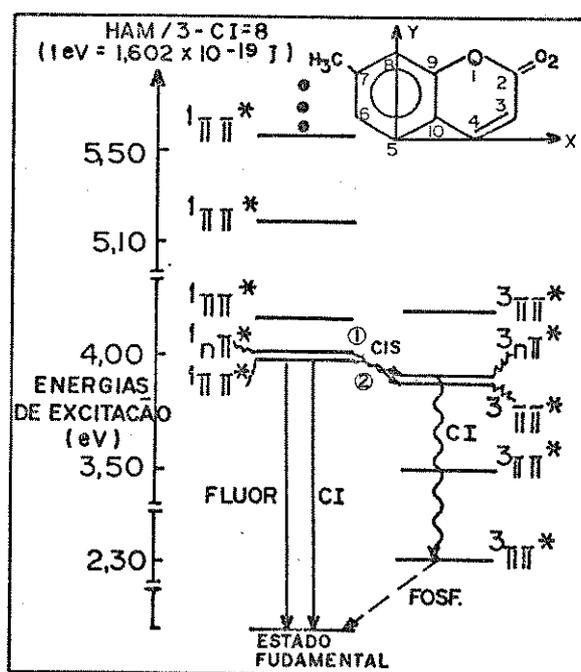


Figura VI.11 - A distribuição relativa dos estados excitados da 7-metilcumarina em meio apolar segundo o método HAM/3 e sua possível fotofísica.

ção via via conversão interna que provavelmente será mais veloz que o cruzamento intersistemas.

O cálculo do acoplamento spin-orbital de primeira ordem segundo o método HAM/3, indicaram que haverá duas possibilidades principais de acoplamento spin-orbital, conforme indicado na figura VI.11.

Na figura VI.12 têm-se os valores do quadrado absoluto do elemento de matriz spin-orbital e as três mais prováveis possibilidades do direto acoplamento, sendo (1) e (2) os principais mecanismos.

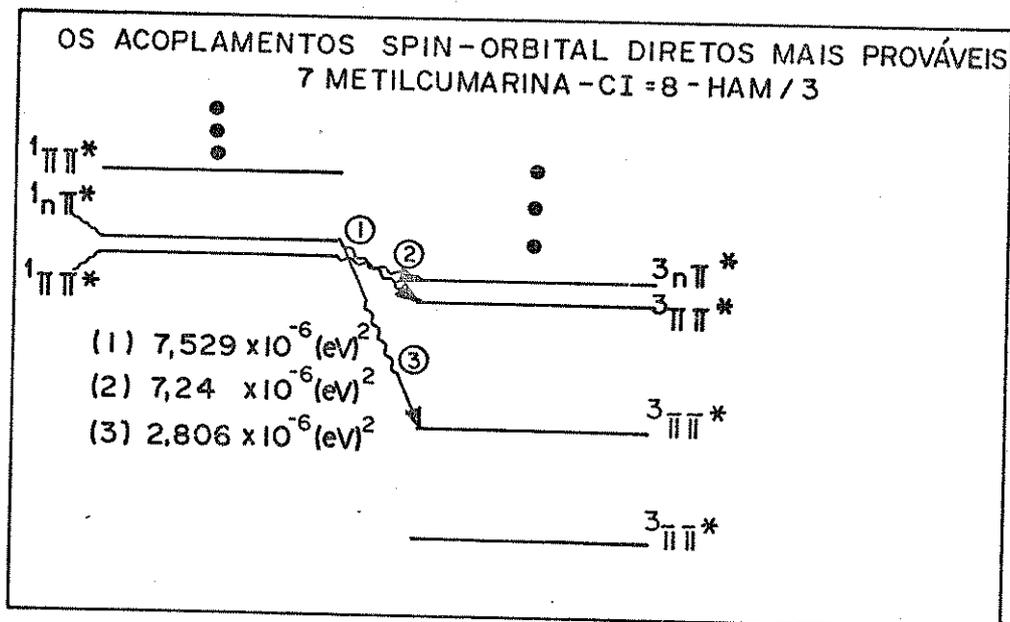


Figura VI.12 - Os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-orbital de um centro entre os estados $(\pi\pi^*)$ e $(n\pi^*)$ da 7 metil cumarina.

Devido ao efeito da proximidade nos estados singlete, provavelmente a velocidade do acoplamento spin-orbital será bem menor que a conversão interna, daí a fosforescência da 7MC em meio apolar deverá ter sua intensidade menor em relação a

intensidade da fluorescência.

A 3-acetilcumarina foi calculada para obtenção de suas energias de excitação através do HAM/3, os dados de entrada foram fornecidos pela estrutura cristalográfica da cumarina⁽⁷⁵⁾ e a inclusão do grupo acetil na molécula, com otimização da geometria feita pelo método MNDO⁽¹³¹⁾. O cálculo HAM/3 precisou de 11 minutos e 30 segundos de tempo de computação.

Na tabela VI.8 estão as energias de excitação, infelizmente não há na literatura resultados experimentais para comparação, neste caso a contribuição HAM/3 foi plena.

Tabela VI.8

Energias de Excitação HAM/3 da 3-acetilcumarina, eV.
(1 eV = $1,60 \times 10^{-19}$ J).

Transições	Energias CI= 8 [atomos]	f HAM/3 *
¹ _{nπ*}	3,989 [O ₂ -C ₄]	0,08838
¹ _{ππ*}	4,035 [O ₂ -C ₄]	0,58142
¹ _{ππ*}	4,145 [C ₅ -C ₄]	0,05250
¹ _{πσ*}	4,519 [O ₂ -C ₁₂]	
³ _{ππ*}	2,537 [O ₂ -C ₄]	
³ _{nπ*}	3,352 [O ₁₇ -C ₄]	
³ _{ππ*}	3,447 [C ₅ -C ₄]	
³ _{nπ*}	3,860 [O ₂ -C ₄]	
³ _{nπ*}	4,144 [O ₁₇ -C ₁₂]	

* força do oscilador

Na figura VI.13 tem-se a distribuição relativa dos esta

dos excitados da (3AC), nos estados singlete ocorrerão efeito da proximidade - $S_1-S_2 = 0,046$ eV - poderá haver emissão de fluores

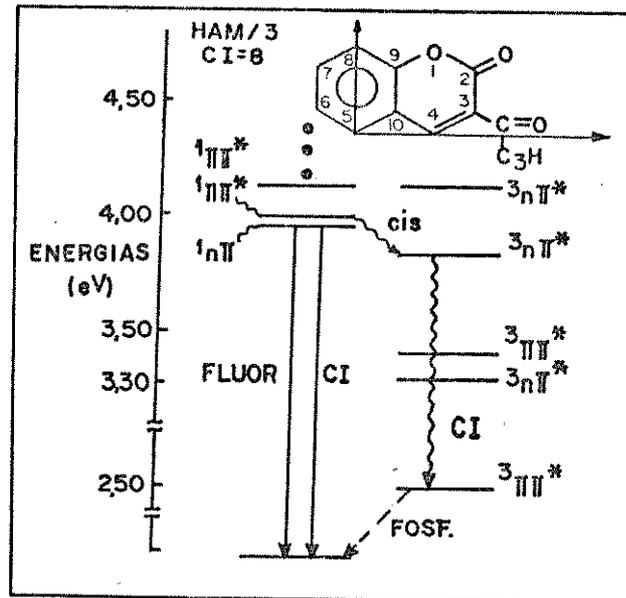


Figura VI.13 - A distribuição relativa dos estados excitados da 3-acetilcumarina em meio apolar segundo o método HAM/3 e sua possível fotofísica.

cência ou não, com uma veloz conversão interna. As possibilidades de acoplamento spin-orbital (duas) foram previstas pelo método HAM/3 na Figura VI.14., a mais provável foi a primeira possibilidade.

Se esse cálculo retratou a realidade, o acoplamento spin-orbital poderá ser menos veloz que a conversão interna, daí haverá a emissão de uma fosforescência com intensidade bem menor, em relação a intensidade da fluorescência. Aparentemente o mecanismo de desativação mais importante para essa molécula será a conversão interna.

A 3-ácido carboxilcumarina (3ACC) foi calculada com o método HAM/3 e como dado de entrada utilizou-se a estrutura cris

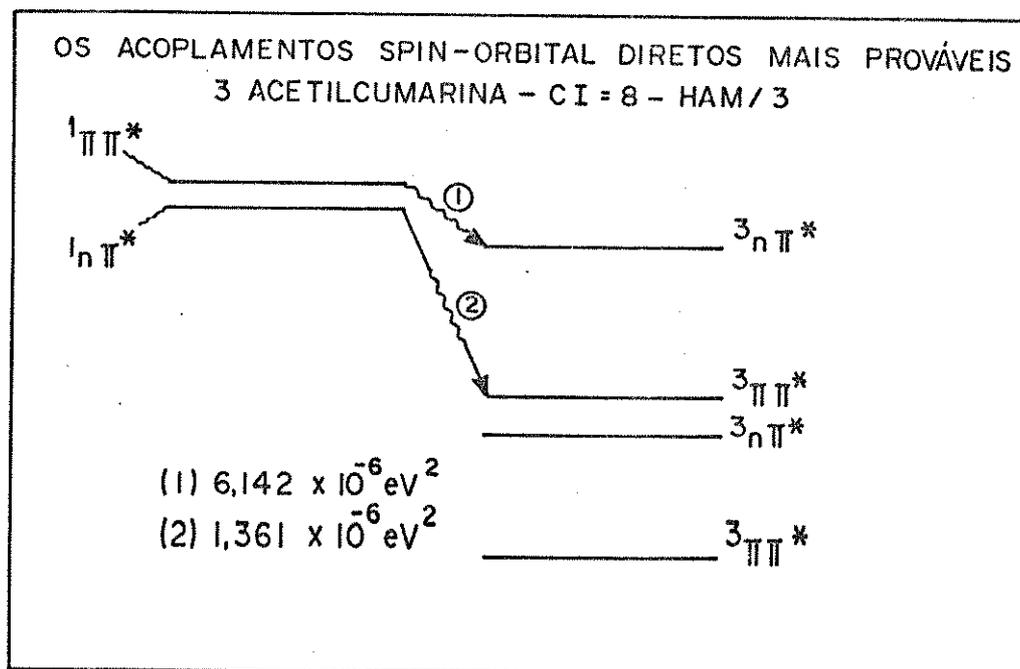


Figura VI.14 - Os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-órbital de um centro entre os estados ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) da 3-acetil cumarina.

talográfica da cumarina⁽⁷⁵⁾ com a inclusão do grupo ácido carbóxico na posição da cumarina, a estrutura usada no cálculo foi otimizada com o método MNDO⁽¹³¹⁾, o tempo de cálculo HAM/3 foi de 10 minutos e 21 segundos.

Na tabela VI.9 estão as energias de excitação HAM/3 - para (3ACC), não foram encontrados resultados experimentais, a contribuição HAM/3 para as energias de excitação dessa molécula foi plena.

Na figura VI.15 estão as posições relativas dos estados excitados da 3ACC, se essa distribuição pelo menos se aproximar da realidade, algumas hipóteses poderão ser feitas, com respei

to a desativação dessa molécula.

Tabela VI.9

Energias de Excitação HAM/3 da 3-Ácido Carboxilcumarina, eV.
(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J).

Transições	Energias [átomos]	f HAM/3
$^1_{n\pi^*}$	3,851 [O ₂ -C ₄]	0,00315
$^1_{\pi\pi^*}$	3,871 [C ₃ -C ₄]	0,62321
$^1_{n\pi^*}$	4,303 [O ₁₅ -C ₄]	0,04775
$^1_{n\pi^*}$	4,517 [O ₁₅ -C ₄]	0,00167
$^3_{\pi\pi^*}$	2,385 [C ₃ -C ₄]	
$^3_{n\pi^*}$	3,724 [O ₂ -C ₄]	
$^3_{n\pi^*}$	4,174 [O ₁₅ -C ₄]	
$^3_{n\pi^*}$	4.492 [O ₁₅ -C ₄]	

f = força do oscilador

Devido a proximidade $-S_1-S_2 = 0,020$ eV - dos estados singlete de menor energia, a velocidade da conversão interna de verã ser maior que a velocidade do cruzamento intersistemas, - ou a molécula emitirá uma fluorescência de fraca intensidade ou não emitirá devido ao estado de menor energia ser ($n\pi^*$), caindo nos casos discutidos anteriormente no capítulo IV, para acetofenona e benzaldeido, considerando que naquelas moléculas, os estados singlete não apresentaram o efeito da proximidade, favorecendo a maior velocidade do cruzamento intersistemas, daí porque aquelas moléculas sã fosforesceram.

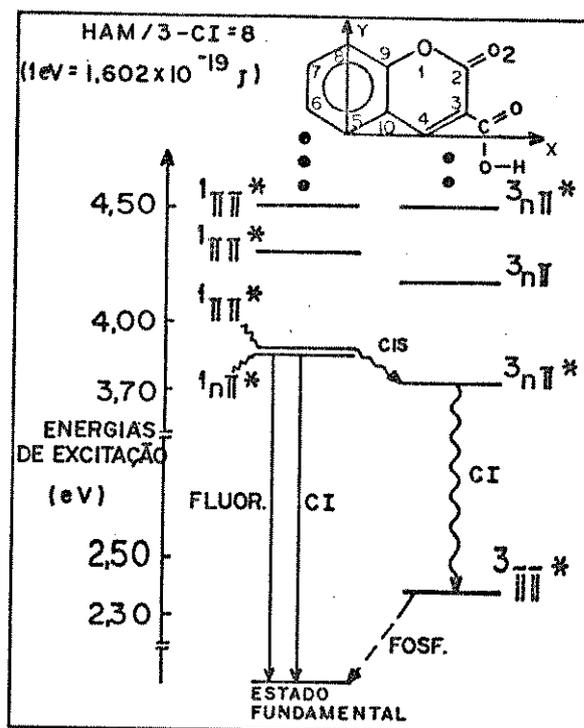


Figura VI.15 - A distribuição relativa dos estados excitados da 3-ácido carboxilcumarina em meio apolar, segundo o método HAM/3 e sua provável fotofísica.

As possibilidades de acoplamento spin-orbital para 3ACC são duas, foram calculadas com as funções de onda HAM/3 e estão na figura VI.16. A primeira possibilidade, segundo o cálculo, foi a mais provável e foi registrada na figura VI.15.

Em face ao efeito da proximidade nos estados singlete, possivelmente a velocidade do cruzamento intersistemas será menor que a da conversão interna, a fosforescência dessa molécula em meio apolar poderá ter uma intensidade mais fraca em relação a intensidade da fluorescência. A sua fotofísica, segundo a distribuição relativa dos estados excitados HAM/3 será muito semelhante a da 3AC e talvez terá como canal de desativação mais importante, a conversão interna.

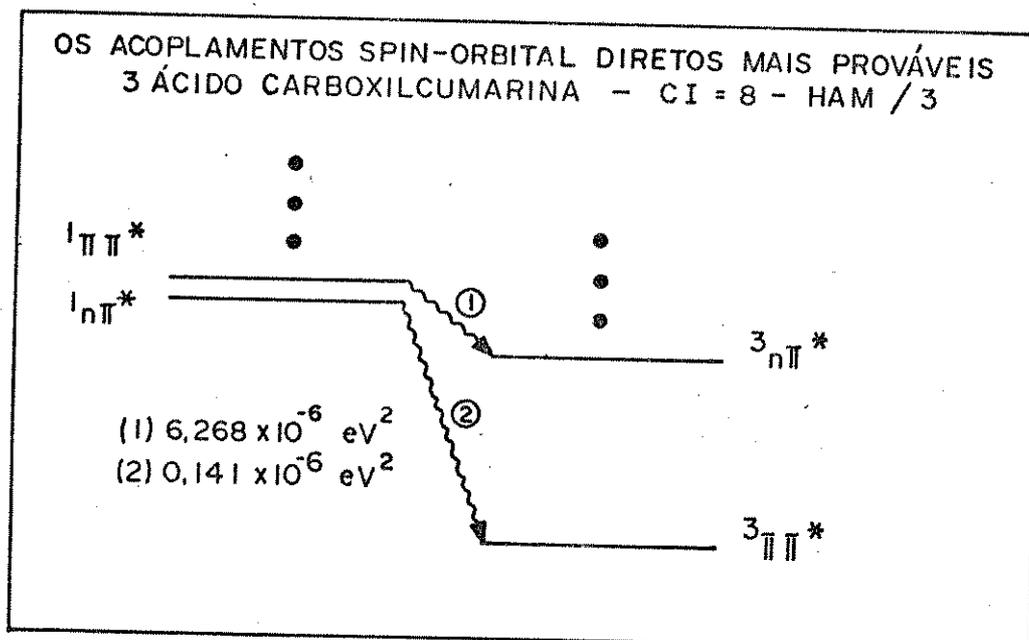


Figura VI.16 - Os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-órbital de um centro entre os estados ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) da 3-ácido carboxilcumarina.

O cálculo da 6,7 Dihidroxicumarina (6,7 DHC) foi feito utilizando-se a estrutura cristalográfica dessa molécula⁽¹⁵⁴⁾. O tempo de computação para o cálculo foi de 8 minutos e 47 segundos.

Na tabela VI.10 estão as energias de excitação HAM/3 para (6,7 DHC), nenhum experimental foi encontrado em meio apolar.

Na figura VI.17 estão as posições relativas propostas pelo HAM/3 que poderão ter sua precisão comprovada quando se tiver informações experimentais. Em vista disso se pode conjecturar sobre os mais prováveis canais de desativação da molécula, para talvez no futuro, serem devidamente constatadas.

A 6,7 DHC provavelmente emitirá uma fluorescência com maior caráter $^1(\pi\pi^*)$ que $^1(n\pi^*)$, a conversão interna não será o canal de desativação mais importante da molécula, pois prova-

Tabela VI.10

Energias de Excitação HAM/3 6,7-Dihidroxycumarina, eV

(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J)

Transições	Energias, C/CI= 8 [atomos]	f HAM/3
$1_{\pi\pi^*}$	3,576 [O ₂ -C ₄]	0,58719
$1_{n\pi^*}$	3,705 [O ₂ -C ₄]	0,00159
$1_{\pi\pi^*}$	4,063 [C ₅ -C ₄]	0,06464
$1_{\pi\pi^*}$	4,833 [O ₂ -C ₄]	0,19255
$1_{n\pi^*}$	5,429 [O ₂ -C ₉]	0,00122
$3_{\pi\pi^*}$	2,058 [O ₂ -C ₄]	
$3_{\pi\pi^*}$	3,061 [C ₅ -C ₄]	
$3_{\pi\pi^*}$	3,543 [C ₅ -C ₄]	
$3_{n\pi^*}$	3,560 [O ₂ -C ₄]	
$3_{\pi\pi^*}$	3,924 [O ₂ -C ₆]	

f = força do oscilador

velmente não ocorrerá o efeito da proximidade, $S_1-S_2 = 0,129$ eV. As possibilidades de acoplamento spin-orbital de primeira ordem foram calculadas com as funções de onda HAM/3 e as duas possibilidades propostas poderão ser equivalentemente responsáveis pelo acoplamento - ver figura VI.18. Neste caso, o acoplamento spin-orbital poderá ser mais rápido que a velocidade da conversão interna. Como a distribuição relativa dos estados excitados da 6,7 DHC assemelhou-se um pouco com a da cumarina em etanol - ver figura VI.6 - possivelmente as fotofísicas serão semelhantes, isto é, haverá emissão de fluorescência com maior caráter $^1(\pi\pi^*)$

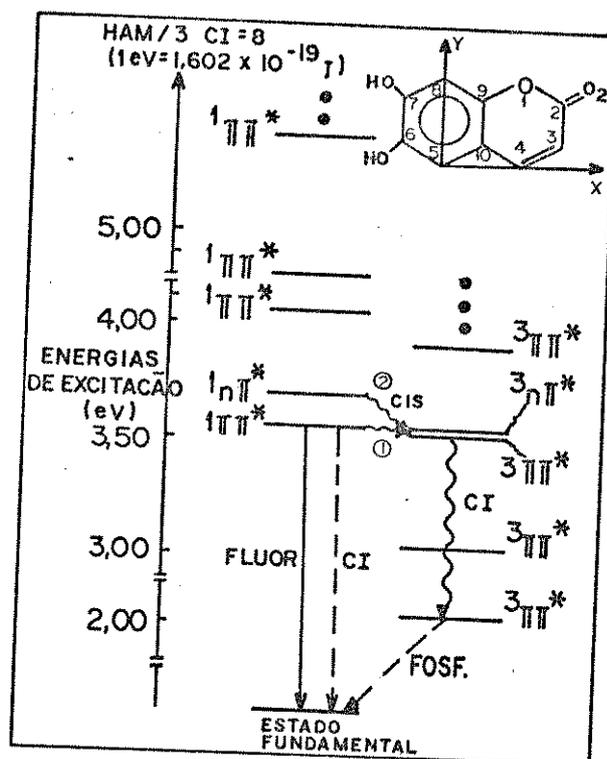


Figura VI.17 - A distribuição relativa dos estados excitados da 6,7-dihidroxycumarina em meio apolar, segundo o método HAM/3 e sua provável fotofísica.

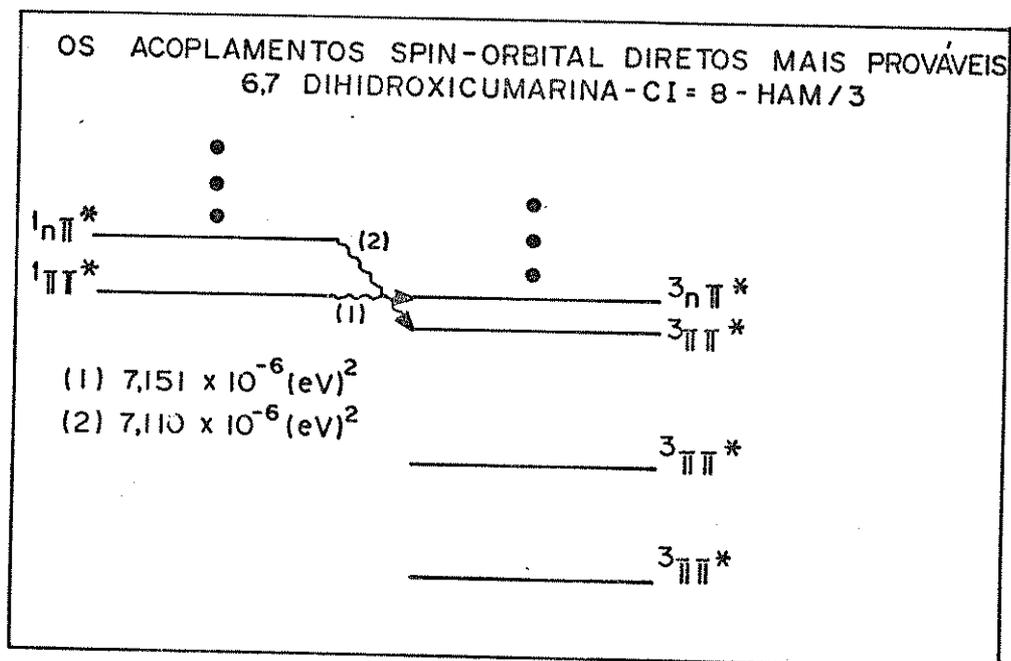


Figura VI.18 - Os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-orbital de um centro entre os estados ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) da 6,7-dihidroxycumarina.

e fosforescência $^3(\pi\pi^*)$, a velocidade do cruzamento intersistemas aumentará devido a ausência de fortes interações vibrônicas nos estados singletes.

O cálculo HAM/3 para 7,8 Dihydroxicumarina (7,8 DHC) foi baseado na estrutura cristalográfica da molécula⁽¹⁵⁵⁾, o tempo do cálculo foi de 8 minutos e 46 segundos.

Na tabela VI.11 estão as energias de excitação HAM/3, não foi encontrado na literatura medidas experimentais para a determinação do erro de cálculo.

Tabela VI.11

Energias de Excitação HAM/3 da 7,8-Dihydroxicumarina, eV.
(1eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J).

Transições	Energia CI = 8 [átomos]	f HAM/3
$^1_{\pi\pi^*}$	3,436 [O ₁₃ -C ₄]	0,29391
$^1_{n\pi^*}$	3,925 [O ₂ -C ₄]	0,01332
$^1_{\pi\pi^*}$	3,936 [O ₂ -C ₄]	0,28889
$^1_{\pi\pi^*}$	4,810 [O ₁₃ -C ₆]	0,21944
$^1_{\pi\pi^*}$	5,343 [O ₂ -C ₆]	0,20758
$^3_{\pi\pi^*}$	2,168 [O ₁₃ -C ₄]	
$^3_{\pi\pi^*}$	2,777 [O ₂ -C ₄]	
$^3_{\pi\pi^*}$	3,702 [O ₁₃ -C ₆]	
$^3_{n\pi^*}$	3,743 [O ₂ -C ₄]	
$^3_{\pi\pi^*}$	4,211 [C ₆ -C ₄]	

f = força do oscilador

Na figura VI.19 está a distribuição relativa dos esta-

dos HAM/3 se esta for aproximadamente realística, os mecanismos de desativação da 7,8 DHC mais prováveis, poderão ser sugeridos conforme a figura, infelizmente não foi possível se registrar a emissão da 7,8 DHC em N-hexano, para posterior comparação com as previsões HAM/3, mas se no futuro for registrada essa emissão em

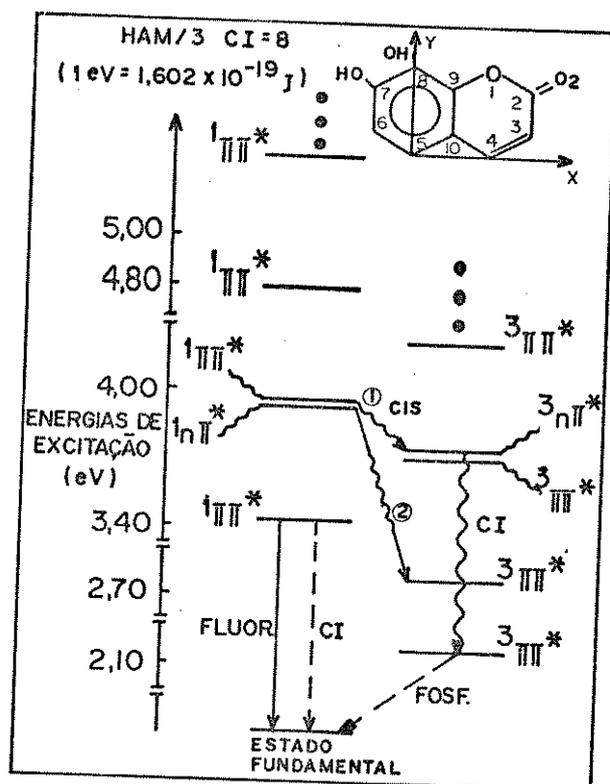


Figura VI.19 - A distribuição relativa dos estados excitados da 7,8-dihidroxycumarina em meio apolar, segundo o método HAM/3 e sua provável fotofísica.

meio apolar, as conjecturas feitas aqui talvez possam ajudar a elucidar as observações experimentais, o mesmo para a 6,7 DHC. Como o estado $^1(\pi\pi^*)$ está muito separado do estado $^1(n\pi^*)$ a fluorescência poderá ser o mecanismo de desativação mais importante, as desativações não radiativas conversão interna e cruzamento intersistemas terão muito pouca velocidade, logo a fosforescência terá uma fraca intensidade em relação a intensidade da fluorescência.

O cálculo do direto acoplamento spin-orbital está na figura VI.20 com três possibilidades de acoplamento, segundo o cálculo feito com a funções de onda HAM/3, as possibilidades (2) e (3) foram as mais prováveis e estão registradas na figura VI.19.

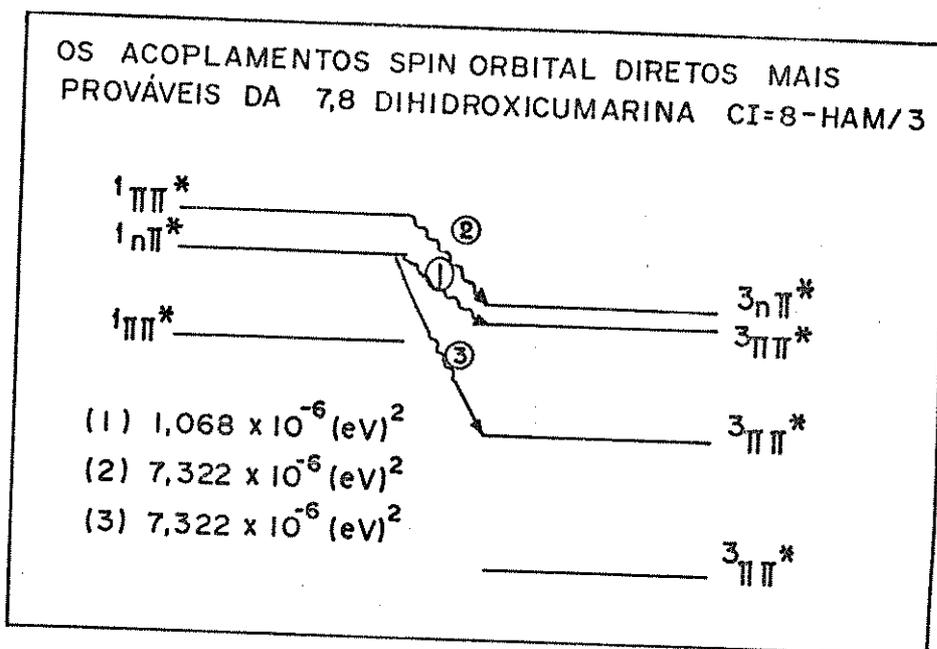


Figura VI.20 - Os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-orbital de um centro entre os estados $(\pi\pi^*)$ e $(n\pi^*)$ da 7,8-dihidroxicumarina.

O cálculo HAM/3 para 5,7 Dimetoxicumarina (5,7DMC) foi feito usando a estrutura cristalográfica da cumarina⁽⁷⁵⁾ e com auxílio do método MNDO⁽¹³¹⁾, adicionou-se à molécula os dois grupos metoxi. Conforme resultado da otimização MNDO, essa molécula também é planar, os outros metoxi estão no plano. O tempo de cálculo HAM/3 foi 14 minutos e 42 segundos.

Na tabela VI.12 estão as energias de excitação HAM/3, in

felizmente não foi encontrado na literatura resultados experimentais das energias de excitação em meio polar. A distribuição re

Tabela VI.12

Energias de Excitação do 5,7-Dimetoxicumarina, HAM/3, eV.
(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J).

Transições	HAM/3 C/CI= 8 [atomos]	f HAM/3
$^1_{\pi\pi^*}$	3,790 [C ₃ -C ₄]	0,64423
$^1_{\pi\pi^*}$	3,897 [C ₈ -C ₄]	0,02045
$^1_{n\pi^*}$	3,920 [O ₂ -C ₄]	0,00109
$^1_{\pi\pi^*}$	4,820 [O ₂₀ -C ₉]	0,00195
$^1_{n\pi^*}$	5,355 [O ₂ -C ₉]	0,00079
$^3_{\pi\pi^*}$	2,214 [C ₃ -C ₄]	
$^3_{\pi\pi^*}$	3,214 [C ₈ -C ₄]	
$^3_{n\pi^*}$	3,750 [O ₂ -C ₄]	
$^3_{\pi\pi^*}$	3,768 [O ₂₀ -C ₉]	
$^3_{\pi\pi^*}$	4,213 [C ₃ -C ₉]	

f = força do oscilador

lativa HAM/3 dos estados excitados está na figura VI.21, pode-se supor os mais prováveis mecanismos de desativação da 5,7 DMC. Observa-se que nos estados singlete, provavelmente não haverá um intenso efeito da proximidade - $S_1 - S_{n\pi^*} = 0,130$ eV entre os dois estados de menor energia, a emissão da fluorescência terá maior caráter $^1(\pi\pi^*)$, a desativação não radiativa tanto o acoplamento spin-orbital como a conversão interna, tem velocidades muito pou

co competitivas com a fluorescência, daí a fosforescência deverá ser muito fraca. As probabilidades de acoplamento spin-orbital de primeira ordem foram calculadas usando as funções de onda HAM/3 e os resultados estão na figura VI.22.

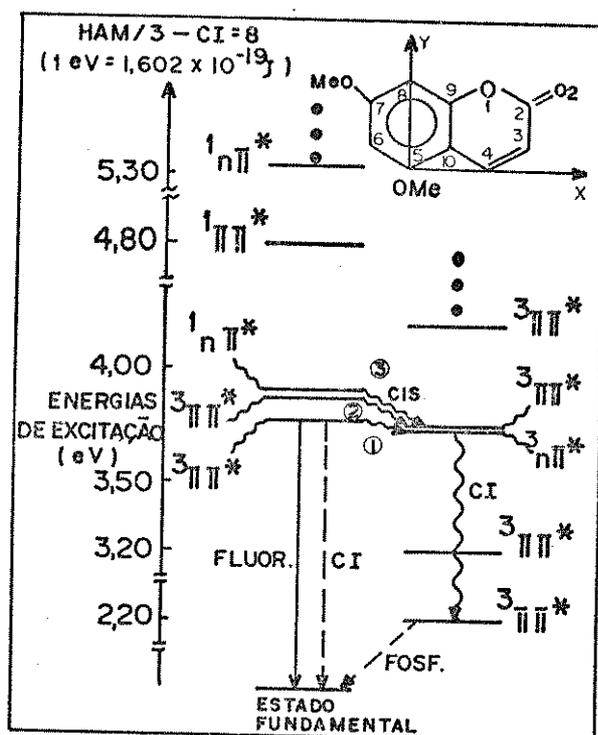


Figura VI.21 - A distribuição relativa dos estados excitados da 5,7-dimetoxicumarina em meio apolar, segundo o método HAM/3 e sua provável fotofísica.

As três possibilidades de acoplamento segundo o cálculo, têm possibilidades aproximadamente semelhantes e foram registradas na figura VI.21.

O cálculo para 7 etoxi-cumarina (7EC) foi feito usando-se a estrutura cristalográfica da cumarina⁽⁷⁵⁾, nela foi inclui

do o grupo etoxi, com auxílio do cálculo MNDO, que forneceu a geometria da (7EC) otimizada. O tempo de computação HAM/3 foi de 12 minutos e 42 segundos.

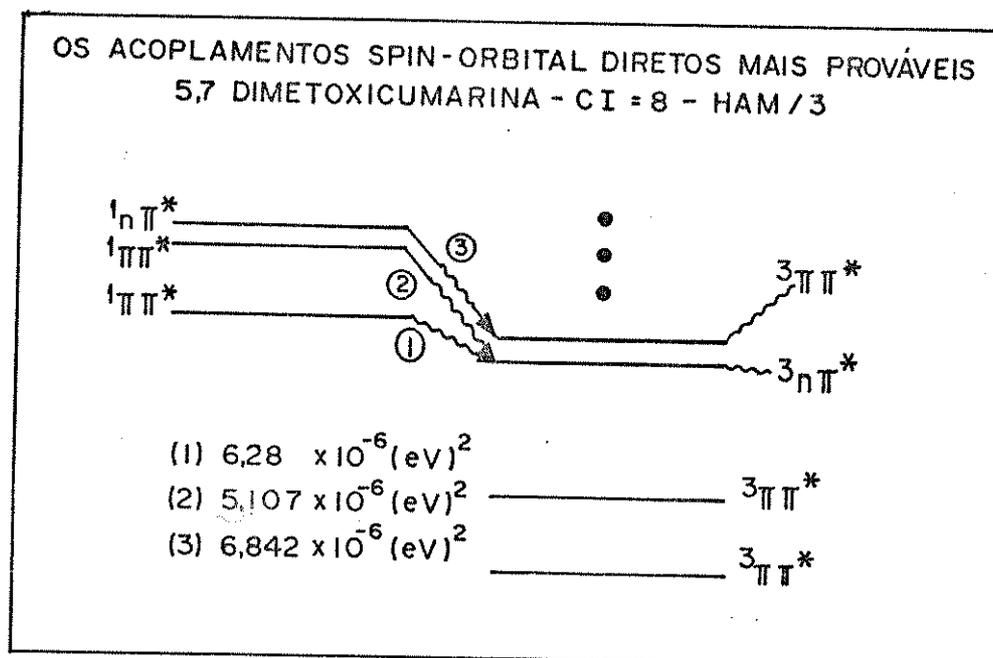


Figura VI.22 - Os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-orbital de um centro entre os estados ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) da 5,7-dimetoxicumarina.

Na tabela VI.13 estão as energias de excitação HAM/3, na literatura não foram encontradas as energias experimentais. Considerando que provavelmente a margem de erro do cálculo foi pequena ou muito próximo da realidade, algumas hipóteses podem ser feitas sobre prováveis mecanismos de desativação.

Na figura VI.23 está a distribuição relativa HAM/3 dos estados excitados da 7EC, provavelmente nos estados singlete de menor energia não haverá o efeito da proximidade, - $S_1 - S_{n\pi^*} = 0,339\text{eV}$ - a emissão da fluorescência provavelmente será o canal de desativação mais importantes dessa molécula. Com a ausência do efeito da proximidade, a velocidade da conversão interna não competi

Tabela VI.13

Energias de Excitação HAM/3 da 7-Etoxicumarina, eV.

(1eV = $1,602 \times 10^{-19}$)

Transições	Excitação HAM/3 CI = 8 [átomos]	f HAM/3
$1 \pi\pi^*$	5,765 [C ₃ -C ₄]	0,69297
$1 \pi\pi^*$	4,057 [C ₈ -C ₄]	0,00696
$1 n\pi^*$	4,104 [O ₂ -C ₄]	0,00710
$1 \pi\pi^*$	4,954 [C ₃ -C ₉]	0,00825
$1 n\pi^*$	5,466 [O ₂ -C ₉]	0,02680
$3 \pi\pi^*$	2,159 [C ₃ -C ₄]	
$3 \pi\pi^*$	3,488 [C ₈ -C ₄]	
$3 \pi\pi^*$	3,661 [C ₆ -C ₄]	
$3 n\pi^*$	3,948 [O ₂ -C ₄]	
$3 \pi\pi^*$	4,130 [C ₃ -C ₉]	

f = força do oscilador

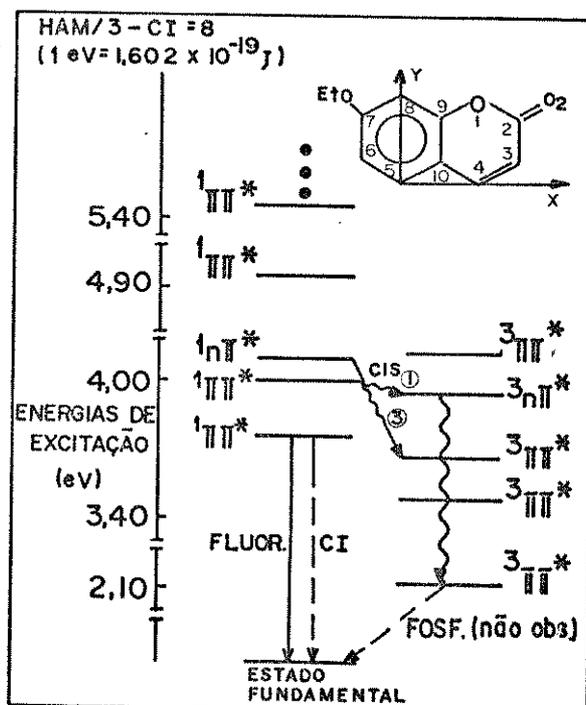


Figura VI.23 - A distribuição relativa dos estados excitados da 7-etoxicumarina, segundo o método HAM/3 e uma sugestão da sua fotofísica.

rã com a velocidade do cruzamento intersistemas, e ambas serão mecanismos muito lentos em relação a fluorescência ($\pi\pi^*$). A fluorescência deverá ser muito fraca, devido a baixa população do estado triplete.

Na figura VI.24 estão os resultados dos cálculos do elemento de matriz spin-orbital primeira-ordem, foram sugeridas três possibilidades de acoplamento e segundo o cálculo as sugestões (1) e (3) foram as mais prováveis daí terem sido registradas na figura VI.23.

Na tabela VI. 14 estão as energias de excitação HAM/3 para a 7-hidroxycumarina (7HC), não foram encontradas na literatura

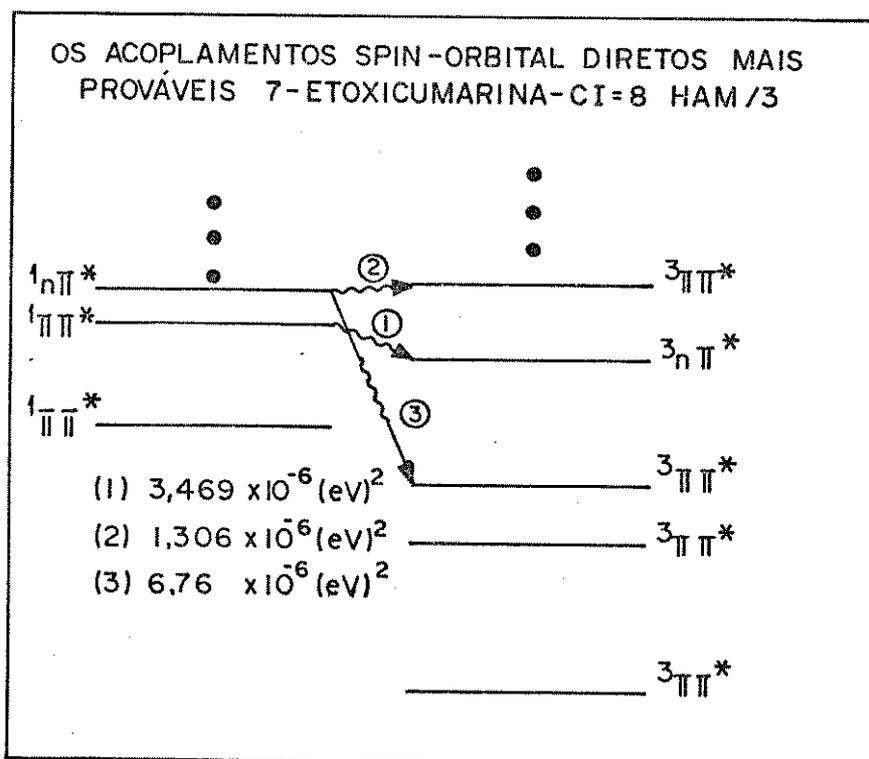


Figura VI.24 - Os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-orbital de um centro entre os estados ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) da 5,7-dimetoxicumarina

ra as energias de excitação experimental em meio apolar. Os cál

Tabela VI. 14

Energias de Excitação HAM/3 da 7-Hidroxycumarina, eV
(1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J)

Transições	Energias HAM/3 CI= 8 [átomos]	f HAM/3
$^1(\pi\pi^*)$	3,733 [C ₃ -C ₄]	0,65056
$^1(n\pi^*)$	3,873 [O ₂ -C ₄]	0,00069
$^1(\pi\pi^*)$	4,026 [C ₈ -C ₄]	0,01288
$^1(\pi\pi^*)$	4,920 [C ₈ -C ₄]	0,01985
$^1(n\pi^*)$	5,188 [O ₂ -C ₉]	0,00012
$^3(\pi\pi^*)$	2,099 [C ₃ -C ₄]	
$^3(\pi\pi^*)$	3,446 [C ₈ -C ₄]	
$^3(\pi\pi^*)$	3,637 [C ₆ -C ₄]	
$^3(n\pi^*)$	3,722 [O ₂ -C ₄]	
$^3(\pi\pi^*)$	4,049 [C ₃ -C ₉]	

f = força do oscilador

culos HAM/3 foram feitos com a estrutura cristalográfica da cumarina⁽⁷⁵⁾, sendo o grupo (OH) incluído na molécula, com auxílio do método MNDO⁽¹³¹⁾, através de cálculos de otimização da geometria molecular. O tempo de cálculo HAM/3 foi 7 minutos e 9 segundos.

Na figura VI.25 estão as posições relativas HAM/3 dos estados excitados da (7HC). Nos estados singlete, a interação vibrônica entre os estados de menor energia será fraca - $S_1-S_2=0,140$ eV-

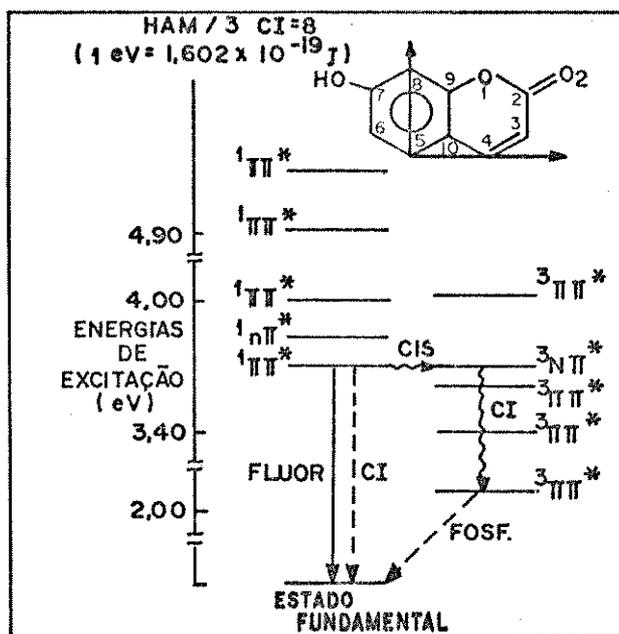


Figura VI.25 - A distribuição relativa dos estados excitados da 7-hidroxycumarina, segundo o método HAM/3 e uma sugestão da sua provável fotofísica.

e a fluorescência provavelmente será o mecanismo de desativação mais importante, com forte caráter $1(\pi\pi^*)$. A velocidade da conversão interna, possivelmente competirá com a velocidade do cruzamento intersistemas, a fosforescência em vista disso terá mais fraca intensidade em relação a intensidade da fluorescência. As possibilidades de acoplamento spin-orbital foram calculadas e estão na figura VI.26, o mais provável acoplamento calculado, foi o primeiro e está registrado na figura VI.25.

Foi feito um cálculo de energias de excitação HAM/3 para o complexo formado por ponte de hidrogênio 7 HC-etanol no intuito de verificar as modificações da distribuição relativa dos estados excitados, tentando grosseiramente, como foi mostrado anteriormente para a cumarina, simular a molécula em um meio polar (etanol). A otimização da geometria foi feita com o método

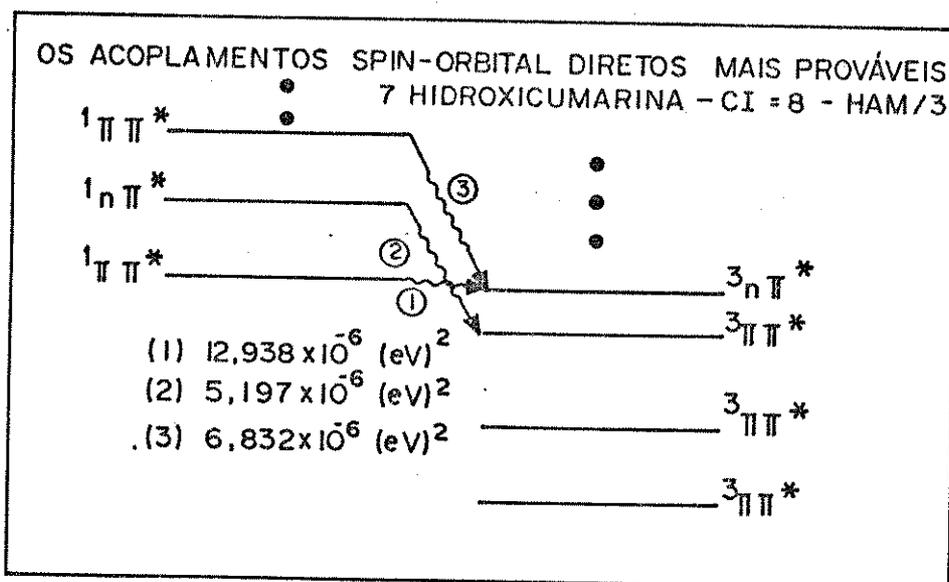


Figura VI.26 - Os quadrados absolutos do elemento de matriz spin-orbital de um centro entre os estados ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) da 7-hidroxycumarina

HAM/3 através do cálculo de calor de formação do complexo, a distância ideal da ponte (O---H) foi $1,72 \text{ \AA}$ e o ângulo entre o etanol e a 7HC que estava contida no plano xy foi de 150° , o ângulo da ponte (C-O---H) calculado também pelo método HAM/3 foi 85° , semelhante ao da cumarina-etanol. O tempo de cálculo foi de 18 minutos.

Na tabela VI.15 estão as energias de excitação HAM/3 comparadas com o experimental. O erro médio $^1(\pi\pi^*)$ foi próximo ao erro limite estabelecido pelos autores do método já comentado no capítulo V, apesar disso, na figura VI.27 pode-se ver que a distribuição relativa HAM/3 dos estados excitados, guarda alguma coerência ao comparar-se esta figura com a figura VI.25, onde encontra-se a distribuição relativa HAM/3 dos estados excitados da 7HC. A diferença de energia relativa entre os estados de menor energia ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) foi bem maior, isto é, o efeito da ponte aumentou as energias relativas dos estados ($n\pi^*$) singlete - S_1 - $S_2 = 0,555 \text{ eV}$ e tripleto. Na figura VI.26, a formação de ponte

de hidrogênio mudará a distribuição relativa dos estados ($n\pi^*$), os mecanismos da desativação também mudarão, é provável que o principal canal de desativação da 7HC em etanol será uma intensa fluorescência com caráter ($\pi\pi^*$). Devido a ausência do efeito da proximidade, a velocidade da conversão interna não deverá ser competitiva, a posição relativa do estado $^1(n\pi^*)$ será muito afastada do estado de menor energia $^1(\pi\pi^*)$. O acoplamento spin-orbital de primeira ordem foi considerado o mesmo calculado para a 7HC, porém neste caso, sua velocidade deverá ser muito baixa, assim como a população do estado triplete.

Se o cálculo HAM/3 for realístico essa molécula em etanol se desativará *a priori* via emissão radiativa (fluorescência), a desativação não radiativa será desprezível, assim como o acoplamento spin-orbital. Essas características aqui demonstradas para 7HC-etanol, através dos cálculos HAM/3, são as exigidas para um corante ser utilizado como meio ativo de lasers de corante, ver capítulo IV.

O método HAM/3 é um método semi empírico cujos resultados devem sempre ser comparados com o experimental, caso contrário os cálculos assumem um caráter muito qualitativo. Tendo em mente isso, observações preliminares e de caráter predominantemente qualitativo podem ser feitas abordando dois aspectos: o primeiro está relacionado com o efeito da ponte de hidrogênio entre soluto e solvente que produziu um aumento na energia relativa dos estados ($n\pi^*$) singlete e triplete, com isso modificou a fotofísica da molécula, em relação a molécula isolada. Foi estudado também o efeito da força da ponte de hidrogênio entre soluto-solvente, sendo que o solvente utilizado foram alcoois fluo-
rados, este efeito provocou um acentuado aumento de energia relativa dos estados excitados ($n\pi^*$) singlete e triplete, mudando a

fotofísica da cumarina, em relação aquela envolvendo pontes de hidrogênio mais fracas, como a formada entre cumarina e etanol. Se os cálculos HAM/3 para esses dois tipos de pontes (fraca e forte) produziram resultados que correspondem à realidade, pode-se dizer que em etanol os mecanismos de desativação mais importantes da cumarina serão a fluorescência e a fosforescência, quando o meio for o álcool fluorado, o canal de desativação mais importante será a fluorescência e em segundo plano a fosforescência, devido a população do estado $^1(n\pi^*)$ ficar um tanto difícil, por causar maior diferença de energia relativa, com o estado de menor energia $^1(\pi\pi^*)$. A desativação não radiativa CI será de pouca importância por causa da ausência do efeito da proximidade em meio polar hidroxílico.

O segundo está relacionado com o efeito do substituinte. A cumarina tem dois comportamentos fotofísicos diferentes, uma quando os substituintes doadores de elétrons estão na posição 7 e são doadores de elétrons e outra quando os substituintes estão em outras posições da molécula supondo um meio apolar.

No primeiro caso o canal de desativação mais importante foi a fluorescência, a velocidade da conversão interna foi maior que a velocidade de cruzamento intersistemas e entre os estados singlete de menor energia as interações vibrônicas não foram muito fortes. Essas cumarinas foram: 7EC; 7HC; 5,7DMC; 6,7DHC e 7,8 DHC. A cumarina foi tomada como modelo fotofísico de referência.

No segundo caso observou-se que o canal de desativação mais importante foi a conversão interna, em face da existência de fortes interações vibrônicas entre os estados de menor energia singlete (efeito da proximidade), que favoreceu o aumento

de velocidade da conversão interna. A desativação radiativa ocorreu através de emissão de fraca fluorescência e fraquíssima fosforescência. Essas cumarinas foram: 6MC; 7MC; 3AC; 3ACC; as duas últimas deslocaram os estados ($n\pi^*$) singlete e triplete acentuadamente para o vermelho, tornando o estado $^1(n\pi^*)$, de menor energia singlete.

No geral o efeito da ponte de hidrogênio promoveram deslocamentos relativos dos estados ($n\pi^*$) singlete e triplete, para o azul. Os substituintes doadores de elétrons na posição 7 da cumarina, deslocaram os estados $n\pi^*$ para o azul. Os outros substituintes deslocaram os estados ($n\pi^*$) singlete e triplete para o vermelho.

Para se obter uma conclusão definitiva, tem-se que comparar os resultados teóricos com resultados experimentais, senão os resultados teóricos não passarão de conjecturas a espera de que resultados experimentais no futuro as aprovem ou não.

VI.5) A Reatividade das Cumarinas segundo o Método HAM/3

Fukui em 1952^(156,157), propôs a teoria dos elétrons de fronteira, para explicar a reatividade química de sistemas planares conjugados. Segundo essa teoria, a substituição eletrofílica em hidrocarbonetos aromáticos, poderá ocorrer na posição de maior densidade eletrônica, do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO). A substituição nucleofílica dar-se-á no átomo de carbono, onde o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO), mostrar maior densidade. Estes orbitais são conhecidos como orbitais fronteiras.

O cálculo HAM/3 fornece informações sobre orbitais HOMO e LUMO. A partir dessas informações pode-se obter os coeficientes de atividade e a distribuição de carga HOMO e LUMO da molécula.

Como ensaio, foi feito esse cálculo para 2-pirona, os resultados estão na tabela VI.16. Os valores obtidos para as características eletrônicas da molécula, permitiu considerar o problema do relacionamento entre a distribuição eletrônica e sua reatividade. Esse relacionamento só poderá ser feito através de uma grosseira aproximação, a aproximação de uma molécula isolada. Assumindo-se que a reatividade pode ser determinada pelas características de uma molécula isolada. Usando esse ponto de vista, o substituinte, em reações de substituição eletrofílica, deve atacar primeiro, conforme Fukui, o sítio de maior densidade de carga negativa de HOMO. No caso da 2-pirona, é a posição 3. Como não há dados experimentais de reações de substituição eletrofílica para 2-pirona na literatura, serão usados dados pertencentes a uma 2-pirona substituída, a 6-fenil-2-pirona⁽¹⁵⁸⁻¹⁵⁹⁾. A bromação da 6-fenil-2-pirona sob condições severas produz o 3-bromo-6-fenil-2-pirona^(158,159), o que está de acordo com o resultado do cálculo HAM/3.

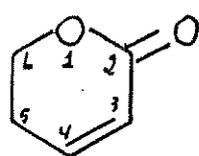
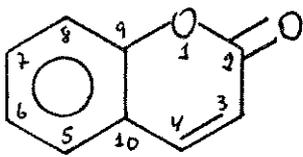
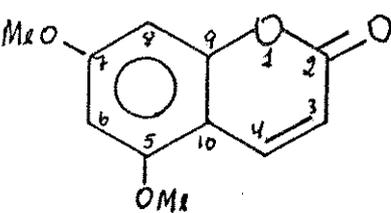
O principal ponto de ataque nucleofílico em reações de substituições, seria o carbono 4 da 2-pirona - ver tabela VI.16 os orbitais LUMO, o que está de pleno acordo com o cálculo HAM/3.

Os resultados deste teste indicam que o método HAM/3 pode fornecer boas previsões de reatividade para esse tipo de moléculas planares com simetria Cs.

A cloração e bromação da cumarina levam a formação do

Tabela VI.16

Valores dos Coeficientes de Atividades (CA) e Distribuição de Cargas (DC) HAM/3 para 2-pirona, Cumarina e 5,7-dimetoxicumarina

Compostos	Número do átomo	C.A.		D.C.	
		HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	1	-0,296	0,376	0,088	0,141
	2	-	-0,293	-	0,086
	3	-0,466	-0,482	0,217	0,232
	4	-0,195	0,607	0,038	0,368
	5	0,460	-	0,212	-
	6	0,389	-0,490	0,151	0,240
	Ox	0,494	0,298	0,244	0,089
	1	-0,275	-0,237	0,076	0,056
	2	-	0,240	-	0,058
	3	-0,425	0,489	0,181	0,239
	4	-0,236	-0,510	0,056	0,260
	5	-	0,388	-	0,151
	6	-0,296	-	0,088	-
	7	-0,276	-0,373	0,076	0,139
	8	0,102	0,272	0,010	0,074
	9	0,332	0,206	0,110	0,042
	10	0,338	-0,207	0,114	0,043
Ox	0,476	0,085	0,227	0,085	
	1	-	-0,262	-	0,069
	2	-	0,283	-	0,080
	3	-0,464	0,455	0,215	0,207
	4	-0,185	-0,566	0,034	0,320
	5	0,205	0,339	0,042	0,115
	6	-0,149	-	0,022	-
	7	-0,286	-0,348	0,082	0,121
	8	-0,271	0,119	0,073	0,014
	9	0,150	0,247	0,023	0,061
	10	0,429	-	0,184	-
Ox	-0,366	-0,309	0,134	0,096	

Ox = Oxigênio da Carbonila.

3,6-dihalo derivados (158,159). O cálculo HAM/3 sugeriu que um ataque eletrofílico ocorreria preferencialmente no C_3 , é em segundo plano no C_6 o fator complicação para substituição em C_3 , pode ser o impedimento estérico devido ao grupo carbonila e cumarina. Mais uma vez o cálculo concordou com o experimental - ver tabela VI.16 (HOMO). A mais alta carga positiva na cumarina está no C_3 , uma reação de substituição nucleofílica, ocorreria preferencialmente nesta posição, segundo o método HAM/3 - ver tabela VI.16 (LUMO).

Será mostrado apenas para um derivado da cumarina, esse tipo de cálculo HAM/3. A 5,7 DMC mostrou conforme Tabela VI.16 (HOMO), que o C_3 preferencialmente, sofreria ataque eletrofílico em uma reação de substituição eletrofílica. Um ataque nucleofílico provavelmente ocorreria *à priori* no C_3 segundo o cálculo HAM/3 - ver tabela VI.16 (LUMO). Infelizmente não há informações experimentais sobre os dois tipos de reações, mas no futuro esses resultados poderão talvez servir para ajudar de alguma forma o químico orgânico neste tipo de reação.

Uma outra informação que pode ser obtida desse tipo de cálculo é a provável região da molécula onde ocorreu as transições ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) assim como a reatividade no estado excitado.

Por exemplo, a cumarina, como já foi comentado no capítulo III, emitiu fosforescência em meio polar e apolar, essa fosforescência tem natureza parcialmente localizada no anel da pirona, exatamente na dupla ligação entre os carbonos (C_3-C_4). Na tabela VI.16 (LUMO) pode-se observar através da distribuição de cargas e os coeficientes de atividades HAM/3 para a cumarina que a maior densidade de elétrons π estão nos carbonos 3 e 4, sugerin

do que as emissões ($\pi\pi^*$) singlete e triplete podem ser oriundas dessa região e as emissões ($n\pi^*$) do oxigênio da carbonila.

Como foi comentado no capítulo IV, a cumarina não é cineticamente reativa no estado excitado singlete, e não reage através de cicloadição com base timina do DNA, mas a cumarina triplete tem longa vida e exibiu alta reatividade para cicloadição (fotodimerização), através da dupla ligação da pirona^(56,55,63), conforme foi sugerido pelo cálculo HAM/3 - tabela VI: 16 LUMO - devido a alta densidade eletrônica na dupla ligação da pirona C_3-C_4 . É a única cumarina de 27 testadas que foi capaz de interagir com o DNA⁽¹⁰⁹⁾, via estado excitado singlete com uma base pirimidina. O aumento da reatividade da 5,7 DMC está relacionada com a transferência de carga intramolecular para a reativa dupla ligação C_3-C_4 ⁽⁶³⁾, o que foi constatado pelo cálculo HAM/3 na tabela VI.16 D.C. LUMO.

O objetivo desse trabalho não foi discutir reatividade de moléculas, esta pequena seção tem a intenção apenas de mostrar que o cálculo HAM/3 pode ser aplicado nesta linha de pesquisa ajudando a elucidar os resultados experimentais. Conforme os resultados aqui mostrados as previsões HAM/3 nesse tipo de cálculo foram razoáveis.

Existem métodos teóricos especialmente construídos para cálculos de índice de reatividade, no estado fundamental e excitado^(55,158,159), mas quando não se tiver esses métodos à mão, pode-se usar o método HAM/3 que poderá fornecer resultados razoáveis, além de ser muito econômico, pois precisa de curto tempo de computação para fornecer esses resultados, por exemplo, para a cumarina precisou-se de 11 minutos e 11 segundos, seus resultados mostraram-se muito realísticos para as cumarinas.

CAPÍTULO VII

DISCUSSÃO E CONCLUSÃOVII.1) A Fotofísica da Cumarina em n-hexano a 77K.

A análise inicial dos resultados experimentais do comportamento fotofísico da cumarina, extraída de produtos de produtos naturais da Amazonia, em n-hexano a 77K envolvendo o efeito da concentração, o efeito da temperatura, o efeito do átomo pesado externo e o efeito da força da ponte de hidrogênio, feita no capítulo III levaram a algumas conclusões preliminares. No capítulo VI, foram feitos cálculos usando o novo método semi empírico de orbitais moleculares HAM/3, para a cumarina, em meios simulados, apolar (N-hexano) e polar (complexo formado por pontes de hidrogênio entre cumarina-etanol), para observação do efeito da força da ponte de hidrogênio (complexos formados entre a cumarina-2,2,2-trifluoroetanol (TFE) e 3,3,3,1,1,1-hexafluoro-iso-propanol). Neste caso, uma previsão da fotofísica dessa molécula, foi feita.

O objetivo desta seção é discutir e, se possível, concluir sobre a fotofísica da cumarina, no meio apolar, através da comparação entre resultados experimentais e dos cálculos.

Song^{155,157} ao discutir os estados excitados da cumarina, concluiu que enquanto não tivesse informações sobre a energia dos estados ($n\pi^*$)singlete e triplete, nada se poderia definir concretamente sobre as propriedades dos estados excitados da cumarina. Através da espectroscopia de luminescência convencional, é muito difícil a elucidação desse ponto, mas com a ajuda de estu

dos teóricos, talvez esse problema fosse esclarecido⁽⁵⁵⁾.

O estudo do efeito da concentração do sistema cumarina-n-hexano, mostrou na concentração $\sim 10^{-6}$ M, uma fluorescência deslocada para o azul, em relação a fluorescência desse sistema, na concentração $\sim 10^{-3}$ M. A emissão observada em $\sim 10^{-6}$ M, aparentemente nunca foi observada antes e provavelmente foi a emissão do monômero da cumarina, devido a mesma ter sido proveniente de uma solução muito diluída e ter mostrado um razoável deslocamento para o azul - ver a figura III.6.B e C.

Song^(55,57,62) estudou o efeito do solvente nos estados excitados da cumarina, usando um meio apolar (isopentano) e outro polar (etanol), porém o estudo comparativo entre as emissões a 77K, foi feito com a emissão de excímeros em meio apolar - ver figura III.6B.

Os resultados da polarização da fluorescência do provável monômero da cumarina em n-hexano, associados a estudos de semelhança de contorno - ver figura III.7 - indicaram que provavelmente a contribuição do estado $S_1(\pi\pi^*)$, foi maior que a do estado $S_2(n\pi^*)$, se isto for verdade, o estado de menor energia talvez tenha sido um estado $^1(\pi\pi^*)$. A emissão da fosforescência provavelmente foi de um estado $^3(\pi\pi^*)$, devido a banda 0-0 ter grau de polarização negativo e o tempo de vida entre 0,45-0,47⁽⁵⁵⁾. Como a intensidade da emissão a $\sim 10^{-6}$ M foi fraca em comparação com a da emissão na concentração $\sim 10^{-3}$ M e com a atribuição na fluorescência da 7EC do modo de deformação fora do plano (C-H), que está associada a dupla ligação da pirona^(57,80,81,161), que é uma região molecular próxima da carbonila, teve-se as indicações preliminares do efeito da proximidade nos estados $S_1(\pi\pi^*)$ e $S_2(n\pi^*)$, promovido provavelmente por um modo vibracional.

O estudo do efeito da temperatura nesse sistema, observou-se - ver figura III.10 - que o aumento da temperatura, pode ter excitado termicamente, as vibrações fora do plano, aumentando a mistura dos estados $S_1(\pi\pi^*) - S_2(n\pi^*)$ ⁽³⁹⁾. A dependência da temperatura, foi aparentemente muito similar para a fluorescência e fosforescência - houve um decrescimento gradual de ambas emissões logo, os efeitos da temperatura observados, podem ser devido a um outro processo diferente da fluorescência ou cruzamento intersistemas, o que pode ser atribuído ao provável aumento térmico da conversão interna, predito pelo modelo de cálculo do efeito da proximidade⁽⁴⁰⁾. Significou que quando a temperatura aumentou, os estados S_1-S_2 ficaram mais misturados e quando a temperatura caiu, diminuiu a excitação térmica da deformação fora do plano (C-H) e a forte interação vibrônica ficou mais acentuada, em meio polar, talvez o efeito da proximidade seja o canal dominante na relaxação eletrônica da cumarina.

Mais evidências sobre a importância do efeito da proximidade, foram obtidas através do efeito do átomo pesado externo - ver figura III. 15 - onde a Irel P/F cresceu indo do dureno, onde registrou-se fraquíssima fluorescência, até o TBB, onde a fosforescência foi predominante - ver figura III.15. Provavelmente, como era esperado, a velocidade do cruzamento intersistemas foi estimulada em detrimento da velocidade da conversão interna, devido ao possível mascaramento das vibrações fora do plano, o que pode ter sido evidenciado pela ausência do modo vibracional, atribuído a deformação do (C-H) fora do plano, no espectro da fosforescência do DBB e TBB - ver tabela III.8.

O resultado do cálculo HAM/3 para a cumarina, simulando o meio apolar - ver figura VI.2 - parece estar de acordo com as ob

servações experimentais. Como o efeito da proximidade envolve interações vibrônicas entre estados excitados, cuja a diferença de energia S_1-S_2 , é da ordem de aproximadamente (0,123 eV)⁽⁴⁰⁾, a única forma de se poder comparar os cálculos entre uma molécula e outra, envolvendo pequenas diferenças de energia, foi mantendo o erro do cálculo constante, através de cálculos sempre nas mesmas condições para todas as moléculas, isto é, mantendo a mesma orientação para todas as moléculas nos dados de entrada, o mesmo número de interação de configuração, etc.

A distribuição relativa dos estados excitados HAM/3 singlete da cumarina, mostrou que o estado de menor energia S_1 foi ($\pi\pi^*$) e o S_2 ($n\pi^*$), a diferença de energia dos estados $S_1(\pi\pi^*) - S_2(n\pi^*)$ quase degenerados foi 0,037 eV, caindo dentro da faixa das fortes de interações vibrônicas⁽⁴⁰⁾, o que está de pleno acordo, com as sugestões experimentais, sobre a provável importância do efeito da proximidade, na relaxação da cumarina em n-hexano. O cálculo justificou a fraca intensidade de emissão, mostrando a eficiência do efeito da proximidade entre S_1 e S_2 o provável principal causador do aumento da velocidade da conversão interna. A menor velocidade do cruzamento intersistemas foi demonstrada pelo aumento da velocidade da conversão interna e pela fraca intensidade relativa da fosforescência,.

O cálculo tentativa HAM/3 do acoplamento spin-orbital direto da cumarina está na figura IV.3, segundo o HAM/3, a maior possibilidade de acoplamento spin-orbital direto um centro pareceu ser substancial $|\beta|^2 = \langle {}^1_{\pi\pi^*} | H_{so} | {}^3_{n\pi^*} \rangle$, entretanto não foi possível estimar a verdadeira contribuição enquanto experimentalmente não se registrar a localização do estado ($n\pi^*$). Claro que outras transições de dipolo fora do plano podem também contribuir

ou diretamente (primeira ordem) ou vibronicamente.

As previsões do acoplamento spin-orbital para a cumarina baseadas na simetria da molécula estão nas figuras III.2-III.5.

A previsão da figura III.4.B, foi provavelmente a que talvez possa retratar de forma mais realística, a proveniência da fosforescência da cumarina em meio apolar, isto é, um acoplamento spin-orbital direto com interação vibrônica.

Para moléculas planares aromáticas, os mecanismos tipo figura III.4.B, têm como momento de transição radiativo do acoplamento spin-orbital vibrônico⁽³⁹⁾:

$$M(T_1 \rightarrow S_0) = \frac{\langle 1_{\pi\pi^*} | H_{so} | 3_{n\pi^*} \rangle}{|E(1_{\pi\pi^*}) - E(3_{\pi\pi^*})|} \frac{\langle 3_{n\pi^*} | H_v | 3_{\pi\pi^*} \rangle}{|\tau = (3_{n\pi^*}) - E(3_{\pi\pi^*})|} \times M(1_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0) \quad (3A)$$

onde foi assumido que somente um estado eletrônico, faz uma contribuição dominante para os elementos de matriz do acoplamento spin-orbital ou acoplamento vibrônico.

O momento da transição radiativa $T_1 \rightarrow S_0$, depende da grandeza do acoplamento dos elementos de matriz no momento de transição, das transições singlete-singlete de perturbação e da diferença de energia entre os estados que interagem.

Para determinação do caráter do estado T_1 , usou-se a polarização óptica. O critério usado foi que as características da polarizações da emissão do estado triplete de menor energia, foram determinadas pelas propriedades radiativas do estado singlete, responsáveis pelo acoplamento spin-orbital. Para medir a polarização óptica, foi usado o método de fotoseleção.

A polarização óptica foi muito usada para determinação do caráter do estado triplete S_1 de cetonas aromáticas^(125,162-165).

O critério usado foi revisado no capítulo I, de modo que as características da emissão do T_1 , foram determinadas por propriedades radiativas do estado singlete, ao qual ele foi acoplado spin-orbitalmente. As polarizações foram feitas a 77K, usando o método de fotoseleção (para revisão do método, ver referência (166)).

Com esse critério, o benzaldeído e derivados para-halogeados, tiveram seus estados T_1 , determinados como estado $^3(n\pi^*)$ (164,165). A determinação por polarização do estado T_1 da acetofenona e derivados, levou Li e Lim⁽¹⁵⁾ a observarem que a mistura vibrônica pode alterar as características da polarização e produzir medidas de polarização inconclusivas, - ver capítulo I. A polarização óptica parece ser um critério adequado para caracterização do estado triplete de menor energia, sempre que o segundo estado excitado triplete seja ~ 0,13 eV - 0,17 eV ou 3-4Kcal/mol, menos estável que o estado excitado triplete de menor energia⁽¹¹⁾.

Com esse critério, observou-se experimentalmente a emissão da fluorescência com polarização no plano pouco positiva, possivelmente devido ao efeito da proximidade - larga banda de fluorescência e curto tempo de vida, (abaixo de 2ns)⁽⁵⁷⁾ entre S_1 e S_2 da cumarina. E a fosforescência com polarização fora do plano $^3(\pi\pi^*)$ (55,57).

Baseado nos cálculos HAM/3, polarização da fosforescência⁽⁵⁵⁾, espectroscopia EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica)⁽⁵⁴⁾, absorção triplete-triplete⁽⁷⁹⁾, e tempo de vida⁽⁵⁵⁾, confirmou-se que o estado de menor energia triplete da cumarina é $^3(\pi\pi^*)$.

Considerando as limitações experimentais deste trabalho e também as limitações de um cálculo semi empírico, acredita-se

que mesmo assim alguma conclusão pode ser sugerida. O estudo da fotofísica da cumarina em meio apolar levou às seguintes conclusões:

A emissão do monômero da cumarina ocorreu em $\sim 10^{-6}$ M. A fluorescência, considerando as medidas experimentais e teóricas, foi emitida com maior contribuição no estado $^1(\pi\pi^*)$. O estado $(n\pi^*)$ tem sua posição relativa acima do estado $^1(\pi\pi^*)$, de menor energia, os dois parecem estar aproximadamente degenerados, a mistura dos estados S_1-S_2 ocorreu através do modo vibracional fora do plano conforme o assinalado por tentativa nas fluorescências da 7EC e 7HC, devido ao efeito da proximidade. Quando houver melhor resolução da fluorescência como nas cumarinas citadas talvez se possa confirmar essa observação.

Muito cuidado deve ser tomado, ao se estudar as cumarinas comparativamente, através do efeito do solvente, pois em meio apolar ela é pouco solúvel, podendo fotodimerizar-se ou formar excímeros com razoável facilidade⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾, em vista disso, é recomendável um estudo do efeito da concentração como o feito neste trabalho, evitando a possibilidade de comparações errôneas⁽⁵⁵⁾.

A formação do estado triplete procedeu seguramente via acoplamento spin-orbital-vibronico, segundo os cálculos HAM/3, evidências experimentais⁽⁵⁵⁾, por exemplo, na distribuição relativa do cálculo HAM/3 a diferença de energia S_1-T_3 foi 0,134 eV; T_2-T_3 foi 0,398 eV e entre T_2-T_1 foi 1,122 eV. Houve possivelmente o acoplamento spin-orbital direto entre o estado S_1 com $T_3(n\pi^*)$ misturado o último interagiu vibronicamente com T_2 , daí a molécula desativou-se via conversão interna até o estado emissor T_1 que emitiu a fosforescência. Na figura I.2 estão as prováveis velocidades desses mecanismos de desativação não radiativa, para

compostos carbonílicos aromáticos planares.

Os estudos que podem ser feitos para ajudar nas resoluções dos problemas da fotofísica da cumarina em meio apolar são: obtenção do tempo de vida da fluorescência; estudo de luminescência de alta resolução usando helio líquido, estudos infravermelho e Raman para determinação dos modos vibracionais da cumarina e derivados.

cálculo HAM/3, fez boas previsões da distribuição relativa dos estados excitados da cumarina, com a preciosa informação da posição relativa dos estados ($n\pi^*$) singlete e triplete, obtida através de rápidos cálculos.

VII.2) A Fotofísica da Cumarina em Etanol a 77K.

A cumarina tem sua fotofísica controlada pelo efeito da proximidade. Sob efeito do solvente polar, esperou-se que as energias dos estados ($n\pi^*$) singlete e triplete, fossem maiores, aumentando a diferença de energia $S_1(\pi\pi^*) - S_2(n\pi^*)$, modificando assim a fotofísica da cumarina.

Na figura III.6.D, tem-se a emissão da cumarina em etanol $\sim 10^{-3}M$. Em comparação com a emissão do monômero, na figura III.6.C, observou-se no capítulo III, que as fluorescências aparentemente não estão deslocadas, a $I_{rel} P/F = 1,29$, a polarização da fluorescência foi no plano, com maior contribuição $^1(\pi\pi^*)$, concordando com a literatura^(55,57,54,79), podendo haver alguma interação vibrônica tipo $S_1(\pi\pi^*)-S_2(n\pi^*)$, devido a larga banda da fluorescência e o tempo de vida muito curto, abaixo de $2ns$ ^(55,57), embora apresente contorno melhor definido que a emissão do monômero em n-hexano. A banda 0-0 da fosfores

cência indubitavelmente foi $\pi\pi^*$ (55,57,54,79), tem polarização fora do plano, seu P_{0-0} foi (-0,125) e tempo de vida longo⁽⁵⁵⁾. A emissão da cumarina em etanol foi 70% mais intensa que a emissão III.6.c., significando que provavelmente as desativações não radiativas, são menos importantes que as emissões radiativas. A fosforescência mostrou evidências de uma provável deformação fora do plano (C-H) - ver tabela III.2 - por volta de 737 cm^{-1} , possivelmente uma indicação da existência de interações vibrônicas nos estados triplete estimuladas por esse modo vibracional. Na fluorescência, devido a baixa resolução da banda, não foi possível fazer assinalamentos dos modos vibracionais.

O cálculo HAM/3 para o complexo cumarina/etanol, está na figura VI.6, as previsões HAM/3 foram de uma menos intensa interação vibrônica entre S_1-S_2 , o que foi observado experimentalmente através da polarização mais positiva da fluorescência, mais intensa emissão e o contorno mais definido da banda. A diferença de energia entre S_1-S_2 foi de 0,145 eV ou 1169 cm^{-1} , indicando a existência de interações vibrônicas fracas nos estados singlete⁽⁴⁰⁾, o que está consequentemente de acordo com o resultado experimental, indicou que a velocidade da conversão interna foi menor que a do cruzamento intersistemas devido, além da mais fraca interação vibrônica S_1-S_2 , a posição relativa do estado $T(n\pi^*)$; ficou mais próxima do estado $S_1(\pi\pi^*)$, favorecendo, segundo o cálculo HAM/3 - ver figura VI.6 - ao acoplamento spin-orbital direto $S_1(\pi\pi^*) - T_2(n\pi^*)$ - cálculo extrapolado para cumarina/etanol em grosseira aproximação - com interação vibrônica T_1-T_2 e emissão de fosforescência ($\pi\pi^*$) - diferença HAM/3 entre $S_1(\pi\pi^*)-T(n\pi^*)$, em meio apolar foi 0,134 eV e em meio polar 0,007 eV.

As observações deste trabalho, estão seguramente de acor

do com as sugestões de Song, sobre a fotofísica da cumarina em etanol^(55,57). A explicação para a estrutura da cumarina em relação a emissão fosforescência, foi que no estado excitado triplete, a cumarina tem provavelmente estrutura semelhante e ao estado fundamental⁽⁵³⁾.

A cumarina em etanol, conforme dados experimentais da literatura - ver capítulo III - formam pontes de hidrogênio fracas no estado fundamental, o cálculo HAM/3 de carga dos átomos para o oxigênio da carbonila no estado fundamental foi (-0,4365), o que demonstrou a sua capacidade de formação de ponte de hidrogênio. Ao absorver luz, a população de pontes de hidrogênio no estado excitado foi pequena, o aumento de energia relativa dos estados ($n\pi^*$), foi também pequeno, devido provavelmente a formação de fracas pontes de hidrogênio, enquadrando-se no caso (A) da figura III.8, daí a emissão deslocada para o azul, em relação a emissão do excímero - ver figura III.6.

A fotofísica da cumarina em etanol, seguramente tem como canal de desativação mais importante, a emissão radiativa; a velocidade da conversão interna, foi com certeza menor, que o cruzamento intersistemas. As previsões HAM/3 estavam de pleno acordo com o experimental.

Estudos do efeito da temperatura da cumarina em etanol, ver figura III.11, demonstraram que conforme foi aumentada a temperatura, indubitavelmente maior foi o efeito da proximidade entre os estados excitados singlete, por isso, houve a redução das I_{rel}^P/F do sistema.

O cálculo HAM/3 da cumarina/etanol, na figura VI.6, pode ajudar na interpretação do fenômeno observado na figura III.11. Os espectros 3,4,5, dessa figura, indicaram que seguramente a mudança da intensidade relativa da emissão, pode estar relacionada com a quebra térmica de pontes de hidrogênio no estado exci

tado⁽⁵⁵⁾, diminuindo a τ do cruzamento intersistemas e aumentando a τ da conversão interna. O cálculo HAM/3 mostrou que, a τ do cruzamento intersistemas aumentou, devido a menor interação vibrônica S_1-S_2 e consequentemente diminuição da velocidade da conversão interna. O aumento da temperatura pode ter ativado termicamente os modos vibracionais fora do plano (C-H), e provocado a quebra de pontes de hidrogênio nos estados excitados, diminuindo as energias relativas ($n\pi^*$), aumentando a τ da conversão interna, devido a forte interação vibrônica S_1-S_2 ⁽⁸⁸⁾. Justo o que parece ter ocorrido nos espectros 4 e 5, da figura III.11. Demonstrando a coerência da previsão HAM/3 com respeito a distribuição relativa dos estados excitados, ver figura VI.2.

Na figura III.13 tem-se novamente o efeito da temperatura, mostrando temperaturas mais altas, que na figura III.11. Nos quadros B,C,D, observou-se o fenômeno do desaparecimento e ressurgimento de fraca fosforescência, o que por convicção foi explicado em termos da oscilação da população relativa dos estados excitados ($n\pi^*$), de modo que numa determinada faixa de temperatura, a população relativa desses estados aumentou e devido a isso houve um aumento da conversão interna, reduzindo drasticamente a τ do cruzamento intersistemas. Na temperatura do espectro (D), a distribuição relativa dos estados excitados, aparentemente aumentou a τ do cruzamento intersistemas, mas devido a intensidade da emissão, a conversão interna foi talvez o mecanismo de desativação que governou a fotofísica da cumarina em etanol em altas temperaturas.

O efeito da força da ponte de hidrogênio, mostrado na figura III.14, observou-se que a $I_{rel} P/F$, diminuiu, do etanol pa

ra o HFIP. Sugerindo que a formação de fortes pontes de hidrogênio, no estado fundamental, seguramente aumentou a separação S_1-S_2 na cumarina, uma evidência desse fenômeno, foi a maior intensidade da emissão em alcoois fluorados, que em etanol. O deslocamento para o azul da fosforescência foi outra evidência⁽¹⁰¹⁾, indicando talvez um maior caráter ($\pi\pi^*$) para fluorescência e fosforescência^(98,99), devido ao aumento da energia relativa dos estados excitados ($n\pi^*$).

Os cálculos HAM/3 para cumarina/TFE e cumarina/HFIP estão na figura VI.7 e VI.8. O cálculo que retratou com mais fidelidade os resultados experimentais foi o sistema cumarina/TFE, o outro cumarina/HFIP, não correspondeu ao esperado devido a problemas de parametrização do método HAM/3, conforme foi discutido no capítulo VI. Mas o cálculo HAM/3 na figura VI.7, mostrou que estados ($n\pi^*$) singlete e tripleto, tem maior diferença das energias relativas entre $S_1-S_n\pi^*$, que no etanol - 0,646 eV ou 5210 cm^{-1} e 0,145 eV ou 1169 cm^{-1} , respectivamente - ver tabelas VI.3 e 4, e também maior diferença de energias relativas entre $S_1-Tn\pi^*$ que no etanol - 0,508 eV ou 4097 cm^{-1} e 0,007 eV ou 56 cm^{-1} , respectivamente - ver tabelas VI.3 e 4. Se essa distribuição relativa for realística, esses últimos números podem estar relacionados com a possibilidade de acoplamento spin-orbital.

Este exemplo comparativo entre experimental e cálculo de mostrou que a formação de ponte de hidrogênio entre soluto e solvente, aumentou a separação energética entre $S_1(\pi\pi^*) - S(n\pi^*)$, provavelmente aumentando a velocidade da fluorescência e diminuindo a velocidade do cruzamento intersistemas, consequentemente enfraquecendo a emissão da fosforescência.

O aumento gradual da separação $S_1(\pi\pi^*) - S(n\pi^*)$, a par

tir do etanol, indicou que, seguramente o efeito do solvente, governou a fotofísica da cumarina. O cálculo HAM/3 de carga do átomo para o hidrogênio da hidroxila do etanol e TFE foram respectivamente (0,2549; 0,3025), significando maior acidez do segundo. Comprovando também a importância do efeito da proximidade da cumarina nos mecanismos de desativação da cumarina excitada.

Cálculos de coeficientes das atividades e densidades de cargas com o método HAM/3 informaram - ver tabela VI.16 - através de grosseira aproximação, que provavelmente a maior densidade de elétrons π na cumarina, está na região $C_3=C_4$ - ver LUMO - da pirona e que as transições $\pi\pi^*$ de menor energia singlete e triplete ocorreram nesta região. O que pode ser uma indicação de emissões ($\pi\pi^*$) parcialmente localizadas, conforme foi sugerido na literatura^(54,55,57) e já salientado no capítulo VI e IV. É justo nesta região, segundo Hammond⁽⁵⁶⁾, que ocorreu a formação de dímeros em meio polar com alta eficiência. Song⁽⁵⁵⁾ observou através de cálculos de densidade de elétrons π com o método P-P-P, que a dupla ligação $C_3=C_4$, alongou-se no estado triplete e que esse alongamento pode estar associado com o estiramento C=C, que foi assinalado na fosforescência e ao processo de fotodimerização neste sítio. Esse cálculo foi confirmado por outro cálculo de densidade de spin, com o método P-P-P, o qual mostrou as posições 3 e 4, com extremamente alta densidade de spin α .

Algumas conclusões podem ser sugeridas para cumarina em meio polar hidroxílico. Lembrando as limitações dos experimentos e cálculos aqui usados: o efeito do solvente polar seguramente governou a fotofísica da cumarina devido ao efeito da proximidade, entre os estados excitados S_1-S_2 . Foi demonstrado que a ponte de hidrogênio com certeza aumentou

cruzamento intersistemas, isto é, aumentou o acoplamento spin-orbital e diminuiu a da conversão interna. A distribuição relativa dos estados excitados da cumarina/etanol obtida através do cálculo HAM/3, ajudou na interpretação dos resultados experimentais. O efeito da temperatura no sistema cumarina/etanol, mostrou que indubitavelmente em altas temperaturas há quebras de pontes de hidrogênio, aproximando as energias ($n\pi^*$) singlete e triplete, do estado de menor energia $S_1(\pi\pi^*)$ aumentando o efeito da proximidade e diminuindo a possibilidade de acoplamento spin-orbital. Como $S_1-Tn\pi^*$ ficam próximos, é provável que uma oscilação térmica na população dos estados excitados em altas temperaturas diminuiu o cruzamento intersistemas e em outra temperatura mais alta, a população dos estados excitados favoreceram o acoplamento spin-orbital. Em suma, o efeito do solvente polar hidroxílico, diminuiu a interação vibrônica S_1-S_2 e aumentou a velocidade do cruzamento intersistemas, o que foi demonstrado mais drasticamente, pelos alcoois fluorados experimental - através da diminuição da $I_{rel} P/F$ - e cálculos de energia de excitação HAM/3. Constatou-se mais uma vez a importância do efeito da proximidade na fotofísica da cumarina.

A interação para formação de estados triplete, sugerida por cálculo, observação experimental e literatura^(55,57), foi o acoplamento spin-orbital-vibrônico.

A fosforescência foi uma emissão aparentemente com localização parcial na ligação $C_3=C_4$ do anel da pirona, onde talvez exista uma maior contribuição dos modos vibracionais de deformação fora do plano (C-H), assinalados pelo modo vibracional $\bar{\nu} \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ da fosforescência, sendo uma provável indicação de interações vibrônicas nos estados triplete confirmada pelo cálculo HAM/3.

VII.3) A Fotofísica dos Derivados da Cumarina em N-hexano a 77K.

Os derivados da cumarina aqui estudados em meio apolar, através da espectroscopia de luminescência a 77K, foram submetidos ao efeito da concentração, isto é, mediu-se os espectros a $\sim 10^{-3}M$ e $\sim 10^{-6}M$. O comportamento geral dos espectros a $\sim 10^{-3}M$, foi semelhante ao da cumarina, ou seja, uma intensa banda de fluorescência deslocada para maiores comprimentos de onda, em relação a emissão $\sim 10^{-6}M$. As exceções foram as (7EC) e 7(HC) que mostraram efeito Shipols'kii na concentração $\sim 10^{-3}M$ e não nas concentrações menores de $\sim 10^{-6}M$, como foi discutido no capítulo IV e estes também não demonstraram deslocamentos de emissão em relação às concentrações $10^{-6}M$.

Os cálculos HAM/3 de energia de excitação simulando um meio apolar foram feitos - ver capítulo VI - e aqui serão comparadas as suas previsões com as emissões dos derivados, provavelmente monômero a $10^{-6}M$.

Como foi observado no capítulo IV há dois grupos de derivados da cumarina, os grupos A e B. Serão discutidas inicialmente as cumarinas do grupo B que aparentemente tiveram um comportamento fotofísico semelhante ao da cumarina.

A emissão de 6MC em n-hexano $10^{-6}M$, pode ser vista na figura IV.1.B. Observou-se que em comparação com a emissão em $10^{-3}M$ possivelmente devida a um excímero, a emissão em $10^{-6}M$ provavelmente do monômero foi bem menos intensa, sua fluorescência foi deslocada para o azul e a banda Po-o foi deslocada para o vermelho em relação a da cumarina - ver tabela IV.5 - $I_{rel} P/f = 0,17$.

As previsões do cálculo HAM/3, a respeito da distribuição relativa dos estados excitados, estão na figura VI.9, foi

muito semelhante a da cumarina, a diferença HAM/3, de $S_1(\pi\pi^*) - S_2(n\pi^*)$ foi 0,076 eV, indicando a existência de uma forte interação vibrônica entre esses estados excitados. Esse cálculo está de acordo com as observações experimentais, o efeito da proximidade seguramente aumentou a conversão interna^(39,40), diminuindo drasticamente o cruzamento intersistemas^(39,40,88). Segundo o cálculo aproximado do acoplamento spin-orbital direto HAM/3 - ver figura VI.10 - as três possibilidades são viáveis, mas segundo a regra de Kasha⁽²¹⁾ e a regra de El-Sayed⁽⁷⁾, a possibilidade (1) talvez seja a mais realística. Segundo o cálculo HAM/3 as diferenças entre $T_1\pi\pi^* - T_2$ foi 0,539 eV, indicando fraca interação vibrônica, entre esses estados, possivelmente, segundo se comentou para a cumarina, sem alteração da polarização da fosforescência. Se o cálculo HAM/3 foi realístico houve um acoplamento spin-orbital com fraca interação vibrônica entre os estados $T_3n\pi^* - T_2(\pi\pi^*)$. A fraca fosforescência foi emitida através de um estado $^3(\pi\pi^*)$. A emissão da fluorescência possivelmente teve maior contribuição do estado $^3(\pi\pi^*)$. A fotofísica da 6MC seguramente foi governada pelo efeito da proximidade, de forma semelhante a da cumarina, em meio apolar.

A (7MC) tem sua emissão em n-hexano a $\sim 10^{-3}M$ e $\sim 10^{-6}M$ apresentada na figura VI.2; provavelmente na maior concentração da emissão da 7MC tenha sido de um excímero e a $\sim 10^{-6}M$, do monômero. A polarização da fluorescência $\sim 10^{-6}M$ foi positiva mas um tanto indefinida e a banda larga da fluorescência podem ser indicações do colapso do discreto estado Born-Oppenheimer devido a proximidade do estado $^1(n\pi^*)$. A I_{rel}^P/F foi 0,15, a intensidade da emissão foi muito fraca em relação a emissão na concentração $\sim 10^{-3}M$.

O cálculo HAM/3 para 7MC, foi mostrado através da distribuição relativa dos estados excitados na figura VI.11. Nos estados singlete o estado de menor energia foi $^1(\pi\pi^*)$, a diferença HAM/3 $S_1(\pi\pi^*) - S_2(n\pi^*)$ foi 0,059 eV, indicando um provável efeito da proximidade, com maior velocidade da conversão interna que o cruzamento intersistemas. Estas previsões HAM/3 estão de acordo com as observações experimentais supra citadas. O cálculo do acoplamento spin-orbital direto HAM/3, está na figura VI.12, onde as possibilidades (1) e (2) são as mais viáveis, mas a possibilidade mais realística provavelmente é a (2). A formação de estados triplete e a emissão fraca da fosforescência observada talvez ocorreu via acoplamento spin-orbital-vibrônico. A fotofísica dessa molécula foi governada pelo efeito da proximidade e foi muito semelhante a da cumarina.

Na figura IV.5 tem-se os espectros de emissão da 3AC a $\sim 10^{-3}M$ e $\sim 10^{-6}M$, respectivamente (A) e (B). A emissão (B) foi muito menos intensa que a emissão (A), talvez uma emissão de excímeros. A polarização da emissão provavelmente atribuída ao monômero (B), foi positiva, porém um tanto indefinida em relação a polarização positiva da cumarina em etanol, a polarização da fosforescência foi negativa, característica de estado $^3(\pi\pi^*)$, a intensidade relativa foi 0,11.

O cálculo HAM/3 deu a distribuição relativa dos estados excitados da 3AC, na figura VI.13, onde o estado S_1 foi $(n\pi^*)$ muito próximo ao estado S_2 $(\pi\pi^*)$, a diferença, segundo o método HAM/3, foi 0,046 eV. Devido a evidências do efeito da proximidade entre os estados singlete, demonstrado pela largura da banda da fluorescência e sua polarização, a emissão da fluorescência foi fraca. O cálculo indicou que o estado de menor energia foi $^1(n\pi^*)$, experi

mentalmente não detectou-se nenhuma evidencia, como a da literatura sobre emissões com maior caráter $(n\pi^*)$ ^(24,68). O cálculo HAM/3 para o acoplamento spin-orbital aproximado - ver figura VI.14 - indicou que a possibilidade (1) foi a mais provável, porém se o estado de menor energia singlete fosse realmente $^1(n\pi^*)$, talvez a possibilidade (2) fosse mais realística. Devido ao maior tempo de vida do estado $^1(n\pi^*)$, o acoplamento spin-orbital poderia ser tão veloz quanto a velocidade da emissão de fluorescência. Para que ocorresse a emissão $^1(n\pi^*)$ a distribuição relativa dos estados seria semelhante ao do 9,10 diazafenantreno, com $S_1(n\pi^*)-T(n\pi^*)$ próximos e com remotas possibilidades de acoplamento spin-orbital^(68,167), isto é, só seria observada a emissão de fluorescência, mas experimentalmente se observou as duas emissões, e a estrutura da fluorescência não se assemelha a estrutura de emissão de fluorescência $(n\pi^*)$ observada na literatura⁽⁶⁸⁾.

Embora haja alguns prováveis desacertos entre a distribuição relativa dos estados excitados HAM/3 e as observações experimentais, neste caso há também acertos, como a demonstração do efeito da proximidade, cuja diferença S_1-S_2 foi de 0,046 eV, o que está de acordo com a atribuição da emissão ao monômero confirmado pela baixa intensidade de emissão, indefinida polarização da fluorescência, e larga banda de fluorescência. A menor velocidade do cruzamento intersistemas devido ao efeito da proximidade pode ser uma justificativa para a fraca fosforescência. São necessários estudos experimentais mais detalhados sobre essa cumarina para melhor esclarecimento de sua fotofísica.

A 3AC tem seus espectros de emissão a 77K, na figura IV.6, sendo o espectro do excímero em (A) e do monômero em (B). A polarização da fluorescência no espectro (B), foi positiva e em menores comprimentos de onda ela se aproximou de zero. A pola-

rização da fosforescência foi negativa com uma provável banda Po-o mais negativa. Ambas emissões talvez sejam provenientes de um estado ($\pi\pi^*$). A intensidade relativa da emissão foi 0,30. A emissão foi muito fraca, em relação a emissão na concentração $\sim 10^{-3}M$. O cálculo HAM/3 mostrou a distribuição relativa dos estados excitados da 3ACC na figura VI.15. Nos estados excitados singlete ocorreu o efeito da proximidade com a diferença S_1-S_2 , sendo 0,020 eV. Na emissão do monômero, figura VI.B, não há aparentemente evidência experimental de que a fluorescência foi emitida por um estado ($n\pi^*$)⁽⁶⁸⁾, mas sim de que o efeito da proximidade ocorreu entre os estados excitados singlete, devido a fraca da emissão em relação a do excímero, ver mesma figura (A), e devido a polarização positiva caindo para menores comprimentos de onda até próximo de zero. A fraca fosforescência pode ser provavelmente indicativa de uma provável menor velocidade do cruzamento intersistemas. O cálculo do acoplamento spi-orbital direto, atribuiu o canal mais viável para o acoplamento spin-orbital a possibilidade (1). Se o cálculo retrata o que ocorre na natureza, o mecanismo (2) deveria ser o mais importante, pois senão cairia no caso das acetofenonas⁽²⁴⁾ e benzaldeídos e o composto deveria fosforescer abundantemente, devido o tempo de vida do estado $^1(n\pi^*)$ ser maior que o do $^1(\pi\pi^*)$. Experimentalmente observou-se que a fosforescência foi muito fraca. Se o estado $^1(\pi\pi^*)$ foi o de menor energia, mesmo com o efeito da proximidade, poderá haver emissão de fluorescência e se cairia no caso da cu marina.

Há necessidade de estudos mais aprimorados da emissão dessa cumarina para se concluir com mais evidência sobre sua física, mas é provável que houve o efeito da proximidade

nos estados singlete e que a fosforescência foi emitida por um estado $^3(\pi\pi^*)$, gerado por um acoplamento spin-orbital, talvez com alguma interação vibrônica já que o cálculo HAM/3 mostrou o estado $T_1(\pi\pi^*)$ bastante separado do $T_2(n\pi^*)$.

Sobre o grupo (B) das cumarinas, algumas conclusões podem ser consideradas levando em conta que os resultados experimentais foram feitos com espectroscopia de luminescência medidos a 77K e os cálculos com um método empírico. Esse grupo tem uma fotofísica muito semelhante à da cumarina em n-hexano, o efeito da proximidade foi importante e governou a fotofísica dessas moléculas, seguramente essa seja a causa da observação de emissões de fraca intensidade, na concentração $\sim 10^{-6}M$, em relação a emissão à maiores concentrações. O estado que emitiu a fluorescência foi com certeza uma mistura dos estados quase degenerados $(n\pi^*) - (\pi\pi^*)$, a maior contribuição segundo o cálculo HAM/3, foi do estado $(\pi\pi^*)$ para a 6MC e 7MC; e do estado $(n\pi^*)$ para 3AC e 3ACC, indicando que o efeito do substituinte retirador de elétrons como os grupos acetil e ácido carboxílico, estes mais acentuadamente, deslocou o $(n\pi^*)$ para menores energias em relação ao estado $(\pi\pi^*)$. Infelizmente nada pode ser constatado experimentalmente sobre esse efeito. Devido as fracas fosforescências, todas atribuídas por polarização e cálculo como talvez provenientes do estado $(\pi\pi^*)$, concluiu-se que devido ao efeito da proximidade seguramente a velocidade da conversão interna foi aumentada e o cruzamento intersistemas em contrapartida teve sua velocidade diminuída^(39,30,88). A criação dos estados triplete, foi via acoplamento spin-orbital-vibrônico, segundo o cálculo HAM/3 através de acoplamento entre os estados $S_1 - T_1n\pi^*$ e prováveis interações vibrônicas entre os estados triplete.

As emissões de soluções na concentração $\sim 10^{-3}M$, foram indubitavelmente proveniente de excímeros devido a baixa solubilidade das cumarinas em n-hexano, e o espectro de emissão deslocado para maiores comprimentos de onda e emissão intensa.

Para constatação do efeito da proximidade no grupo (B) de cumarinas sugere-se experimentos do efeito da temperatura, efeito do átomo pesado e efeito da força da ponte de hidrogênio. Na possibilidade de ter um sistema de luminescência de alta resolução com medidas efetuadas na temperatura do hélio líquido, talvez se pudesse resolver melhor as bandas das emissões para uma análise vibracional em comparação com estudos de infravermelho e Raman sobre cada cumarina. Com uma melhor resolução da fluorescência, talvez se pudesse assinalar o modo vibracional fora do plano que misturou os estados singlete, o mesmo para a fosforescência.

Muito cuidado deve ser tomado com respeito ao efeito da concentração dessas moléculas, devido suas baixas solubilidades em n-hexano. Como foi observado para a cumarina o mesmo fenômeno e esta tem capacidade de dimerizar-se, é provável que o mesmo possa ocorrer para esses derivados.

O método HAM/3 auxiliou de forma eficaz na interpretação dos resultados experimentais, foi uma ferramenta auxiliar valiosa para o estudo da fotofísica das cumarinas do grupo B. Podendo o método ser utilizado para outros tipos de hidrocarbonetos.

As cumarinas 6,7 DHC e 7,8 DHC estão desgarradas dos dois grupos de cumarinas aqui estudados, devido não ter sido registrado em concentrações menores que $10^{-3}M$, qualquer emissão que o sistema de espectroscopia de luminescência aqui usado pu-

desse registrar. Daí não ter sido possível fazer nenhum estudo comparativo entre a emissão da concentração $10^{-3}M$ - ver figuras IV.9 e IV.10 - e uma emissão de concentração mais baixa. Mas por analogia com as demais cumarinas aqui estudadas e um pouco de intuição, é muito provável que as emissões dessas moléculas a $10^{-3}M$, sejam provenientes de excímeros, devido as emissões dessas fluorescências estarem deslocadas para maiores comprimentos de onda, em relação as emissões de fluorescência de outros derivados a $10^{-6}M$.

O cálculo HAM/3 para 6,7 DHC, monômero, sugeriu uma distribuição relativa - ver figura VI.17 - onde a diferença $S_1 - S_2$ foi 0,129eV e indicou que a interação vibrônica, possivelmente está fora da faixa calculada para interações fortes ⁽⁴⁰⁾, podendo esta molécula não apresentar efeito da proximidade acentuado devido ao efeito dos substituintes doadores de elétrons que aumentam as energias ($n\pi^*$). O cruzamento intersistemas sugerido pelo cálculo - ver figura VI.18 - foi via acoplamento spin-orbital-vibrônico. Os estados emissores singlete e triplete foram de caráter ($\pi\pi^*$). A fotofísica dessa molécula poderá ser comparada com o experimental quando se tiver registrado a emissão do monômero, através de um minucioso estudo do efeito da concentração, e talvez seja enquadrada no grupo (A) das cumarinas.

A 7,8 DHC tem a previsão da distribuição relativa apresentada na figura VI.9, na qual o monômero não mostrou efeito da proximidade, a diferença HAM/3 entre $S_1 - S_2$ foi de 0,489 eV devido ao efeito doador de elétrons dos substituintes, que aumentaram energia dos estados excitados ($n\pi^*$) tornando pouco provável acoplamento spin-orbital-vibrônico. É possível pelo cálculo HAM/3 que essa cumarina apenas fluoresça em n-hexano como se observou nos componentes do grupo A das cumarinas. Isto poderá ser constatado via um minucioso-

so estudo do efeito da concentração nas emissões dessa molécula. Mas provavelmente essas duas cumarinas supra discutidas, devem se enquadrar no grupo A dos derivados da cumarina.

As cumarinas pertencentes ao grupo (A) como 7 HC e 5,7 DMC, serão discutidas a seguir. A 7 HC na figura IV.3 A e B, aparentemente mostrou um efeito Shipol'skii na fluorescência, na concentração $10^{-3}M$ e uma banda larga e desestruturada em $10^{-6}M$. Nessa última concentração, a polarização da fluorescência foi positiva e observou-se uma fraquíssima fosforescência. O cálculo HAM/3 da 7 HC está na figura VI.25 onde os estados de menor energia single e triplete são $\pi\pi^*$. Na tabela VI.14, pode-se constatar que a diferença HAM/3 entre S_1-S_2 foi de 0,140 eV, fora da faixa de fortes interações vibrônicas. Experimentalmente foi observado que a emissão provavelmente atribuída ao monômero, foi apenas 10% menos intensa que a emissão (A) da figura IV.3. Comparada com as intensidades das emissões do grupo B, comentadas anteriormente, percebe-se a pouca importância da velocidade da conversão interna, do cruzamento intersistema e a grande importância da emissão radiativa, fluorescência. Essas observações experimentais concordam com as previsões do método HAM/3.

O acoplamento spin-orbital direto, calculado pelo método HAM/3 sugeriu que a possibilidade (1) foi a mais razoável -ver figura VI.26 - e a distribuição relativa HAM/3 dos estados excitados, sugeriram que a criação dos estados excitados triplete pode ter sido via acoplamento spin-orbital-vibrônico. A diferença energética entre $T_1\pi\pi^*$ - $T_3\pi\pi^*$ segundo o cálculo HAM/3 foi 0,085 eV, dentro da faixa de fortes interações vibrônicas⁽¹¹⁾. A fraca fosforescência $I_{rel}^P/F = 0,13$ pode ser uma indicação de menor velocidade do cruzamento intersistemas.

Considerando o leve contorno da fluorescência da 7 HC foi feito uma tentativa de assinalamento dos modos vibracionais da e o modo vibracional fraco localizado em torno de $735 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ - ver tabela IV.2 - foi assinalado como deformação fora do plano da ligação C-H, no anel da pirona. Essa tentativa de atribuição também feita na concentração 10^{-3} M na região de $731 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ - ver tabela IV.1 - pode ser uma indicação de que esse modo vibracional foi o responsável pela mistura dos estados singlete sugerida por cálculos e evidências experimentais, o chamado efeito da proximidade, não detectado em outras cumarinas devido a baixa resolução vibracional da fluorescência. Essa análise só será considerada correta plenamente, após ter sido feito um estudo da 7 HC com Infravermelho ou Raman, atualmente está-se no campo das conjecturas simplesmente.

A 7EC mostrou um fenômeno possivelmente nunca antes registrado para cumarinas, o efeito Shipols'kii em 10^{-3} M , com a fluorescência mostrando estrutura vibracional resolvida, a tentativa de assinalamento está na tabela IV.3. Foi assinalado um modo vibracional deformação fora do plano (C-H), que nas outras cumarinas não foi possível observar, mas talvez seja uma evidência de que poderia ser assinalado, se as fluorescências dessas cumarinas pudessem ser resolvidas. Os demais assinalamentos corresponderam ao assinalamento sugerido por Song^(55,57) para a cumarina. A estrutura vibracional dessa fluorescência assemelhou-se a da fluorescência da cumarina, por exemplo.

Na concentração 10^{-6} M , a intensidade da emissão foi 10% da intensidade da emissão da solução a 10^{-3} M ; indicando, em relação as cumarinas do grupo (B), que a desativação radiativa pode ser mais importantes que a não radiativa. Na figura VI.23 está

a distribuição relativa dos estados excitados da 7EC, nos estados singlete os estados $S_1(\pi\pi^*)$ e $S(n\pi^*)$ estão separados por 0,339 eV, fora da faixa estabelecida para acontecerem fortes interações vibrônicas. A emissão da fluorescência deve com maior caráter ($\pi\pi^*$), sendo por conseguinte intensa. Esses cálculos HAM/3 estão de acordo com as evidências experimentais. Não foi observada emissão de fosforescência na concentração $\sim 10^{-6}M$ da 7EC e de acordo com o cálculo HAM/3, do acoplamento spin-orbital direto há - ver figura VI.24 - uma única e remotíssima possibilidade de acoplamento spin-orbital, (3), mas segundo Kasha é escrível. A população do estado ($\pi\pi^*$), provavelmente será alta e a velocidade da fluorescência poderá ser muito maior que a velocidade do cruzamento intersistemas entre os outros estados singlete e os estados tripletes, devido aqueles provavelmente estarem parcamente populados.

Em vista do exposto, as previsões HAM/3 estão de acordo com os resultados experimentais.

A 5,7DMC tem seus espectros de emissão na figura IV.8 (A) e (B), sendo que, a intensidade da emissão (A) $\sim 10^{-3}M$ foi 99% mais intensa que a emissão $\sim 10^{-6}M$ (B), a polarização da fluorescência foi positiva e observou-se uma fraca fosforescência a $I_{rel} P/F$ foi 0,10. O cálculo HAM/3 mostrou a distribuição relativa dos estados excitados na figura VI.21, O estado de menor energia singlete foi $S_1(\pi\pi^*)$ e o estado $S_n\pi^*$ ficou afastado do estado $S_1(\pi\pi^*)$ cerca de 0,130 eV, segundo o cálculo HAM/3. A emissão da fluorescência teve maior caráter $^1(\pi\pi^*)$, como foi observado experimentalmente. O cálculo do acoplamento spin-orbital direto HAM/3 - ver figura VI.22 - indicou que as principais possibilidades de acoplamento foram (1) e (2), embora a terceira te

nha tido um valor próximo dessas duas possibilidades. Talvez o acoplamento mais provável pode ter sido o (1), pois o estado $S_1(\pi\pi^*)$ deverá ser abundantemente populado, a emissão da fosforescência $^3(\pi\pi^*)$ poderá ser decorrente do acoplamento spin-orbital-vibrônico, via possibilidade (1). Experimentalmente a fluorescência tem maior intensidade relativa, talvez a velocidade de emissão da fluorescência tenha sido maior, que a da conversão interna e do cruzamento intersistemas.

As previsões HAM/3 e as observações experimentais estão em concordância.

Em face ao exposto, algumas prováveis conclusões podem ser sugeridas sobre a fotofísica do grupo (A) de cumarinas, com substituintes doadores de elétrons na posição sete.

Na concentração $\sim 10^{-3}M$ dessas cumarinas observou-se a emissão provavelmente de um excímero e na 7HC e 7EC, observou-se o efeito Shipols'kii na concentração $\sim 10^{-3}M$. Uma tentativa de assinalamento dos modos vibracionais das fluorescências emitidas sob efeito Shipols'kii, foi feita e o modo de formação fora do plano do (C-H) da pirona, foi talvez identificado, o que possivelmente seja uma justificativa da constatação experimental, de interações vibrônicas nestas cumarinas e das fortes interações vibrônicas entre os estados singlete nas demais cumarinas. Infelizmente devido as emissões de fluorescência terem sido de baixa resolução vibracional, não se pode estudá-las vibracionalmente.

Os contornos vibracionais das fracas fosforescências do 7HC e 5,7DMC não foi possível registrar, apesar da sugestão de acoplamento spin-orbital-vibrônico, para essa emissão através do método HAM/3.

É provável que esse grupo de moléculas, tenham como seu

principal canal de desativação, a fluorescência, devido terem menores intensidades em relação a fosforescência das cumarinas do grupo(A)- ver tabela IV.5.

O comportamento fotofísico desse grupo foi um pouco diferente do grupo (B) devido ao efeito dos substituintes doadores de eletrons separam. mais acentuadamente os estados $S_1\pi\pi^* - S_n\pi\pi^*$, isto é, os estados ($n\pi\pi^*$) em relação aos da cumarina estão em maiores energias segundo o cálculo HAM/3-ver ver tabelas VI.2, VI.13,VI.14.-Enquanto que na cumarina a separação $S_1-S_n\pi\pi^*$ é da ordem de 0,037 eV, para a 7EC foi de 0,339 eV; para 7HC foi 0,140 eV e para 5,70DMC foi 0,130 eV. Indicando que o efeito da proximidade entre os estados singlete foi menos acentuado.

Para esse grupo de moléculas talvez seja possível a observação do efeito Shilpol'skii a maiores concentrações que $10^{-6}M$, como foi observado para 7EC e 7HC, e desta forma talvez se possa tentar assinalar os modos vibracionais das bandas das emissões.

O efeito da concentração para essas moléculas é muito importante nos estudos dos estados excitados, devido a pouca solubilidade delas em meio apolar e a constatada facilidade da cumarina de dimerizar-se em meio apolar⁽⁵⁹⁾, o que talvez possa ser estendida a esses derivados.

Para se obter resultados mais esclarecedores sobre a fotofísica dessas moléculas, deve-se fazer estudos do efeito da temperatura, efeito do átomo pesado externo e o efeito da força da ponte de hidrogênio. Os resultados como ocorreu para a cumarina, poderão elucidar o problema. Medidas de tempo de vida para o assinalamento dos estados de menor energia singlete e triplete e se possível espectros de emissão na temperatura do hélio lí

quido para melhor resolução vibracional das emissões, poderão completar o quadro de informações sobre a fotofísica dessas moléculas em meio apolar.

VII.4) A Fotofísica dos Derivados da Cumarina em Etanol a 77K.

A separação em dois grupos, dos derivados da cumarina, ficou mais nítida no solvente etanol, todas as cumarinas foram solúveis no álcool, o grupo (B) teve um comportamento fotofísico parecido com o da cumarina, o grupo (A) teve um comportamento diferente.

A 6MC/Et teve sua emissão com $I_{rel}^{P/F} = 2,63$ - ver figura IV.11. - Em n-hexano - ver figura IV.1.B - $I_{rel}^{P/F}$ foi 0,17. A intensidade da emissão 6MC/Et foi 97% mais intensa que a emissão em n-hexano. Pode-se dizer que a fotofísica da 6MC/Et foi diferente da 6MC, devido ao efeito do solvente, com a provável formação de pontes de hidrogênio entre 6MC-Etanol. O cálculo HAM/3 de carga do átomo feito para o oxigênio da carbonila do 6MC foi (-0,3784), aumentou a separação energética de $S_1-S_n\pi^*$, diminuindo a velocidade da conversão interna e aumentando a velocidade do cruzamento intersistemas, daí a intensa fosforescência em etanol. Na tentativa de assinalamento dos modos vibracionais da 6MC - ver tabela IV.6 - foi assinalado um modo vibracional de deformação fora do plano e 787 cm^{-1} , característico (C-H) associado a pirona. Pode ser uma indicação que a interação vobrônica nos estados triplete, foi talvez um mecanismo importante na emissão da fosforescência.

A polarização da fluorescência de banda larga da 6MC/Et, foi positiva e da fosforescência foi negativa, ambas provavelmenen

te emissões $^1(\pi\pi^*)$.

A 7MC/Et teve um comportamento fotofísico semelhante a da 6MC/Et a I_{rel}^P/F foi 2,57 e em n-hexano foi 0,15, a intensidade da emissão em etanol foi 97% mais intensa que em n-hexano. As polarizações foram positivas para fluorescência, característica ($\pi\pi^*$) e negativa para a fosforescência, característica ($\pi\pi^*$). Foi assinalado por tentativa um modo vibracional de deformação fora do plano (C-H) do anel da pirona a $\sim 768 \text{ cm}^{-1} \pm 70 \text{ cm}^{-1}$. Provavelmente indicando a existência de interações vibrônicas nos estados triplete. A carga HAM/3 do oxigênio da carbonila para 7MC foi (-0,4394).

A 3AC/Et, mostrou polarizações positivas na fluorescência e negativas na fosforescência - ver figura IV.15 - I_{rel}^P/F foi 1,27 e em n-hexano 0,11 - ver figura IV.5.B, o comportamento fotofísico foi semelhante ao da cumarina e os derivados supracitados, foi assinalado por tentativa o modo de deformação fora do plano (C-H) em 759 cm^{-1} possivelmente com parcial localização no anel da pirona - ver tabela IV.9 - indicando a existência de interações vibrônicas prováveis nos estados triplete. A fotofísica da 3AC/Et aparentemente foi governada pelo efeito do solvente. A carga do oxigênio da carbonila calculada pelo HAM/3 foi (-0,4313).

Na figura IV.16 tem-se a emissão da 3 ACC/Et com polarização positiva da fluorescência e negativa da fosforescência, a I_{rel}^P/F foi 2,70 e em n-hexano I_{rel}^P/F foi 0,30 - ver figura VI.6.B. Não foi identificado modo de deformação fora do plano (C-H) na fosforescência dessa molécula - ver tabela IV.10.

O grupo B de cumarinas, 6MC, 7MC, 3AC, 3ACC, em etanol, mostrou um contorno de espectros de emissão, semelhantes ao da cu

marina em etanol - ver figura III.6.D - ou seja, as emissões de fluorescência e fosforescência com intensidades relativas maiores que em n-hexano. Como não se tem cálculos, algumas conclusões baseadas no modelo da cumarina em etanol, podem ser sugeridas, com necessidade de constatação futura. É possível que o estado excitado de menor energia singlete seja $^1(\pi\pi^*)$ devido a polarização da banda, pode haver ainda fracas interações vibrônicas entre os estados singlete de menor energia, devido a forma das bandas das fluorescências, muito semelhantes a da cumarina em etanol - ver figura IV.17 - a velocidade do cruzamento intersistemas foi aumentada, devido a formação de pontes de hidrogênio fracas entre soluto e solvente, que pode ter aumentado um pouco as energias relativas ($n\pi^*$) singlete e triplete, decrescendo a força da interação vibrônica entre $S_1 - S(n\pi^*)$ e diminuindo a velocidade da conversão interna.

Estudos semelhantes aos feitos para a cumarina no capítulo III devem ser feitos para essas moléculas e também cálculos de energias de excitação em meio polar. Medidas de tempo de vida ajudariam a estabelecer os estados excitados de menor energia singlete e triplete. Song determinou os tempos de vida da fosforescência para 6MC e 3ACC, respectivamente (0,41 e 0,44s), logo parecem concordar com as previsões do HAM/3. Estudos de emissão na temperatura do hélio líquido, talvez resolvessem melhor as estruturas vibracionais das emissões.

As moléculas do grupo (A) de cumarinas são 7HC, 7EC e 5,7 DMC, foram estudadas em etanol e mostraram espectros diferentes da cumarina em etanol, logo também diferentes das do grupo (B) em geral, com intensa fluorescência 7HC/Et, 7EC/Et e com fraquíssima fosforescência 5,7 DMC/Et. Para 7HC/Et conseguiu-se registrar

a emissão da fosforescência, com o máximo de sensibilidade do aparelho e em uma tentativa de assinalamento, juntamente com a da emissão da 5,7DMC, foi designado um provável modo de deformação fora do plano (C-H), possivelmente do anel da pirona em 752 cm^{-1} e 740 cm^{-1} respectivamente, talvez indicando a existência de prováveis interações vibrônicas nos estados triplete.

O cálculo HAM/3 para 7HC/Et foi feito na tentativa de ajudar a elucidação da fotofísica dessa molécula e daí se tentar extrapolar para as outras desse grupo. Na figura VI.26 está a distribuição relativa HAM/3 para 7HC/Et, os estados de menor energia são ($\pi\pi^*$) singlete e triplete, os estados ($n\pi^*$) ficaram em maiores energias em relação a posição relativa desses estados em meio apolar, a sugestão HAM/3 indicou que a emissão da fluorescência foi do ($\pi\pi^*$) mais puro, a possibilidade de acoplamento spin-orbital foi remota devido a separação $S_1-T_1n\pi^*$ ter sido da ordem de 0,416 eV, isto é, a possibilidade acoplamento spin-orbital neste caso seria entre estados parcamente populados, como foi mostrado na figura VI.26.

Em face ao exposto e comparando experimento e cálculo, a emissão da fluorescência foi o mecanismo mais importante na desativação dessa molécula, as velocidades da conversão interna e cruzamento intersistemas foram desprezíveis. Esse modelo pode talvez ser extrapolado às demais cumarinas desse grupo, por causa de seus comportamentos fotofísicos semelhantes em etanol. A explicação para essa intensa fluorescência, foi a formação de fortes pontes de hidrogênio, pois as cumarinas substituídas na posição sete por grupos doadores de elétrons aumentam a capacidade de receber protons dessas moléculas, como foi mostrado classicamente no capítulo IV. Por outro lado, o método HAM/3 forneceu as

cargas dos oxigênios da carbonila dessas cumarinas: 7HC (-0,4401); 7EC (-0,4432); 5,7DMC (0-4496), que comparadas com os valores para cumarina (-0,4365) e 6MC (-0,3784) demonstraram a formação de pontes mais fortes.

Algumas conclusões sobre esse grupo (A) podem ser sugeridas. Essas cumarinas têm provavelmente como canal de desativação mais importante a emissão da fluorescência. As velocidades das transições não radiativas são desprezíveis.

A 6,7DHC e 7,8DHC - ver figura IV.8 (A) e (B), respectivamente, mostraram em (A) intensa fluorescência e em (B) intensa fluorescência com uma fraca fosforescência, ambas podem talvez se enquadrar no grupo (A) das cumarinas devido aos substituintes que possuem. Mas por ausência de dados não foi possível qualquer conclusão definitiva. A formação de fortes pontes de hidrogênio foi evidenciada pelo cálculo HAM/3 de carga atômica do oxigênio da carbonila ; 6,7DHC (-0,4509) e 7,8DHC (-0,4435).

Em resumo pode-se concluir que seguramente a cumarina em n-hexano tem sua fotofísica governada pelo efeito da proximidade nos estados singlete. Em meio polar (etanol) há indubitavelmente uma mudança na fotofísica da molécula, a velocidade do cruzamento intersistemas aumentou e a velocidade da conversão interna diminuiu, devido ao efeito da ponte de hidrogênio nos estados ($n\pi^*$). O grupo (A) de cumarinas em meio apolar, convictamente mostrou na sua fotofísica influência de fracas interações vibrônicas devido ao efeito dos grupos doadores de elétrons nos estados singlete de menor energia, produzindo deslocamento para o azul dos estados $^1(n\pi^*)$. Seguramente o canal de desativação mais importante dessas moléculas foi a emissão da fluorescência. Em meio polar esse grupo de moléculas, tem como canal mais importante de desati-

vação a fluorescência de - 7,2 ns para 7,5 DMC⁽⁶³⁾. O grupo (B) de cumarinas, tem um comportamento fotofísico semelhante ao da cumarina, em meio apolar a fotofísica foi governada pelo efeito da proximidade nos estados excitados singlete, os mecanismos preferenciais de desativação foram a conversão interna e a fluorescência. Em meio polar, essas cumarinas têm a fotofísica semelhante a da cumarina, os principais canais de desativação aparentemente foram a fluorescência e o cruzamento intersistemas.

Pode-se concluir também que, devido as bandas 0-0 da fluorescência das cumarinas grupos A e B, ocorrerem aproximadamente na mesma região de energia - ver tabela IV.12 - a resolução vibracional ter seguido o padrão da cumarina e as polarizações terem sido semelhantes, é possível que sejam evidências da localização parcial da excitação triplete na região ($C_3=C_4$) da pirona - ver capítulo IV. Nestes aspectos o cálculo HAM/3 concordou com as informações experimentais - ver tabela IV.16.

O cálculo HAM/3 mostrou ser um método que pode ser usado no auxílio de estudos da fotofísica de hidrocarbonetos aromáticos em geral, devido aos seus resultados quase totalmente estarem de acordo com as observações experimentais. A sua grande contribuição foi a informação sobre as posições relativas dos estados excitados ($n\pi^*$) singlete e triplete. Um outro aspecto importante desses cálculos, foi a sua necessidade do curto tempo de computação, e o grande número de informações que fornece num mesmo cálculo.

As informações obtidas do cálculo HAM/3 sobre coeficientes de atividade e densidade de cargas da cumarina e 5,7 DMC E - ver tabela VI.16 - estão em concordância com as observações expe

rimentais sobre reatividade química e reatividade biológica. Foram também fornecidas informações sobre as regiões dessas moléculas onde ocorrem as transições $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$ e o anel da pirona provavelmente foi região mais importante dessas moléculas.

VII.5) Aplicações

O estudo da fotofísica da cumarina é importante para o Brasil, devido essa molécula ser encontrada em abundância, nos produtos naturais. Neste trabalho a cumarina foi obtida de um Produto Natural da Amazônia o Cumarú (Tonka-Beam). O estudo fotofísico dessa molécula e seus derivados demonstrou a possibilidade de se desenvolver uma Tecnologia Nacional de Lasers de corantes, com meios ativos fabricados a partir do grupo (A) de cumarinas, que podem ser fabricadas a partir da cumarina obtida do Cumarú, pois as características das cumarinas do grupo (A) se enquadram no modelo ideal de corantes que são utilizados como meio ativo de lasers de corantes ou também a partir da cumarina (1,2-benzopirona) obtida do Cumarú, testar novos substituintes na posição sete, com objetivo de tornar a fluorescência o mecanismo de desativação do derivado mais importante. Pode-se também estender esse estudo para outras posições da cumarina, com vários substituintes.

Essa característica fotofísica de emissão de intensa fluorescência, de algumas cumarinas, pode também ser utilizada na fabricação de vídeos para máquinas em geral, aparelhos e computadores, através do desenvolvimento de uma Tecnologia Nacional nesse ramo.

O estudo das cumarinas em meio polar é importante, de

vido fornecer informações sobre a reatividade dessas moléculas nos estados excitados, que talvez possam ser aproveitadas nos estudos de atividade biológica e reatividade dessas moléculas com materiais biológicos como o DNA.

O entendimento da fotofísica da cumarina e derivados pode ser utilizado para o estudo da fotofísica, reatividade com materiais biológicos e estrutura eletrônica, de moléculas biologicamente importantes como os psoralenos (furocumarinas) e as temíveis aflatoxinas, poderosos cancerígenos que tem como esqueleto básico a cumarina.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Becker, R.S.; "Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence". Wiley Interscience, N.Y. (1969).
2. Sandorfy, C.; "Electronic Spectra and Quantum Chemistry". Prentice-Hall Inc., N.J. (1964).
3. Turro, N.J.; "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc. (1967).
4. Murrel, J.N.; "The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules". Chapman and Hall Ltd., Londres (1971).
5. Sidman, J.; Chem.Rev. 58, 689 (1958).
6. Cotton, F.A.; "Chemical Applications of Group Theory", Wiley Interscience (1971).
7. Lower, S.K. e El-Sayed, M.A.; Chem. Rev. 66, 199 (1966).
8. McClure, D.S.; J. Chem. Phys. 17, 665 (1949).
9. McClure, D.S.; J. Chem. Phys. 17, 905 (1949).
10. Albrecht, A.C.; J. Chem. Phys. 38, 354 (1963).
11. Souto, M.A.; Tese de Doutorado, Universidade da Califórnia, Los Angeles (1974).
12. Kasha, M.; Disc. Faraday Soc. 9, 14 (1950).
13. McGlynn, S.P.; Smith, F.J.; Cilento, G.; Photochem. Photobiol. 3, 269 (1964).
14. El-Sayed, M.A.; J. Chem. Phys. 38, 2834 (1963).
15. Li, Y.H.; Lim, E.C.; Chem. Phys. Lett. 7, 15 (1970).
16. Lewis, G.N.; Lipkin, D.; Magel, T.T.; J. Am. Chem. Soc. 63, 3005 (1941).
17. Lewis, G.N.; Kasha, M.; J. Am. Chem. Soc. 66, 2100 (1944).
18. Lewis, G.N.; Calvin, M.; J. Am. Chem. Soc. 67, 1232 (1945).

19. Lewis, G.N.; Calvin, M.; Kasha, M.; J. Chem. Phys. 17(9), 804 (1949).
20. Weissman, S.I.; Lipkin, D.; J. Am. Chem. Soc. 64, 1916 (1942).
21. Birks, J.B.; "Photophysics of Aromatic Molecules", J. Wiley & Sons Ltd. Londres (1970).
22. McGlynn, S.P.; Azumi, T.; Kinoshita, M.; "Molecular Spectroscopy of the Triplet State". Prentice Hall Inc. N.J. (1969).
23. Olmsted III, J.; El-Sayed, M.A.; J. Mol. Spectrosc. 40(1), 71 (1971).
24. Souto, M.A.; Lin, C.T.; Chem. Phys. 14(1), 129 (1976).
25. Scheibe, G.; Felgor, E.; Rossler, G.; Ber. 60, 1406 (1927).
26. Scheibe, G.; idem; Ber. 59, 2619 (1926).
27. Burawoy, A.; J. Chem. Soc. 20 (1941).
28. Burawoy, A.; idem, 1177 (1939).
29. Burawoy, A.; Ber. 63, 3155 (1930).
30. Platt, J.R.; J. Chem. Phys. 19, 101 (1951).
31. McConnell, H.; J. Chem. Phys. 20, 700 (1952).
32. Brealey, G.J.; Kasha, M.; J. Am. Chem. Soc. 77, 4462 (1955).
33. Nagakura, S.; Baba, H.; J. Am. Chem. Soc. 70, 610 (1952).
34. Pimentel, G.C.; J. Am. Chem. Soc. 79, 3323 (1957).
35. Bayliss, N.S.; McRae, E.G.; J. Phys. Chem. 58, 1002 (1954).
36. Mataga, N.; Tsuno, S.; Bull. Chem. Soc. Japan 30, 368 (1957).
37. Cheng, T.H.; Hirota, N.; Mol. Phys. 27(2) 281 (1974).
38. Marques, A.S.; Lin, C.T.; "O Efeito de p-Substituintes em Acetofenona e Benzaldeido nas Energias de Excitação Triplete". 29 Simpósio Brasileiro de Química Teórica. Brasil (1983).

39. Lim, E.C.; "Excited States", Ed. E.C.Lim, N.Y. 3, 305 (1977).
40. Hochstrasser, R.M.; Marzacco, C.A.; "Molecular Luminescence" Ed. E.C.Lim, 631 (1969).
41. Takada, Ki; Levy, G.: J. Pharm. Sciences, 68(12), 1569 (1979).
42. Takada, Ki; Levy, G.: J. Pharm. Sciences, 69(1), 9 (1980).
43. Yacobi, A.; Lai, C.M.; Levy, G.; J. Pharm. Sciences, 69(1), 14 (1980).
44. Meuly, W.C.; Encyclopedia of Chem. Techn. 7, 196 (1979).
45. Grigg, G.W.: Mutation Research. 47, 161 (1977/1978).
46. Land, E.J.; Truscott, T.G.; Photochem. Photobiol. 29, 861 (1979).
47. Schafer, F.P.; "Topics in Applied Physics - Dye Lasers" 1, Springer Verlag, N.Y. (1973).
48. Ahmed, S.A.; Gergely, J.S.; Infante, D.: J. Chem. Phys. 61(4), 1584 (1974).
49. Song, P.S.; Chin, C.A.; Yamazaki, I.; Baba, H.; Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp. (2), 1 (1975).
50. Shieh, J.C.; Song, P.S.; Cancer Research 40, 689 (1980).
51. Murray, R.D.H.; Progress in the Chem. Org. Natural Prod. 35, 200 (1978).
52. Abernethy, J.L.; J. Chem. Ed. 46(9), 561 (1969).
53. Gallivan, J.B.; Mol. Photochem.; 2(3), 191 (1970).
54. Grabber, D.R.; Grimes, M.W., Haug, A.; J. Chem. Phys. 50(4), 1623 (1969).
55. Song, P.S.; Gordon III, W.W.; J. Phys. Chem. 74(24), 4234 (1970).
56. Hammond, G.S.; Stout, C.A.; Lamola, A.A.; J. Am. Chem. Soc. 86, 3103 (1964).

57. Mantulin, W.W.; Song, P.S.; J. Am. Chem. Soc. 95(16), 5122 (1973).
58. Ganguly, B.K.; Bagchi, P.; J. Org. Chem. 21, 1415 (1956).
59. Sen, K.; Bagchi, P.; J. Org. Chem. 24, 316 (1959).
60. Wheelock, C.E.; J. Am. Chem. Soc. 81, 1348 (1959).
61. Bafna, S.L.; Shak, R.S.; Indian J. Chem. 1, 400 (1963).
62. Song, P.S.; Harter, M.L.; Moore, T.A.; Herndon, W.C.; Photochem. Photobiol. 14, 521 (1971).
63. Song, P.S.; J. Natl. Cancer Inst. no prelo.
64. Parsons, B.J.; Photochem. Photobiol. 32, 813 (1980).
65. Song, P.S.; Tapley Jr., J.; Photochem. Photobiol. 29, 1177 (1979).
66. Musajo, L.; Rodighiero, G.; Photochem. Photobiol. 11, 27 (1970).
67. CRC Handbook of Chemistry and Physics; 58th Edition (1977-1978), Weast, R.C. Editor CRC Press.
68. Lin, C.T.; Strikeleather, J.A.; Chem. Phys. Lett. 38(3), 561 (1976).
69. Burfield, D.R.; Lee, K.H.; Smithers, R.H.; J. Org. Chem. 42(18), 3060 (1977).
70. Marques, A.S.; Tese de Mestrado; Instituto de Química - UNICAMP (1978).
71. Ferguson, J.; Aust. J. Chem. 9, 160 (1956).
72. Helgeland, L.; Biochem. Educ. 8(3), 66 (1980).
73. Harrigan, E.T.; Hirota, N.; Chem. Phys. Lett. 22(1), 29 (1973).
74. Harrigan, E.T.; Hirota, N.; Mol. Phys. 31(3), 663 (1976).

75. Csoregh, I.; Chem. Commun. (5), 1 (1976).
76. Fujimoto, A.; Inuzuka, K.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 51(10), 2781 (1978).
77. Baba, H.; Goodman, L.; Valenti, P.C.; J. Am. Chem. Soc. 88(23), 5410 (1966).
78. Krishna, V.G.; Goodman, L.; J. Am. Chem. Soc. 83, 2042 (1961).
79. Henry, B.R.; Hunt, R.V.; J. Mol. Spectrosc. 39, 466 (1971).
80. Dollish, F.R.; Fateley, W.G. e Bentley, F.F.; "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds". John Wiley & Sons, N.Y. (1974).
81. Girijavallabhan, C.P.; Venkateswarlu, K.; Curr. Sci., 10 (1968).
82. Hase, Y.; "Análise Vibracional de Ftalimidas". Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, (1976).
83. Lin, C.T.; Caetano, C.A.; Atvars, T.D.Z.; Chem Phys. Lett. 100(2), 169 (1983).
84. Sasaki, M.; Sakata, T. e Sukigara, M.; Chem. Lett., 701 (1977).
85. Wassam, W.A.; Lim, E.C.; J. Chem. Phys. 68(2), 433 (1978).
86. Wassam, W.A.; Lim, E.C.; J. Chem. Phys. 69(5), 2175 (1978).
87. Lai, T.I.; Lim, E.C.; Chem. Phys. Lett. 73(2), 244 (1980).
88. Lai, T.I.; Lim, B.T.; Lim, E.C.; J. Am. Chem. Soc. 104, 7631 (1982).
89. Dalton, J.C.; Montgomery, F.C.; J. Am. Chem. Soc. 96, 6230 (1974).
90. Lin, C.T.; Tese de Doutorado. Universidade da California, Los Angeles (1974).

91. Marques, A.S.; Tese de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, SP (1978).
92. Murro, J.; Heino, F.L.; Suomen Kemistilehti B39, 263 (1966).
93. Mukherjee, L.M.; Grunwald, E.; J. Phys. Chem. 62, 1311 (1958).
94. Purcell, K.F.; Stikelrather, J.A. e Brunk, S.D.; J. Mol. Spectrosc. 32, 202 (1969).
95. Tucker, E.E.; Christian, S.D.; J. Am. Chem. Soc. 98, 6109 (1976).
96. Lin, C.T.; Marques, A.D.S.; Guimarães, W.O.N.; Chem. Phys. Lett. 64(1), 108 (1979).
97. Lin, C.T.; Marques, A.D.S.; Pessine, F.B.T.; Guimarães, W.O.N. J. Mol. Struct. 73, 159 (1981).
98. Marzzacco, C.; J. Am. Chem. Soc. 95, 1774 (1973).
99. Gossett Jr., E.W.; Tese de Doutorado, Universidade da Califórnia, Los Angeles, (1974).
100. Madej, S.L.; Okajima, S.; Lim, E.C.; J. Chem. Phys. 65(3), 1219 (1975).
101. Rice, S.A.; Richards, J.L.; J. Chem. Phys. 54(5), 2014 (1971).
102. Giachino, G.G. e Kearns, D.R.; J. Chem. Phys. 53(10), 3886 (1970).
103. Sháh, R.S.; Báfua, S.L.; Indian J. Chem. 1, 400 (1963).
104. Aruja, V.K.; Kapoor, K.L.; Ray, N.K.; Indian J. Chem. 11, 458 (1973).
105. Ganguly, B.K.; Bagchi, P.; J. Org. Chem. 21, 1415 (1956).
106. Wheelock, C.E.; J. Am. Chem. Soc. 81, 1348 (1959).
107. Szymanski, H.A.; "Interpreted Infrared Spectra" 3, 7, 133, 138 (1967), Plenum Press Data Division, N.Y.

108. Shpol'Skii, E.V.; Bolotnikova, T.N.; Pure and Appl. Chem. 37, 183 (1974).
109. Ou, C.N.; Song, P.S.; Harter, M.L.; Felkner, I.C.; Photochem. Photobiol. 24, 487 (1976).
110. Colthop, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E.; "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" (1964); Academic Press, N.Y.
111. Drexhage, K.H.; "Topics in Applied Physics-Dye Lasers" 1(4), 144 (1973); Ed. Schaffer, F.P.
112. Asbrink, L.; Fridh, C. e Lindholm, E.; Chem. Phys. Lett. 52 (1), 63 (1977).
113. Idem; Bruijn, S. e Chong, D.P.; Phys. Scripta 22, 475 (1980).
114. Asbrink, L.; Fridh, C.; Lindholm, E.; Z. Naturforsch. 33a, 172 (1978).
115. Klopman, G.; Evans, R.C.; "Semi Empirical Methods of Eelectronis Structure". Part A; Plenum Press. N.Y. (1977).
116. Baird, N.C.; Dewar, M.J.S.; J. Chem. Phys. 50(3), 1262 (1969).
117. Asbrink, L.; Fridh, C. e Lindholm, E.; Chem. Phys. Lett. 52(1), 72 (1977).
118. Lindholm, E.; Bieri, G.; Asbrink, L.; Fridh, C.; Int. J. Quantum Chem. 14, 737 (1978).
119. Asbrink, L.; Fridh, C. e Lindholm, E.; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 16, 65 (1979).
120. Interatomic Distances Supplement Ed. L.E. Sutton The Chemical Society (London) Supl. 1956-1959.
121. Suzuki, H.; "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules", N.Y., Academic Press (1967).
122. McMurry, H.L.; J. Chem. Phys. 9, 241 (1941).

123. Braude, E.A.; Sondheimer, F.; J. Chem. Soc., 3754 (1955).
124. Kakar, R.K.; Rinehart, E.A.; Quade, C.R.; Kojima, T.; J. Chem. Phys, 52(1), 3803 (1970).
125. Goodman, L.; Shimada, R.; J. Chem. Phys. 43, 2027 (1965).
126. Babalais, J.W.; Colton, R.J.; J. Electron. Spectrosc. 1, 83 (1972/73).
127. Goodman, L.; Koyanagi, M.; Mol. Photochem. 4(3), 369 (1972).
128. Höjer, G.; Meza, S.; Ruiz, M.E.; Acta Chem. Scand. 27(6), 1860 (1973).
129. Jain, D.V.S.; Gombar, V.K.; Indian J. Chem. 18A, 375 (1979).
130. Ridley, J.E.; Zerner, M.C.; J. Mol. Spectrosc. 76, 73 (1979).
131. Dewar, M.J.S.; Rzepa, H.S.; J. Am. Chem. Soc. 100(1), 58 (1978).
132. Donckt, E.V.; Vogels, C.; Spectrochim. Acta 28A, 1969 (1975).
133. Goodman, L.; Chem. Phys. Lett. 21(1), 1 (1973).
134. Lim, E.C.; Li, R.; Li, Y.H.; J. Chem. Phys. 50(11), 4925 (1969).
135. Tanimoto, Y.; Kobayashi, H.; Nagakura, S.; Saito, Y.; Acta Cryst. B29, 1822 (1973).
136. Egdell, R.; Green, J.C.; Rao, C.N.R.; Chem. Phys. Lett. 33(3), 600 (1975).
137. Gupta, D.; Jaiswal, R.M.P.; Indian J. Pure Appl. Phys. 18, 327 (1980).
138. Morokuma, K.; Pedersen, L.; J. Chem. Phys. 48(7), 3275 (1968).
139. Lochmann, R.; Weller, T.; Int. J. Quantum Chem. 10, 909 (1976).
140. Morokuma, K.; J. Chem. Phys. 55(1), 1236 (1971).

141. Karle, J.; Brockway, L.O.; J. Am. Chem. Soc. 66, 574 (1944).
142. Kimura, O.; Kubo, M.; J. Chem. Phys. 30(1), 151 (1959).
143. Mohmmad, S.N.; Hopfinger, A.J.; Int. J. Quantum Chem. 22, 1189 (1982).
144. Asbrinck, L.; Bieri, G.; Fridh, C.; Lindholm, E.; J. Mol. Struct. 90, 283 (1982).
145. Henry, B.R.; Lawler, E.A.; J. Mol. Spectrosc. 48, 117 (1973).
146. Norris, C.L.; Benson, R.C.; Beak, P.; Flygare, W.H.; J. Am. Chem. Soc. 95(9), 2766 (1973).
147. Eck, V.; Muller, C.; Schulz, R.; Schweig, A.; Vermer, H.; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 17, 67 (1979).
148. Frost, D.C.; Lau, W.M.; McDowell, C.A.; Westwood, N.P.C.; J. Mol. Struct. 90, 283 (1982).
149. Hruban, L.; Dvoracková-Hegerová, S.; Simanck, V.; Santavy, E.; Acta Univ. Olomuc. Fac. Med. 86, 25 (1978).
150. Jonsson, P.G.; Acta Cryst., B32, 232 (1976).
151. Livingston, R.L.; Vaughan, G.; J. Am. Chem. Soc. 78, 2711 (1956).
152. Hilderbrandt, A.L.; Andressen, A.L.; Bauer, S.H.; J. Phys. Chem. 74(7) 1586 (1970).
153. Mangini, A.; Passerini, R.; Gazz. Chim. Italiana 87, 243 (1957).
154. Ueno, K.; Saito, N.; Acta Cryst. B33, 283 (1977).
155. Idem, idem, B32, 946 (1976).
156. Fukui, K.; J. Chem. Phys. 20, 722 (1952).
157. Idem, idem 22, 1433 (1954).
158. Perel'son, M.F.; Turkevich, A.V.; Sheinker, Y.N.; Gambaryan,

- N.P.; Theor. Exp. Chem. 2(5), 431 (1966).
159. Zvolinskii, V.P.; Perel'son, M.E.; Sheinker, Y.N.; Theor. Exp. Chem. 5(6), 544 (1969).
160. Huhey, J.E.; "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity"; Huheer, J.E.; Harper e-Row Publishers, N.Y. (1975).
161. Lim, E.C.; "Molecular Luminescence", Ed. E.C.Lim, 469 (1969).
162. Kanda, Y.; Kaseda, H.; Matumura, T.; Spectrochim... Acta 20, 1387 (1964).
163. Krishna, V.G.; J. Mol. Spectrosc. 13, 296 (1964).
164. Tahemura, T.; Baba, H.; Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 2756 (1969).
165. Lim, E.C.; Li, Y.H.; Li, R.; J. Chem. Phys. 53, 2443 (1970).
166. Albrecht, A.; J. Mol. Spectrosc. 6, 84 (1961).
167. Dewey, H.; Hadley, S.G.; Chem. Phys. Lett. 12(1), 57 (1971).