

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO SOBRE O COMPORTAMENTO DO CORANTE VERMELHO  
DO NILO EM SOLUÇÕES DILUÍDAS ATRAVÉS DE MEDIDAS  
ESPECTROSCÓPICAS E CÁLCULOS MECÂNICO-QUÂNTICOS**

Tese de Doutorado

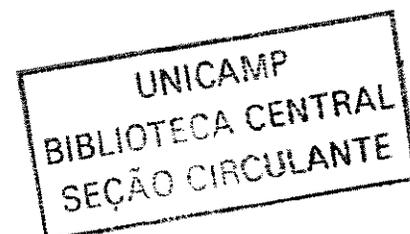
Lauro Camargo Dias Júnior

Orientador: Prof. Dr. Francisco B. T. Pessine

Co-orientador: Prof. Dr. Rogério Custódio

Campinas, outubro de 2002

657932007



UNIDADE ca  
Nº CHAMADA UNICAMP  
D543e  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BC/ 52519  
PROC 124/03  
C \_\_\_\_\_ D X  
PREÇO 811,00  
DATA 13/03/03  
Nº CPD \_\_\_\_\_

CM00180295-8

3/13 ID 294017

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

D543e

Dias Júnior, Lauro Camargo

Estudo sobre o comportamento do corante vermelho do Nilo em soluções diluídas através de medidas espectroscópicas e cálculos mecânico-quânticos / Lauro Camargo Dias Júnior. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Francisco B.T. Pessine.

Co-orientado: Rogério Custódio.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Vermelho do Nilo. 2. TICT. 3. INDO.  
I. Pessine, Francisco B.T. II. Custódio, Rogério.  
III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título.

---

**À minha família**

**À Sílvia**

## AGRADECIMENTOS

Ao Francisco Pessine, pela amizade e dedicação durante a realização deste trabalho.

Ao co-orientador, Rogério Custódio, igualmente pela amizade e contribuição para este trabalho.

Aos amigos do grupo do Pessine – Débora, Diniz, José Antônio, Neife, Milene, Reinaldo, Rita, Robson e Silvia.

Aos amigos do grupo do Rogério – André, Antônio Pedro, Ednalva, Hermes, José Roberto, Júlio, Muftah e Sayuri.

À Cláudia Martelli e ao Marcelo Musignatti pela amizade e apoio técnico.

Ao David Nicodem, Ira Brinn e Divinomar Severino pela hospitalidade e disponibilização do Laboratório de Espectroscopia Resolvida no Tempo (IQ/UFRJ), contribuindo com os resultados deste trabalho.

Ao Joaquim Delphino da Motta Neto (DQ/UFPR), pelas sugestões e disponibilização do programa INDO/S.

Carlos Roque, Anita Marsaioli, Beatriz Bicalho e Elias Salvador pelo apoio na purificação e secagem dos solventes utilizados.

Ao Patricio Zamora (DQ/UFPR), pelos cálculos de análise multivariada.

Aos companheiros do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

À Universidade Federal do Paraná, pela licença concedida para a realização deste trabalho.

Ao CENAPAD-SP pela disponibilização dos recursos computacionais – projeto 155.

Ao CNPq e à Capes, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O corante vermelho do nilo (VN) foi estudado através de medidas de espectroscopia UV-visível e de fluorescência e também por cálculos nos níveis *ab initio* e semi-empírico. Foram investigados o solvatocromismo e termocromismo do VN assim como a possível ocorrência do processo de transferência intra-molecular de carga no estado excitado com rotação intra-molecular conhecido como TICT. Os deslocamentos espectrais puderam ser explicados através de efeitos dielétricos (isto é, considerando o meio contínuo) sem admitir interações específicas, sendo que os resultados indicaram que o estado emissor não é do tipo TICT. Os cálculos com AM1 e *ab initio* forneceram uma geometria planar para o estado fundamental do VN. As transições eletrônicas foram calculados com INDO/S e cálculos *ab initio* (CIS), considerando o efeito do solvente através do modelo do campo de reação auto-consistente (SCRF) e, também, com o modelo de super-moléculas (SM), onde moléculas de solvente foram explicitamente consideradas. Embora o estado TICT tenha sido detectado por INDO/S+SCRF em solventes polares, não foi possível concluir se este estado é mais estável que o estado excitado planar devido às limitações dos métodos de cálculo. Os resultados dos cálculos explicaram razoavelmente bem o efeito solvatocrômico para solventes polares com SCRF, sendo que os valores de momento de dipolo calculados são maiores no estado excitado. Consequentemente, os cálculos também sugerem que o estado emissor não é do tipo TICT.

## ABSTRACT

Nile Red (NR) was investigated by spectroscopic measurements (UV-visible and fluorescence) and by *ab initio* and semiempirical calculations. The solvatochromism and thermochromism of NR were investigated. The presence of the TICT process (Twisted Intramolecular Charge Transfer) was also investigated. This process occurs in the electronic excited state, followed by an intramolecular rotation. Experimentally, the spectral shifts were explained through dielectric effects considering a continuum medium, without any specific interactions. The results indicated that the fluorescent state was not a kind of TICT state. Quantum mechanical calculations indicated a planar geometry for the ground state. The electronic transitions were calculated with INDO/S and also with *ab initio* methods (CIS). The solvent effect was simulated using both the self-consistent reaction field model (SCRF) and the super-molecule model (SM). Although the calculations showed that the TICT state was the first excited state in polar solvents, the limitations of the applied methods did not permit to conclude if this state is more stable than the planar excited state. The results obtained with INDO/S+SCRF explained reasonably well the solvatochromic effects in polar solvents due to the increased polarity in the excited state, pointing out that the fluorescent state is planar.

## CURRICULUM VITAE

### Dados Pessoais:

Nome: Lauro Camargo Dias Júnior

Nascimento: 22 de abril de 1967 em Jundiaí/SP

### Formação:

- 1) Bacharelado em Química - Conclusão: 1988

Universidade Estadual de Campinas

- 2) Mestrado - Conclusão: 1991

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química

Orientador: Francisco B. T. Pessine

- 3) Doutorado - Conclusão: 2002

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química

Orientador: Francisco B. T. Pessine

Co-orientador: Rogério Custodio

### Atividade docente:

- 1) Universidade Federal de São João del-Rei

Período: março a novembro de 1993

Disciplinas ministradas: Química Geral Teórica e Química Experimental

- 2) Universidade Federal do Paraná

Período: novembro de 1993 até atualmente

Disciplinas ministradas: Química Geral e Química Analítica

Artigos publicados em revistas com corpo editorial:

- 1) Theoretical studies of Nile Red by ab initio and semiempirical methods

L. C. Dias Jr., R. Custodio e F. B. T. Pessine

Chemical Physics Letters, **302** 505-510 (1999)

- 2) Semiempirical INDO/S study on the absorption spectrum of violacein

L. C. Dias Jr., J. D. DaMotta Neto, D. Rettori e N. Durán

Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), **580** 85-90 (2002)

- 3) Pathways of dopamine oxidation mediated by nitric oxide

D. Rettori, Y. Tang, L. C. Dias Jr. e E. Cadenas

Free Radical Biology & Medicine, **33** 685-690 (2002)

Trabalhos recentemente apresentados em congressos:

- 1) 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 2002

"Compostos de intercalação de HUP com aminas: preparação e caracterização preliminar"

F. R. Batista, M. C. Kutz, J. A. N. da Cruz, J. B. M. Novo, C. J. da Cunha, I. H. Kuwabara,

L. C. Dias Jr. e F. B. T. Pessine

- 2) XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica - 2001

"Cálculos de espectros UV-Vis de benzofenoxazonas incluindo efeitos de solvente"

L. C. Dias Jr., R. Custódio e F. B. T. Pessine

## ÍNDICE

<b><u>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</u></b>	1
1.1 – O modelo de TICT	1
1.2 – Teoria dos efeitos de solventes em espectros de absorção UV-visível	8
1.3 – O corante vermelho do nilo e o modelo de TICT	10
<b><u>CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL</u></b>	16
2.1 – Obtenção do vermelho do nilo e purificação de solventes	16
2.2 – Medidas espectroscópicas	18
2.3 – Análise multivariada para os espectros UV/visível	21
<b><u>CAPÍTULO 3 – CÁLCULOS USANDO MECÂNICA QUÂNTICA</u></b>	23
3.1 – Estruturas investigadas	23
3.2 – Otimizações de geometria no estado fundamental	23
3.3 – Cálculos de espectros eletrônicos e propriedades de estados excitados	24
3.4 – Cálculos incluindo efeitos de solvente	25
<b><u>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u></b>	28
4.1 – Medidas do deslocamento espectral do VN em diferentes solventes	28
4.2 – Medidas de rendimento quântico e tempo de vida para soluções de VN	34
4.3 – Espectros do VN em diferentes temperaturas	37
4.4 – Medidas com fotólise pulsada	40
4.5 – Análises multivariadas	41

**ÍNDICE (continuação)**

<b><u>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS DOS CÁLCULOS COM MECÂNICA QUÂNTICA</u></b>	<b>48</b>
5.1 – Otimizações de geometria do VN com AM1	48
5.2 – Otimizações de geometria com INDO/1	53
5.3 – Otimizações de geometria das supermoléculas com AM1	55
5.4 – Otimizações do VN com métodos <i>ab initio</i>	61
5.5 – Espectros eletrônicos calculados com INDO/S	64
5.6 – Cálculos de transições eletrônicas para o VN com o método <i>ab initio</i>	88
<b><u>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES</u></b>	<b>96</b>
<b><u>CAPÍTULO 7 –REFERÊNCIAS</u></b>	<b>98</b>

## GLOSSÁRIO DE ABREVIACÕES

AC	grupamento aceptor de densidade eletrônica
AN	corante azul do nilo
CI	Interação de configurações
CIS	CI com excitações simples apenas
CI N <sub>x</sub> M	tamanho de CI (M orbitais ocupados e N virtuais).
SCRFF	"Self Consistent Reaction Field"
CNDO	"Complete Neglect of Differential Overlap"
COV	covariância calculada em análise multivariada
DMABN	dimetilamino-benzonitrila
DN	grupo doador de densidade eletrônica
GNORM	"gradient norm"
HOMO	"Highest Occupied Molecular Orbital" (OM ocupado de maior energia).
HOMO(-m)	corresponde ao m-ésimo OM energeticamente abaixo do HOMO.
INDO	"Intermediate Neglect of Differential Overlap"
LUMO	"Lowest Unoccupied Molecular Orbital" (OM virtual de menor energia).
LUMO(+n)	corresponde ao n-ésimo OM energeticamente acima do LUMO.
OM x	orbital molecular número x em ordem crescente de energia.
PCA	"Principal Component Analysis"
PCM	"Polarizable Continuum (Overlapping Spheres) Model"
PI	potencial de ionização

Continua na próxima página

## GLOSSÁRIO DE ABREVIACÕES (continuação)

PLS	"Partial Least Squares"
PRESS	Soma dos quadrados dos erros de previsão
RHF	"Restricted Hartree-Fock"
SCI	"Self-Consistent Isodensity Model"
TICT	"Twisted Intramolecular Charge Transfer"
UV/visível	regiões ultra-violeta e visível do espectro eletromagnético
VN	vermelho do nilo
$n_D$	índice de refração
$f(D)$	$(\varepsilon - 1) / (2\varepsilon + 1)$
$f(n_D^2)$	$(n_D^2 - 1) / (2n_D^2 + 1)$
$n_D$	índice de refração
$\tau_f$	tempo de vida de fluorescência
$\phi_f$	rendimento quântico de fluorescência
$\lambda_{m\acute{a}x}$	comprimento de onda do máximo (nm) para bandas de absorção e fluorescência
$\nu_{m\acute{a}x}$	número de onda do máximo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para bandas de absorção e fluorescência
$bw$	largura de banda à meia altura ( $\text{cm}^{-1}$ ) para bandas espectrais
$\Delta\nu_{(\text{abs-emi})}$	diferença expressa em $\text{cm}^{-1}$ entre $\nu_{(\text{m\acute{a}x. absor\c{c}\tilde{a}o)}$ - $\nu_{(\text{m\acute{a}x. emiss\~{a}o)}$
$\Delta\nu_{(\text{calc-exp})}$	diferença expressa em $\text{cm}^{-1}$ para o máximo da banda entre o valor calculado por mecânica quântica e o experimental $\nu_{(\text{m\acute{a}x. calculado})}$ - $\nu_{(\text{m\acute{a}x. experimental})}$

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - O modelo de TICT:

Na década de 60, Lippert e colaboradores [1], observaram que as soluções do composto 4-dimetilamino-benzonitrila (DMABN, Figura 1.1) apresentavam duas bandas de fluorescência quando em solventes polares. Como em geral somente uma banda é observada, a justificativa proposta por Lippert foi de que o solvente estaria induzindo uma inversão entre os estados excitados  $^1L_a$  e  $^1L_b$  (esta terminologia foi empregada por Platt na descrição de moléculas aromáticas [2]). Na década seguinte Grabowski e colaboradores [3-6] investigaram o comportamento espectroscópico de uma série de aminobenzonitrilas substituídas, propondo o modelo conhecido como TICT (“Twisted Intramolecular Charge Transfer”) ou seja, transferência intramolecular de carga com distorção geométrica.

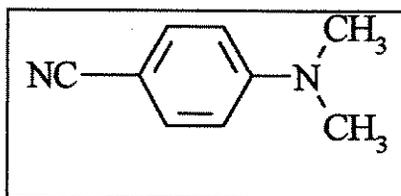


Figura 1.1: Estrutura para 4-dimetilamino-benzonitrila (DMABN). Dimetilamino (DN) e benzonitrila (AC).

Para que este processo ocorra, o grupo doador (DN) e o grupo aceptor (AC) de cargas devem estar conectados entre si através de uma ligação simples com liberdade de movimento rotacional, ou seja, isenta de impedimento estérico [3-4]. Desta maneira, uma molécula planar e pouco polar no estado fundamental ( $S_0$ ) é excitada ao primeiro estado eletrônico excitado singlete ( $S_1$ ), chamado neste trabalho de “localmente excitado”. Em  $S_1$  ocorre transferência de carga entre

DN e AC acompanhada de uma rotação do grupo doador em torno da ligação que une estes grupos (Figura 1.2). Como consequência, obtém-se um estado eletrônico, chamado de estado TICT, no qual a geometria é distorcida com as duas partes da molécula dispostas perpendicularmente entre si.

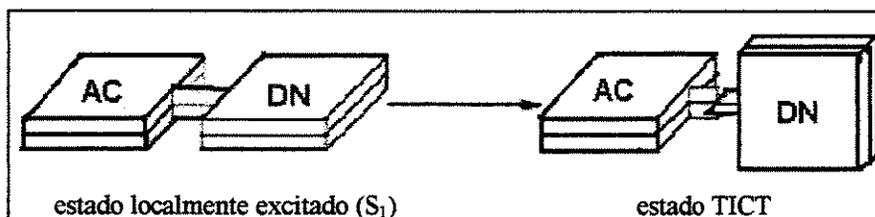


Figura 1.2: Esquema de rotação do doador, no estado excitado, formando o estado TICT.

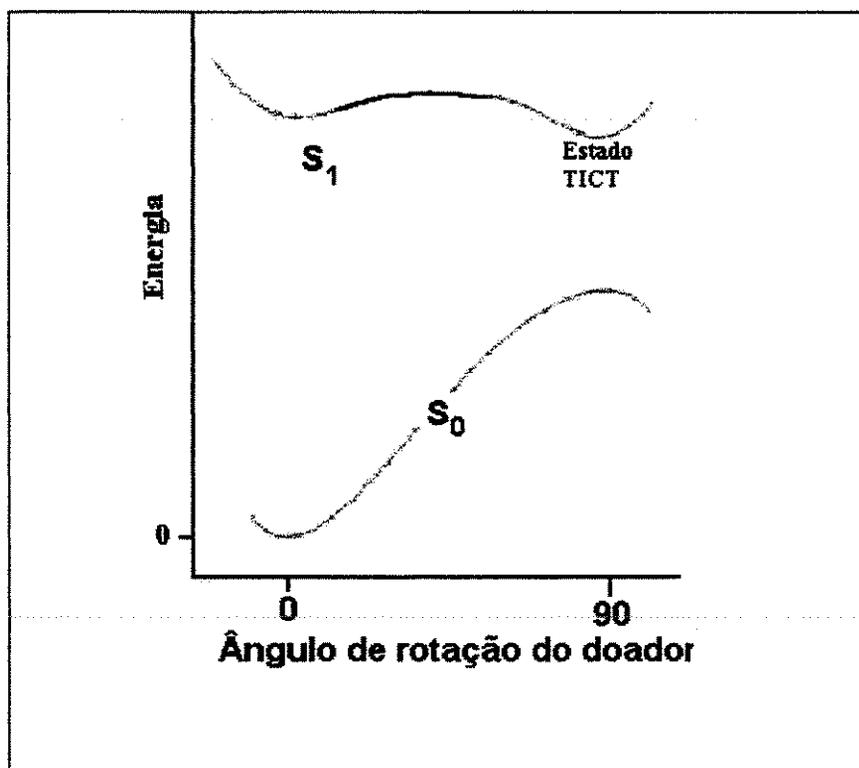


Figura 1.3: Diagrama de energia potencial em função da rotação do doador em torno da ligação DN-AC para DMABN em solvente polar [7]. Os estados eletrônicos singlete são:  $S_0$  (fundamental) e  $S_1$  (primeiro excitado).

A Figura 1.3 mostra um diagrama de energia potencial proposto por Rettig e Lippert [7] para a rotação de uma molécula em solvente polar até atingir o estado TICT. Observa-se nessa Figura que existe uma barreira de energia para a interconversão entre os estados localmente excitado ( $S_1$ ) e TICT. Este último, sendo altamente polar, pode ser favorecido por solventes polares o que também diminui a barreira de interconversão. Embora o diagrama na Figura 1.3 esteja descrevendo apenas a rotação intra-molecular, o processo envolve também a transferência de carga propriamente dita, relaxação do solvente e, ainda, uma possível re-hibridização do grupo amino [8, 9].

Consequentemente, o modelo acima não prevê população do estado TICT a partir de uma excitação direta do estado fundamental planar, mas sim a partir de  $S_1$ . Desta maneira, a flexibilidade da ligação DN-AC no estado excitado é uma condição essencial para este processo de interconversão fazendo com que tanto a transferência de carga como a distorção geométrica ocorram no estado excitado [10, 11]. Como exemplo, a Figura 1.4 apresenta espectros de fluorescência de derivados de aminobenzonitrilas [3, 12] que possuem diferentes conformações para o doador, determinantes na ocorrência da segunda banda de fluorescência em baixas energias. Os compostos são os seguintes:

- DMABN (*p*-dimetilamino-benzonitrila): Já apresentado na Figura 1.1, é o composto tipicamente estudado em processos de TICT. A Figura 1.4 mostra a presença das duas bandas de fluorescência. A primeira, em energia maior (lado direito), corresponde à emissão convencional a partir do estado  $S_1$  enquanto que a segunda, em menores energias (lado esquerdo), é a banda anômala resultante do decaimento radiativo do estado TICT. As duas bandas são observadas pelo fato de que o solvente empregado  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  não é muito polar.
- MIN (N-metil-5-ciano-indolina): apenas a banda convencional de fluorescência é observada

em energias maiores (lado direito), haja visto que a estrutura cíclica na qual o nitrogênio está localizado impede a rotação do doador.

- TMABN (4-dimetilamino-3,5-dimetil-benzonitrila) e CBQ (cianobenzeno-quinuclidina): somente a emissão do tipo TICT ocorre pois a estrutura já está, no estado fundamental, distorcida, não ocorrendo a reação adiabática de rotação. No caso do TMABN esta distorção ocorre devido à impedimento estérico enquanto que na molécula de CBQ ocorre pela hibridização  $sp^3$  no nitrogênio do doador.

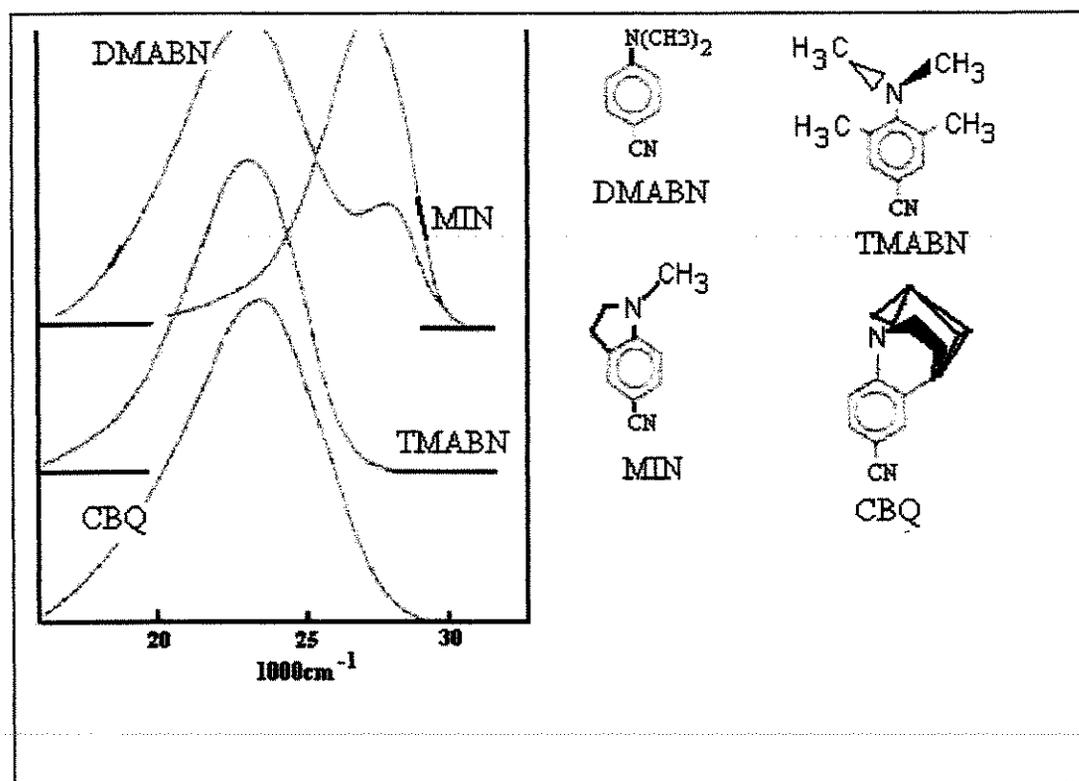


Figura 1.4: Espectros de fluorescência para derivados de DMABN mostrando as bandas dos estados  $S_1$  e/ou TICT (em menores energias). Medidas efetuadas à temperatura ambiente para soluções diluídas em  $CH_2Cl_2$  [3, 10].

As propriedades eletrônicas e espectroscópicas para o estado TICT são, em geral, as seguintes: [3-6, 10, 11]:

- aumento drástico do momento de dipolo elétrico devido ao seu caráter de transferência de carga sendo, portanto, mais estabilizado em solventes polares;
- possibilidade de sofrer decaimento radiativo, levando à observação da segunda banda de fluorescência;
- devido à estabilização pelo solvente, sua superfície de energia potencial pode aproximar-se da superfície de  $S_0$  ou, ainda, do estado tripleto, favorecendo processos não radiativos de conversão interna e cruzamento inter-sistema.

Além das aminas aromáticas, que consistem nas moléculas mais amplamente estudadas em processos de TICT, outras classes de compostos também foram investigadas tais como hétero-aromáticos do tipo pirrol-benzonitrila e carbazol-benzonitrila, biarilas (9,9'-biantrila), corantes xantênicos, oxazinas e derivados de estilbenos. [3, 8, 10-13]

A previsão para a formação do estado TICT pode ser feita [10, 14] através das equações genéricas (1.1) e (1.2). Pela equação 1.1, a energia do estado TICT deve ser menor que a do estado emissor convencional  $S_1$ . Na equação 1.2, uma estimativa da energia do estado TICT depende do potencial de ionização (PI) do doador, afinidade eletrônica (AE) do acceptor, da atração eletrostática entre DN e AC representada pelo termo coulômbico (C) e da energia de solvatação deste estado:

$$E_{(S_1)} - E_{(TICT)} > 0 \quad (\text{Eq. 1.1})$$

$$E_{(TICT)} = PI_{(doador)} - AE_{(acceptor)} + C + E_{(solvat. TICT)} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Consequentemente, grupos doadores com baixos potenciais de ionização e/ou aceptores com altas afinidades eletrônicas podem diminuir a barreira de formação do estado distorcido,

assim como o emprego de solventes polares. Exemplos contrastantes da influência de cada um dos termos acima estão descritos abaixo [11]:

- efeito do potencial de ionização: enquanto DMABN exhibe TICT, a substituição do doador por um grupo amino não substituído tal como 4-aminobenzonitrila faz com que o estado TICT não seja atingido;
- efeito da afinidade eletrônica: a remoção do grupo nitrila do DMABN formando a molécula de *N,N*-dimetilaniolina impede a formação do estado TICT em função da menor afinidade eletrônica;
- termo coulômbico: o doador na posição *meta*- no caso da DMABN exibindo orbitais moleculares com menores coeficientes que os correspondentes orbitais da posição *para*- evita a ocorrência de TICT.

O maior número de trabalhos envolvendo TICT, assim como os dois artigos de revisão [10, 11] mais citados na literatura, foram publicados pelo grupo de Rettig. Além deste modelo, outros mecanismos também foram propostos para explicar o fenômeno da dupla fluorescência no caso de DMABN e derivados. Estes mecanismos estão apresentados abaixo:

- inversão induzida pelo solvente dos estados excitados  $^1L_a$  e  $^1L_b$  correspondendo ao modelo inicialmente proposto por Lippert [1]. Este modelo não considera a distorção geométrica do estado excitado e requer a presença de dois estados de energia próximos entre si;
- formação de excíplexos (soluto-solvente) que resultaria em um novo estado emissor, o que requer solventes capazes de interagir através de pares de elétrons livres [15];
- associação de moléculas em dímeros ou excímeros resultando em emissão de estados

- agregados sendo, portanto, um processo dependente da concentração destas moléculas [16];
- solvatação específica com moléculas de água, o que não explica a ocorrência de TICT nem em fase gasosa e nem em soluções cujo solvente não seja aquoso [17];
  - re-hibridização do nitrogênio do doador, válido apenas quando este é uma amina [18].

Na descrição dos modelos acima, pode-se observar que cada um deles possui grandes restrições sendo apenas aplicados em situações específicas. Rettig [11] considera estes modelos como fatores adicionais associados ao TICT. Recentemente, a teoria dos estados TICT foi associada com a teoria dos estados birradicalóides [19] tratando as rotações em ligações simples semelhantemente às de ligações duplas na superfície de energia potencial do estado excitado [20].

Cálculos quânticos envolvendo compostos capazes de sofrer o processo de TICT têm sido realizados nos últimos vinte anos para moléculas pequenas tais como as anilinas substituídas, estudadas por Rettig e Bonacic-Koutecký [21]. Recentemente, Serrano-Andrés e colaboradores [22] estudaram os estados eletrônicos da molécula DMABN em função da rotação do doador (“twisting”) e também da configuração no átomo de nitrogênio deste doador (“wagging”). Os cálculos foram efetuados através do método “complete active space” (CAS) associado ao uso de teoria de perturbação de segunda ordem multiconfiguracional. Os resultados comprovaram a ocorrência do estado TICT sendo que as energias de transição calculadas (absorção e emissão) assim como as propriedades estruturais e elétricas dos estados eletrônicos mostraram estar de acordo com as observadas experimentalmente. Scholes e colaboradores [23] sugeriram através de cálculos *ab initio* que o estado de TICT corresponde a um estado de transição, enquanto que Soujanya e colaboradores [24] mostraram a estabilização do estado distorcido do DMABN através de cálculos semi-empíricos incluindo-se um termo de energia de solvatação.

## **1.2 – Teoria dos efeitos de solventes em espectros de absorção UV/visível**

Os efeitos de solventes nos espectros UV/visível estão descritos por Reichardt [25] o qual apresenta a seguinte classificação em quatro casos-limite, descritos abaixo [26,27]. Esta descrição será empregada durante a discussão deste trabalho.

- soluto não polar em solvente não polar: apenas forças de dispersão contribuem para a solvatação do soluto, causando geralmente um deslocamento batocrômico (para energias menores). A magnitude do deslocamento depende do índice de refração ( $n_D$ ) do solvente, da intensidade da transição e do tamanho da molécula do soluto. Observam-se correlações lineares entre o deslocamento espectral medido em  $\text{cm}^{-1}$  e a função  $f(n_D^2)$  para solutos aromáticos como por exemplo o benzeno [28] e o fenantreno [29];
- soluto não polar em solvente polar: também se espera um deslocamento batocrômico tal como no item anterior;
- soluto polar em solvente não polar: além das forças de dispersão predominantes nos itens anteriores observam-se forças dipolo-dipolo induzido. O efeito depende do índice de refração do solvente e da diferença de polaridade entre os estados excitado (após a transição Franck-Condon) e o fundamental. Se o estado excitado for mais polar que o fundamental, aquele será mais solvatado, resultando em um deslocamento batocrômico. Caso contrário, o deslocamento será hipsocrômico. Entretanto, a presença das forças de dispersão ocasionam deslocamento batocrômico adicionando-se ou opondo-se a estas interações;
- soluto e solventes polares: as forças dipolo-dipolo predominam com orientação das moléculas de solvente em torno do soluto. No estado excitado esta orientação pode ser favorável se este

estado for mais polar que o fundamental resultando em um deslocamento batocrômico ou desfavorável se este for menos polar (deslocamento hipsocrômico).

Os principais parâmetros de polaridade do solvente utilizados em estudos solvatocrômicos estão descritos na literatura [40-44]. O efeito dielétrico pode ser representado pelas funções  $f(D)$ , dependente da constante dielétrica estática ( $\epsilon$ ) e  $f(n_D^2)$ , relacionada ao quadrado do índice de refração  $n_D^2$ . Estas funções estão descritas, respectivamente, nas equações 1.3 e 1.4:

$$f(D) = (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1) \quad (\text{Eq. 1.3})$$

$$f(n_D^2) = (n_D^2 - 1) / (2 n_D^2 + 1) \quad (\text{Eq. 1.4})$$

A diferença entre  $f(D)$  e  $f(n_D^2)$  fornece a contribuição da polarização eletrônica do solvente durante uma transição eletrônica, descontando-se a polarização por reorientação das moléculas de solvente em função destas ocorrerem em uma escala de tempo muito maior que a requerida para as transições eletrônicas de acordo com o modelo de Franck-Condon. Esta subtração entre as duas função resulta na função  $\Delta F$  (Eq. 1.5):

$$\Delta F = f(D) - f(n_D^2) \quad (\text{Eq. 1.5})$$

A escala de polaridade baseada na energia de transição eletrônica do corante de Reichardt # 1 nos mesmos solventes empregados para o composto em estudo (no caso o VN). Este corante consiste em uma betaina [ânion 2,6 difenil-4(2,4,6-trifenil-1-piridíneo) fenóxido]

cujo espectro eletrônico é dependente tanto de interações soluto-solvente não específicas (efeitos dipolares e de polarizabilidade) assim como interações específicas do tipo ligação de hidrogênio através de associação com o ânion fenóxido. Esta estrutura é zwitteriônica no estado fundamental e apresenta solvatocromismo negativo.

A equação de Mataga-Lippert (Eq. 1.6) é também utilizada em estudos de solvatocromismo para se estimarem as variações de momento de dipolo  $\mu$  entre os estados eletrônicos fundamental e excitado [40-44]:

$$\Delta\nu = 2 \Delta F (\mu_{\text{exc}} - \mu_{\text{fund}})^2 / (c\hbar a)^3 \quad (\text{Eq. 1.6})$$

onde  $\Delta\nu$  corresponde à diferença energética entre os máximos de absorção e fluorescência,  $c$  é a velocidade da luz,  $\hbar$  a constante de Planck e  $a$  o raio da cavidade.

### **1.3 - O corante vermelho do nilo e o modelo de TICT**

O vermelho do nilo (VN) [CA 7385-67-3] (9-dietilamino-5H-benzo[a]fenoxazin-5-ona), é um corante para laser altamente fluorescente e solvatocrômico cuja fórmula estrutural está apresentada na Figura 1.5 e será chamado neste trabalho de molécula III (a título de esclarecimento as moléculas I e II estão apresentadas nas Figuras 1.6 e 1.7). Este corante tem importantes aplicações como sonda luminescente para o estudo de inúmeras matrizes tais como zeólitos [30], polímeros [31], filmes tipo Langmuir-Blodgett [32], lipídeos [33], superfícies proteicas hidrofóbicas tal como a das tubulinas [34] e fluidos supercríticos [35]. O VN também tem sido utilizado na construção de dispositivos eletroluminescentes orgânicos e dopagem de

polímeros depositados por impressão de jato de tinta [36, 37].

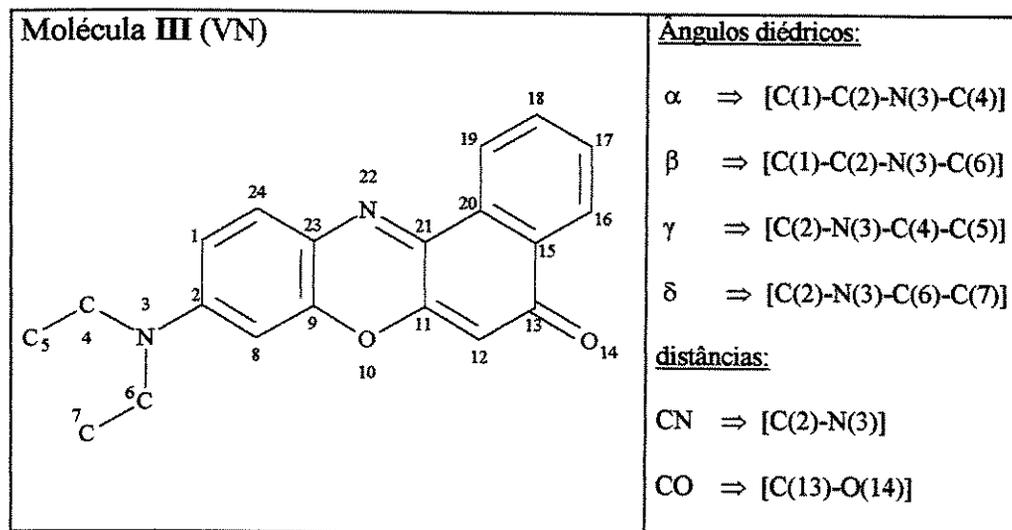


Figura 1.5: Vermelho do Nilo – VN (molécula III). Átomos de hidrogênio ligados a carbono foram omitidos para simplificar a estrutura.

O comportamento espectroscópico do VN tem sido explicado através do modelo de TICT [30-32, 38-40] em função da presença de um doador acoplado a um aceptor através de uma ligação simples com possibilidade de rotação interna. Neste caso o doador é o grupo dietilamino e o aceptor corresponde aos anéis condensados, enquanto que a ligação DN-AC ocorre entre os átomos N(3) e C(2). Entretanto, a observação de apenas uma de fluorescência é interpretada como sendo proveniente do estado TICT em meio polar [32, 40] ou ainda, sempre do estado “planar” [39].

Em misturas de solventes com grande fração molar de água (isto é, polaridade mais elevada) foi observada [31-32] a presença de uma segunda banda de emissão deslocada para o azul em relação à banda convencional. Neste caso, foi proposto que a agregação do corante exerce papel importante no aparecimento desta segunda banda devido à formação de sítios hidrofóbicos nos quais as moléculas de VN estariam na conformação planar.

Estudos termocrômicos para o VN foram efetuados por Foresman e colaboradores [39] onde foi possível observar deslocamentos espectrais influenciados por variações de temperatura [42-44].

Cálculos quânticos em nível *ab initio* foram publicados com base neste trabalho [45] e também por Foresman e colaboradores [39] em nível semi-empírico. No primeiro caso, não foi possível identificar um estado TICT dentre os primeiros estados excitados e no segundo, com cálculos INDO/S, foi observado o estado TICT desde que um termo de energia de solvatação fosse somado aos valores de energia dos estados eletrônicos.

Este trabalho, portanto, tem o objetivo de melhor compreender o comportamento espectroscópico do VN através de:

- medidas espectroscópicas de fluorescência em diferentes solventes e variando a temperatura, de forma a caracterizar o estado emissor.
- cálculos mecânico-quânticos por métodos *ab initio* e semi-empíricos para investigar as propriedades eletrônicas dos estados fundamental e excitados. Estes cálculos foram efetuados tanto com a molécula isolada como em presença de solvente através dos modelos dielétrico contínuo e de super-molécula.

---

Além dos cálculos de mecânica quântica efetuados para o VN, outras duas moléculas também foram investigadas cujas estruturas diferem da estrutura do VN apenas no grupo doador. Estas duas moléculas foram chamadas de molécula **I** (doador NH<sub>2</sub>, Figura 1.6) e molécula **II** (doador dimetilamino, Figura 1.7) sendo que o vermelho do nilo foi chamado de molécula **III** (Figura 1.5). Estas estruturas permitiram investigar o efeito do grupo doador tanto nas geometrias otimizadas como nos espectros calculados. Entretanto, medidas experimentais não foram

efetuadas para as moléculas I e II pelo fato de não serem disponíveis comercialmente.

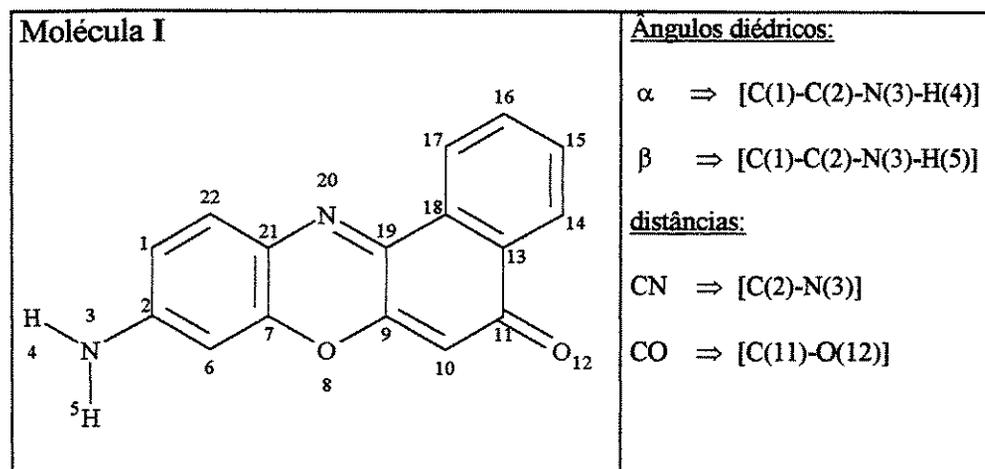


Figura 1.6: Molécula I (9-amino-5H-benzofenoxazina-5-ona). Átomos de hidrogênio ligados a carbono foram omitidos para simplificar a estrutura.

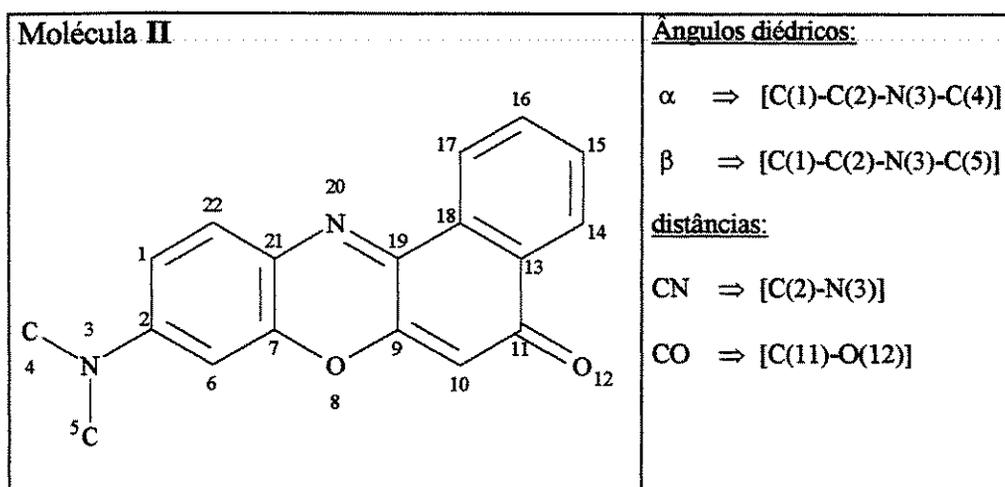


Figura 1.7: Molécula II (9-dimetilamino-5H-benzofenoxazina-5-ona). Átomos de hidrogênio ligados a carbono foram omitidos para simplificar a estrutura

As Figuras 1.5, 1.6 e 1.7 também apresentam os parâmetros de interesse na discussão deste trabalho. Como exemplo, os valores dos ângulos diédricos  $\alpha$  e  $\beta$  são importantes na investigação conformacional do doador, sendo que duas propriedades estruturais foram

investigadas:

- magnitude da rotação ("twisting") do doador (DN) em torno da ligação DN-AC: duas situações foram investigadas sendo uma com pouca ou nenhuma rotação do doador e a outra com o doador aproximadamente perpendicular ao acceptor ("twisted").

- distorção no átomo de N(3): também foram investigadas duas possíveis situações: trigonal o piramidal. No primeiro caso as ligações N(3)-R (onde R = H, CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) estão dispostas aproximadamente no mesmo plano (tipo hibridização sp<sup>2</sup>) e no segundo caso há uma distorção para fora deste plano (tipo hibridização sp<sup>3</sup>).

Com base nestas duas propriedades quatro diferentes confôrmeros foram investigados neste trabalho e estão apresentados nas Figuras 1.8.a até 1.8.d correspondendo, respectivamente, aos confôrmeros **a**, **b**, **c** e **d**. assim descritos:

- confôrmero **a** (Fig. 1.8.a): DN com pouca ou nenhuma rotação e N(3) piramidal
- confôrmero **b** (Fig. 1.8.b): DN com pouca ou nenhuma rotação e N(3) trigonal
- confôrmero **c** (Fig. 1.8.c): DN com rotação acentuada (perpendicular a AC) e N(3) piramidal
- confôrmero **d** (Fig. 1.8.d): DN com rotação acentuada (perpendicular a AC) e N(3) trigonal

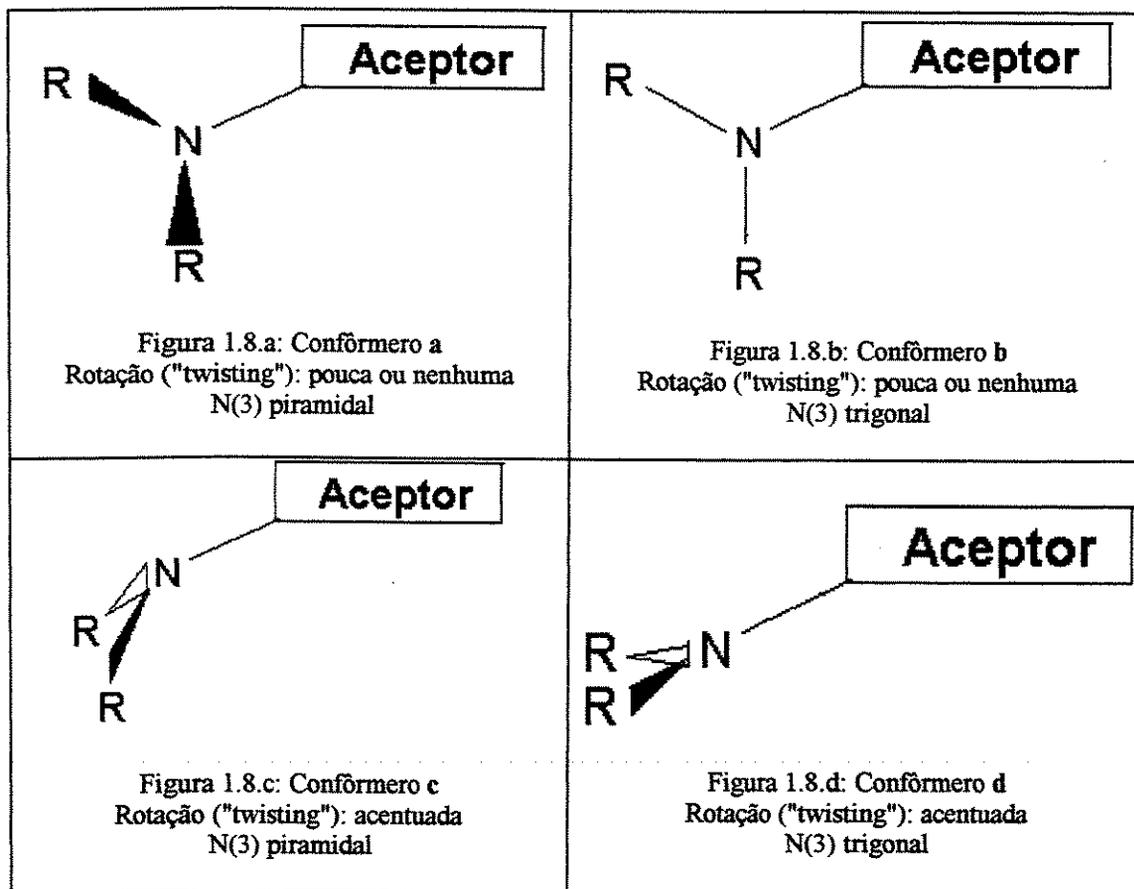


Figura 1.8: Conformações investigadas para as moléculas I, II e III chamadas de: confômero a (Fig. 1.8.a), confômero b (Fig. 1.8.b), confômero c (Fig. 1.8.c) e confômero d (Fig. 1.8.d). R = H, CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

## CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Obtenção do vermelho do nilo e purificação de solventes

O vermelho do nilo foi preparado de acordo com o procedimento descrito por Thorpe [46] a partir da hidrólise do sulfato de azul do nilo em meio ácido (Figura 2.1).

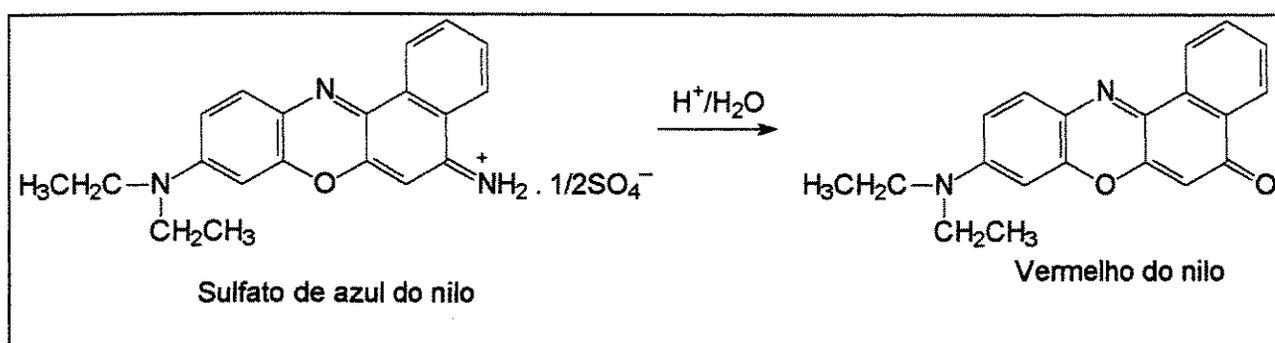


Figura 2.1: Obtenção do vermelho do nilo através de refluxo em meio ácido do azul do nilo.

Desta maneira, 500 mg de sulfato de azul do nilo de pureza 80% (Sigma) foram previamente lavados com éter etílico e em seguida dissolvidos em um balão contendo 500 mL de água bidestilada, 3 mL de ácido sulfúrico concentrado (Merck) e 100 mL de xilol (Vetec) formando um sistema bifásico. A reação foi efetuada em refluxo e agitação durante 8 horas a  $90^\circ\text{C}$  sendo que o corante formado, por ser insolúvel na fase aquosa, era simultaneamente transferido para o xilol.

Após o refluxo, a fase orgânica foi separada, lavada com água, e recristalizada com água/etanol (50:50). Testes de pureza em cromatografia de camada delgada com fase estacionária de sílica-gel revelaram a presença de impurezas que foram separadas em uma coluna cromatográfica. A fase estacionária foi sílica-gel 60 (Merck) de especificações 60-230 mesh e

tamanho de partículas de 0,063 a 0,200 mm. O vermelho do nilo, em coloração vermelho/roxo, foi eluído com etanol bidestilado e duas outras substâncias de eluição muito lenta foram recolhidas sendo uma de cor marrom (reagente não hidrolisado) e outra amarela (provavelmente o vermelho do nilo protonado na forma de sal).

A pureza final foi de 99,4% determinada através de HPLC. Esta determinação foi efetuada em um cromatógrafo a líquido (Varian 9010) provido de uma coluna semi-preparativa de 25 cm x 10 mm de fase estacionária com especificação Spherisorb S 50 DS, octadecil (fabricante Regis). A fase móvel empregada foi etanol bidestilado em um fluxo de 2,0 mL/min e o sistema de detecção UV/visível em 230 e 500 nm. A análise elementar no equipamento PE-2400 resultou nos seguintes valores (4 análises): C =  $74,4 \pm 0,9$  %, H =  $4,8 \pm 0,4$  % e N =  $7,5 \pm 0,7$  %. Os valores calculados a partir da fórmula molecular são os seguintes: C = 75,5, H = 5,7% e N = 8,8%. As diferenças foram atribuídas a traços de solvente e umidade não detectáveis por HPLC.

O rendimento da reação foi de 16%, provavelmente devido à baixa solubilidade dos reagentes e produtos nas suas respectivas fases. Maiores rendimentos poderiam ter sido obtidos em sucessivas etapas de refluxo seguidas de extração por solvente.

O solvente etanol p.a. 97% (planta piloto - IQ/Unicamp) utilizado nas análises por cromatografia foi previamente destilado. O solvente xilol p.a. (Cromato Química) foi purificado através de lavagens com ácido sulfúrico concentrado, bicarbonato de sódio, água e finalmente foi destilado [47]. O espectro de GC-MS indicou pureza de 99,5%. As soluções aquosas foram preparadas em água bidestilada em destilador de vidro.

As soluções preparadas para as medidas espectroscópicas eram utilizadas em geral no mesmo dia do preparo. Como procedimento padrão, as soluções foram preparadas a partir de uma

solução estoque de vermelho do nilo em n-hexano. As alíquotas desta solução eram transferidas para balões volumétricos onde o solvente era evaporado através de aquecimento suave ou fluxo de nitrogênio. Finalmente o balão era completado com o solvente desejado. Alguns solventes foram previamente secos ou purificados de acordo com a descrição abaixo [47]:

- metanol p.a. (Merck): destilação fracionada
- etanol p.a. (Planta piloto – IQ/Unicamp): destilação fracionada
- acetonitrila p.a. (Merck): secagem com sílica-gel,  $\text{CaH}_2$  e finalmente destilação
- diclorometano p.a. (Vetec): pré-secagem com  $\text{CaCl}_2$  e destilação na presença de  $\text{CaSO}_4$
- nitrometano p.a. (Merck): secagem com  $\text{CaSO}_4$
- tetrahidrofurano p.a. (Merck): secagem com  $\text{CaSO}_4$
- acetato de etila p.a. (Merck): secagem com  $\text{CaSO}_4$

## **2.2 - Medidas espectroscópicas**

Os espectros de absorção UV/visível foram obtidos com o espectrofotômetro Hewlett-Packard modelo 8452A com acessório para controle de temperatura.

Os espectros de fluorescência em modo estacionário (excitação contínua) foram obtidos com o espectrofluorímetro SLM-Aminco modelo SPF-500C. A excitação foi efetuada com uma lâmpada de xenônio e a detecção da fluorescência com uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 552U. A resposta do sistema fotomultiplicadora - monocromador foi calibrada pelo fabricante na faixa de 300 a 850 nm sendo que os fatores de correção para esta calibração estão armazenados na memória do equipamento. Durante a aquisição do espectro, parte do feixe de excitação é direcionado para uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 350U com o objetivo

de se compensar as variações na intensidade da lâmpada. Dois tipos diferentes de cubetas foram utilizados, ou seja, a cubeta quadrada (excitação lateral) e outra triangular (excitação e detecção na mesma face, minimizando os efeitos de reabsorção). O controle de temperatura do compartimento de amostras foi mantido através de um banho térmico e as medidas de temperatura foram efetuadas com um termopar previamente calibrado no mesmo solvente empregado nas amostras.

As medidas de rendimento quântico ( $\phi_f$ ) foram efetuadas através de um método secundário [48-50] em que a medida é efetuada em relação à uma substância padrão de rendimento quântico conhecido. O cálculo de  $\phi_f$  foi efetuado através da equação 2.1:

$$\phi_{f(\text{amostra})} = \phi_{f(\text{padrão})} \cdot (A_{(\text{amostra})} F_{(\text{padrão})} n_D^2(\text{amostra})) / (A_{(\text{padrão})} F_{(\text{amostra})} n_D^2(\text{padrão})) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

em que  $F$  é a área integrada sob o espectro de fluorescência plotado em  $\text{cm}^{-1}$ ,  $A$  é a absorbância no comprimento de onda empregado na excitação e  $n_D$  é o índice de refração do solvente. Nestas medidas os espectros foram previamente corrigidos pela resposta do sistema monocromador - fotomultiplicadora tal como descrito no parágrafo anterior. Uma solução de rodamina-590 (R-590) em concentração  $5,0 \cdot 10^{-6}$  mol/l foi utilizada como padrão. Esta solução possui rendimento quântico  $\phi_f$  de 0,95 [51] e emite na mesma região espectral da maioria das soluções de VN, ou seja, em torno de 600 nm.

As soluções utilizadas para medidas de rendimento quântico foram excitadas sempre no  $\lambda_{m\acute{a}x}$  da primeira banda de absorção. Porém, antes destas medidas serem efetuadas, foram também adquiridos os espectros de excitação para verificar a similaridade entre estes espectros e os de absorção na região de  $\lambda_{m\acute{a}x}$ . Testes preliminares em diversas concentrações também foram

efetuados para verificar se estas concentrações estão inseridas dentro da faixa de concentrações onde a lei de Lambert-Beer é obedecida (tanto na absorção como na fluorescência). À medida em que as medidas são efetuadas em soluções cada vez mais diluídas o efeito de auto-absorção diminui ocasionando um aumentando dos valores de  $\phi_f$  até o limite da diluição infinita. Entretanto, os erros associados às medidas em soluções muito diluídas tornam-se mais acentuados, devido aos valores baixos de absorbância e de intensidade de emissão destas soluções. Consequentemente, para medidas de  $\phi_f$  foi efetuada uma sistematização de forma que as soluções deveriam apresentar absorbância na faixa de 0,05 em  $\lambda_{max}$ , fazendo com que os resultados apresentassem desvio padrão em torno de 10%.

As medidas de tempo de vida foram efetuadas primeiramente no espectrofluorímetro PTI (Photon Technology Inc.) modelo LS-100 (IQ/Unicamp) com detecção através de um sistema estroboscópico e também no espectrofluorímetro Edinburgh Analytical Instruments modelo CQ900 (Laboratório de Espectroscopia Resolvida do Tempo – IQ/UFRJ) com detecção por contagem de fótons através de uma fotomultiplicadora Hamamatsu R955. A deconvolução das curvas de decaimento foi efetuada através do algoritmo de Marquardt [52] em um software disponível no equipamento. Uma suspensão de sílica-gel foi utilizada para medir a duração do pulso da lâmpada.

Medidas de fotólise de pulso também foram efetuadas em um equipamento LP900 da Edinburgh Analytical Instruments disponível no Laboratório de Espectroscopia Resolvida no Tempo (IQ/UFRJ). Este sistema emprega um laser de Nd-YAG em 355 nm com pulsos de 5 ns para fotolisar as amostras e uma lâmpada de xenônio para efetuar as medidas espectroscópicas. Dois sistemas de detecção foram empregados sendo um através de uma fotomultiplicadora e

outro através de um detector North Coast EO-817 para fosforescência de oxigênio singlete em 1270 nm. A formação do estado triplete foi induzida com diiodometano.

Nas medidas de solvatocromismo e rendimento quântico o oxigênio dissolvido foi removido na própria cubeta através de um borbulhamento com nitrogênio seco durante 15 minutos. A eficácia do borbulhamento foi avaliada por polarografia em um equipamento modelo POL 150/MDE 150 Radiometer Copenhagen Inc. O eletrodo de trabalho consistiu em um eletrodo gotejante de mercúrio tendo como referência um eletrodo de Ag/AgCl sendo que a remoção de oxigênio ocasionava supressão da onda de redução de O<sub>2</sub>.

As soluções de VN geralmente apresentavam estabilidade química e fotoquímica podendo ser armazenadas por alguns dias. Entretanto, a presença de impurezas em alguns solventes tais como resíduos de ácidos provocava alterações espectrais após algumas horas de forma que nestes casos as medidas eram efetuadas até 30 minutos após o preparo das soluções.

### **2.3 - Análise Multivariada para os espectros UV/visível**

Os processos multivariados utilizados neste trabalho (análise de componentes principais - PCA - e regressão de mínimos quadrados parciais - PLSR) foram desenvolvidos com o programa PLS-TOOLBOX 1.5 (Eingenvector Technologies) que opera em ambiente MATLAB. Para evitar a super-valorização ("overfitting") dos parâmetros de maior valor numérico, as matrizes foram operadas, em todos os casos, após auto-escalonamento.

No desenvolvimento de modelos *via* PLSR, a escolha do melhor número de variáveis latentes foi fundamentada no processo de validação cruzada, utilizando o modo "Venetian-blind". Neste processo, o conjunto de calibração é dividido em "n" subgrupos, cada um dos quais é utilizado como elemento de previsão. Finalmente, o número de variáveis latentes corresponde

àquele que proporciona um menor erro na previsão destes sub-grupos. As análises quimiométricas foram efetuadas para os resultados de máximo de absorção em diferentes solventes em função dos seguintes parâmetros (variáveis): constante dielétrica estática, índice de refração e  $E_t(30)$ . Os valores de "scores" ( $F_i$ ) e "loading" ( $L_i$ ) onde  $i$  é o número de componentes principais permitem obter as coordenadas de cada solvente em termos de cada uma das PC e associá-los às coordenadas originais ( $D$ ) de acordo com a fórmula  $D = \sum_i F_i \cdot L_i$ .

## **CAPÍTULO 3 – CÁLCULOS MECÂNICO QUÂNTICOS**

### **3.1 – Estruturas investigadas**

As três moléculas investigadas através de cálculos *ab initio* e semi-empíricos foram apresentadas nas Figuras 1.5 a 1.7 assim como suas possíveis conformações (Figura 1.8). Os ângulos diédricos definidos nestas Figuras foram medidos de acordo com a convenção de W. Klyne e V. Prelog [53]. Por esta convenção, se quatro átomos A-X-Y-B formam um ângulo diédrico de, por exemplo  $+90^\circ$ , tem-se que o átomo B sofreu rotação de  $90^\circ$  no sentido horário em relação ao átomo A, desde que a visualização tenha sido feita com a ligação X-Y alinhada com a visão e estando o átomo X mais próximo do olho que o átomo Y.

### **3.2 – Otimizações de geometria no estado fundamental**

Foram efetuados estudos preliminares com as moléculas I a III e também com derivados de DMABN que são modelos no estudo de TICT. O pacote Hyperchem 4.0 (Hyperclub Inc.) [54] foi utilizado para otimizar estas estruturas através de métodos de mecânica molecular (MM+) e semi-empíricos (AM1, PM3 e INDO/1). Os resultados destes cálculos não serão apresentados por se tratarem de estudos preliminares.

Após os estudos preliminares com Hyperchem, foram efetuados cálculos semi-empíricos com o método CNDO/S [55-56]. Em seguida as estruturas I a III foram otimizadas com o Hamiltoniano AM1 desenvolvido por Dewar e colaboradores [57-59] disponível nos programas MOPAC-6.0 [60], Gaussian-94 e Gaussian-98 (Gaussian Inc.) [61]. Os arquivos de entrada para

as diversas moléculas foram criados em termos de coordenadas internas, atribuindo diferentes valores para os ângulos diédricos  $\alpha$  e  $\beta$ . Desta maneira, diferentes conformações foram utilizadas nos arquivos de entrada tanto na forma planar como perpendicular de acordo com as definições da Figura 1.8. Para o VN (III) também foram variados os diedros  $\gamma$  e  $\delta$  responsáveis pela orientação espacial do grupo metílico terminal. O Hamiltoniano INDO/1 [62] também foi utilizado para otimizar as estruturas I a III.

As otimizações de geometria em nível *ab initio* foram efetuadas com o Gaussian-94© [61] para as estruturas I a III utilizando-se como ponto de partida os confôrmeros previamente otimizados com AM1. Os cálculos foram efetuados dentro da aproximação RHF (Restricted Hartree-Fock) empregando-se os conjuntos de bases STO-3G, 3-21G e 6-31G. Também foram empregadas as bases CEP-4G, CEP-31G e CEP-31G\* que utilizam pseudo-potenciais para os elétrons de camadas internas implementadas por Stevens, Basch e Krauss [63].

### **3.3 – Cálculos de espectros eletrônicos e propriedades de estados excitados**

Os cálculos dos espectros eletrônicos e de propriedades dos estados excitados foram efetuados por interações de configurações monoexcitadas (CIS/RHF) tanto através de métodos semi-empíricos como *ab initio*.

As geometrias otimizadas com AM1 foram utilizadas para cálculos espectroscópicos com o método INDO/S [64-67]. Neste método, o estado de referência é construído com o Hamiltoniano INDO/1 [62] na parametrização espectroscópica de Zerner e colaboradores [65-66] e com integrais de dois centros, dois elétrons,  $\gamma_{\mu\nu} = \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$ , calculadas através da fórmula proposta por Mataga e Nishimoto [68-69]. Outra parametrização, mais recente, implementada por

Da Motta e Zerner [70-71] também foi empregada. Esta versão utiliza um novo conjunto de parâmetros para diversos elementos da primeira e segunda linhas da Tabela Periódica representando uma melhoria considerável [70] em relação ao método INDO/1 tradicional de Pople [62] para geometrias, porém preservando o desempenho da versão INDO/S para espectroscopia.

O programa HAM/3 (“Hydrogenic Atoms in Molecules”) desenvolvido por Åsbrink e colaboradores [72-74] também foi empregado para cálculos espectroscópicos nas estruturas otimizadas com AM1.

Os cálculos *ab initio* de estados excitados foram efetuados em nível CIS/RHF nas geometrias previamente otimizadas com este método e também com os mesmos conjuntos de bases empregados nestas otimizações. Tentativas de otimizações de estados excitados também foram efetuadas porém sem sucesso.

### **3.4 – Cálculos incluindo efeitos de solvente**

O efeito do solvente foi incluído através da teoria do campo de reação auto-consistente (SCRF) de acordo com o modelo do contínuo [75-77] nas formulações propostas por Karelson e Zerner [77-78]. Este efeito foi considerado durante os cálculos das transições eletrônicas com INDO/S, porém, as estruturas utilizadas foram aquelas otimizadas no vácuo com AM1. As variações empregadas são chamadas de teorias A, B, C e C1 ou ainda as combinações empregando uma teoria para o estado fundamental e outra para o estado excitado, tal como A+C e A+C1. Estas variações diferem no tratamento perturbativo do campo de reação de acordo com o Hamiltoniano descrito pela equação 3.1:

$$H' = H_0 + g \langle \psi | \mu | \psi \rangle \quad (\text{Eq. 3.1})$$

em que  $\psi$  é a função de onda eletrônica da molécula,  $\mu$  é o operador momento de dipolo e  $g$  corresponde ao tensor do campo de reação dado pela equação 3.2:

$$g(\varepsilon) = [(\varepsilon - 1) / (2\varepsilon + 1)]. a_0^{-3} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

sendo uma função das propriedades dielétricas do solvente e do raio da cavidade  $a_0$  calculado no procedimento de SCRF [78]. Também foi empregado o método PCM (“Polarized Continuum Overlapping Spheres Model”) de Tomasi [79].

Nos cálculos *ab initio* (CIS/RHF) foram utilizados os modelos de solvatação de Onsager e, também, o modelo Self-Consistent Isodensity Model - PCM (SCI-PCM) [80]. Entretanto, estes cálculos são restritos ao estado fundamental e, portanto, para os estados excitados uma estimativa da energia de solvatação ( $\Delta E$ ) foi obtida simplesmente pela fórmula de Onsager [81] (equação 3.3):

$$\Delta E_{solv.} = -2 \mu_i^2 a_0^{-3} (\varepsilon - 1) (2\varepsilon + 1)^{-1} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

em que  $\mu_i$  é o momento de dipolo do estado eletrônico e  $\varepsilon$  a constante dielétrica do solvente. Este valor estimado foi somado ao valor da energia RHF obtido com os cálculos *ab initio* no vácuo.

O segundo método para inclusão do efeito do solvente teve como referência o modelo da super-molécula (SM) [82-84] acrescentado do modelo do campo de reação (SCRF) acima descrito. Este modelo consiste em otimizar um sistema constituído de uma molécula de soluto

(VN) e uma ou várias moléculas de solvente próximas ao soluto. As moléculas de solvente foram previamente otimizadas isoladamente e a orientação destas em relação ao soluto foi realizada de acordo com o trabalho de Pullman e Pullman [85]. Posteriormente estas super-moléculas foram utilizadas para calcular o espectro com INDO/S.

As otimizações foram efetuadas com o hamiltoniano AM1 mantendo alguns valores geométricos fixos tal como estabelecido por Schuster [86] para o caso de ligações por ponte de hidrogênio. Assim, para o solvente etanol, a distância soluto-solvente foi mantida em 2,987 Å (distância entre os átomos de oxigênio (ou nitrogênio) do soluto e o átomo de oxigênio do solvente) enquanto que o ângulo entre estes átomos e o átomo de hidrogênio da hidroxila (OOH ou NOH) foi mantido em 4,0°.

A estabilização energética  $\Delta H_{sm}$  devido às interações soluto-solvente foram calculadas de acordo com a equação 3.4 [85, 87]:

$$\Delta H_{sm} = [\Delta H_f(\text{supermolécula})] - [\Delta H_f(\text{molécula do soluto VN}) + \sum \Delta H_f(\text{moléculas de solvente})] \quad (\text{Eq. 3.4})$$

em que o efeito do solvente é comparado na supermolécula e isoladamente.

Para o caso do benzeno como solvente, tem-se que os efeitos das interações quadrupolares tornam-se significativos [85]. Desta maneira, as super-moléculas foram construídas de acordo com o trabalho de Hobza e col. [88] os quais encontraram, através de cálculos CCSD(T), uma estrutura do tipo “T-shaped” para o dímero de benzeno. Nesta estrutura as duas moléculas de benzeno estão orientadas de forma perpendicular entre si.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 – Medidas do deslocamento espectral do VN em diferentes solventes

A Figura 4.1 apresenta os espectros normalizados de absorção e fluorescência para soluções de VN em diferentes solventes enquanto que a Tabela 4.1 apresenta os valores de  $\nu_{máx.}$ ,  $\lambda_{máx.}$ ,  $\phi_f$  (rendimento quântico de fluorescência) e  $\tau_f$  (tempo de vida de fluorescência). O valor  $\Delta\nu_{abs-emi}$  corresponde à diferença  $\nu_{máx. \text{ absorção}} - \nu_{máx. \text{ emissão}}$ . O primeiro aspecto observado resultados é o solvatocromismo positivo de cerca  $2300 \text{ cm}^{-1}$  (deslocado para a região do vermelho) para os espectros de absorção e  $3200 \text{ cm}^{-1}$  para os de emissão (fluorescência), quando o solvente é alterado de n-hexano (Fig. 4.1.a) para etanol (Fig. 4.1.d). Além disto, os valores de  $\Delta\nu_{abs-emi}$  aumentam com a polaridade do solvente, indicando que as interações soluto-solvente são mais intensas no estado excitado, com possível reorientação do solvente, transferência de carga ou distorção geométrica do soluto. O comportamento solvatocrômico e as altas intensidades de absorção e emissão indicam uma transição com predominância do caráter  $\pi\pi^*$ .

Os valores de largura de banda a meia altura permanecem em torno de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  para os espectros de absorção e em torno de  $1800 \text{ a } 2000 \text{ cm}^{-1}$  para os espectros de emissão. A investigação desta banda através de espectros de excitação e também de fluorescência, quando excitados em diferentes  $\lambda_{máx.}$ , mostrou que esta corresponde à uma única transição eletrônica.

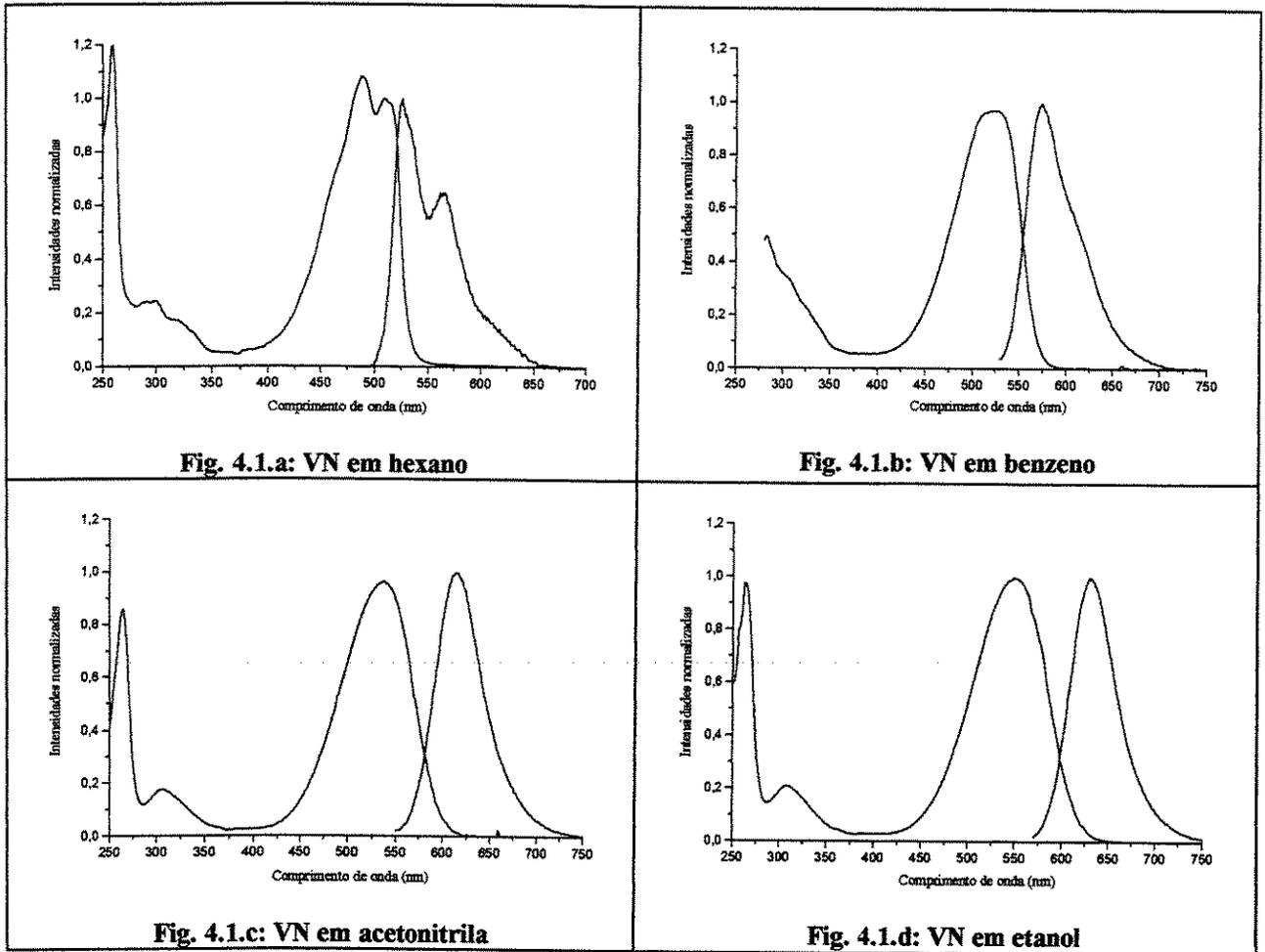


Figura 4.1: Espectros normalizados de absorção e fluorescência para soluções de VN em n-hexano (Fig. 4.1.a),  $\text{CCl}_4$  (Fig. 4.1.b), benzeno (Fig. 4.1.c), acetonitrila (Fig. 4.1.c) e etanol (Fig. 4.1.d).

Tabela 4.1: Medidas espectroscópicas para soluções de VN obtidas neste trabalho. Nos espectros com resolução vibracional o máximo corresponde ao da banda vibrônica mais intensa.

Solvente	$E_i(30)$ (kcal/mol) (Cap. 1.2)	$\Delta F$ (Eq. 1.5)	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)		$\nu_{m\acute{a}x}$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )		$\Delta\nu$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$\phi_f$	$\tau_f$ (ns) e $\chi^2$
			abs	em	abs	em	abs - em		
heptano	31,0 ??	<0,001	486	526	20,58	19,01	1,56	0,37	2,01 (0,70)
hexano	30,9	<0,001	486	525	20,58	19,05	1,52	0,35	2,35 (0,74)
CCl <sub>4</sub>	32,5	0,010	500	550	20,00	18,18	1,82	0,47	3,50 (0,94)
éter etíl.	34,6	0,162	512	564	19,53	17,70	1,80	0,40	4,10 (1,11)
benzeno	34,5	0,002	520	573	19,23	17,45	1,78	0,41	-
Tolueno	33,9	0,013	520	575	19,23	17,39	1,84	0,41	-
acet. etila	38,1	0,200	520	594	19,23	16,84	2,40	0,31	-
THF	37,4	0,209	528	592	19,01	16,92	2,05	0,32	4,19 (0,89)
acetona	42,2	0,284	534	607	18,73	16,47	2,25	0,29	-
CH <sub>3</sub> CN	46,0	0,305	534	614	18,73	16,29	2,44	0,25	4,60 (0,91)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	41,1	0,217	538	601	18,59	16,64	1,95	0,35	-
CHCl <sub>3</sub>	39,1	0,148	540	596	18,52	16,78	1,74	0,34	-
2-propanol	48,6	0,276	542	624	18,45	16,03	2,43	0,19	-
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	46,3	0,291	542	624	18,45	16,03	2,42	0,25	-
1-butanol	50,2	0,264	548	625	18,25	16,00	2,25	0,19	-
etanol	51,9	0,288	548	630	18,25	15,87	2,38	0,16	2,80 (1,12)
metanol	55,5	0,308	552	635	18,12	15,75	2,37	0,11	2,90 (0,77)

A estrutura vibrônica está presente nas duas primeiras bandas dos espectros de absorção em solventes não-polares, sendo também observada na fluorescência. Em n-hexano (Fig. 4.1.a), por exemplo, a diferença entre os máximos vibrônicos é de cerca de  $1280 \text{ cm}^{-1}$ , caracterizando vibrações C-C e C-N dos anéis aromáticos, tal como observado em espectros de infra-vermelho

de benzofenoxazonas [89]. Em solventes polares esta resolução desaparece (Fig. 4.1.b a 4.1.d), dando lugar à apenas uma banda larga devido ao aumento das interações soluto-solvente.

A segunda banda de absorção UV/visível é fraca e com discreto solvatocromismo negativo (deslocamento para o azul), sugerindo uma transição  $n\pi^*$  (C=O). Porém, devido à sua sobreposição com as bandas da região do ultra-violeta, não foi possível estudar detalhadamente o seu comportamento solvatocrômico. As características atribuídas para as duas primeiras transições eletrônicas são coerentes com os resultados obtidos com cálculos INDO/S (Capítulo 5).

As soluções de VN exibem fluorescência detectável até cerca de  $10^{-8}$  mol/l quando em excitação lateral em cela de 1 cm enquanto que as medidas de absorbância puderam ser detectadas até  $10^{-7}$  mol.l<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). O limite superior, no qual onde a resposta é diretamente proporcional à concentração atingiu a região de  $5,0 \cdot 10^{-5}$  mol/l nas medidas de fluorescência. Esta faixa da linearidade foi observada para a maioria dos solventes investigados exceto para soluções aquosas onde não foi possível dissolver o corante. Diversas tentativas foram efetuadas para se obter uma solução aquosa de VN tais como o emprego de soluções extremamente diluídas ( $10^{-7}$  mol/l), o uso de ultra-som ou ainda com solubilização prévia em pequenas quantidades de etanol. Entretanto, os espectros destas soluções exibiam bandas não estruturadas e com razão sinal/ruído desfavorável. Na literatura, Dutta e col. [31] relataram a presença de duas bandas de emissão em soluções aquosas que ocorreram, possivelmente, pela agregação do corante.

As variações observadas nos valores de  $\nu_{máx}$  com o aumento da polaridade do solvente foram correlacionadas com diferentes parâmetros físico-químicos sendo que os resultados estão apresentados nas Figuras 4.2.a a 4.2.d. A variação de  $\nu_{máx}$  em função da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) do solvente (Fig. 4.2.a) mostra que não há correlação linear entre os valores plotados. A Fig.

4.2.b apresenta  $\nu_{m\acute{a}x}$  versus  $E_t(30)$  que mostra apenas razoável correlação em solventes com polaridades intermediárias e altas. Esta correlação tem sido utilizada como uma evidência para a ocorrência de TICT pois sua barreira de formação varia linearmente com  $E_t(30)$  [10, 11].

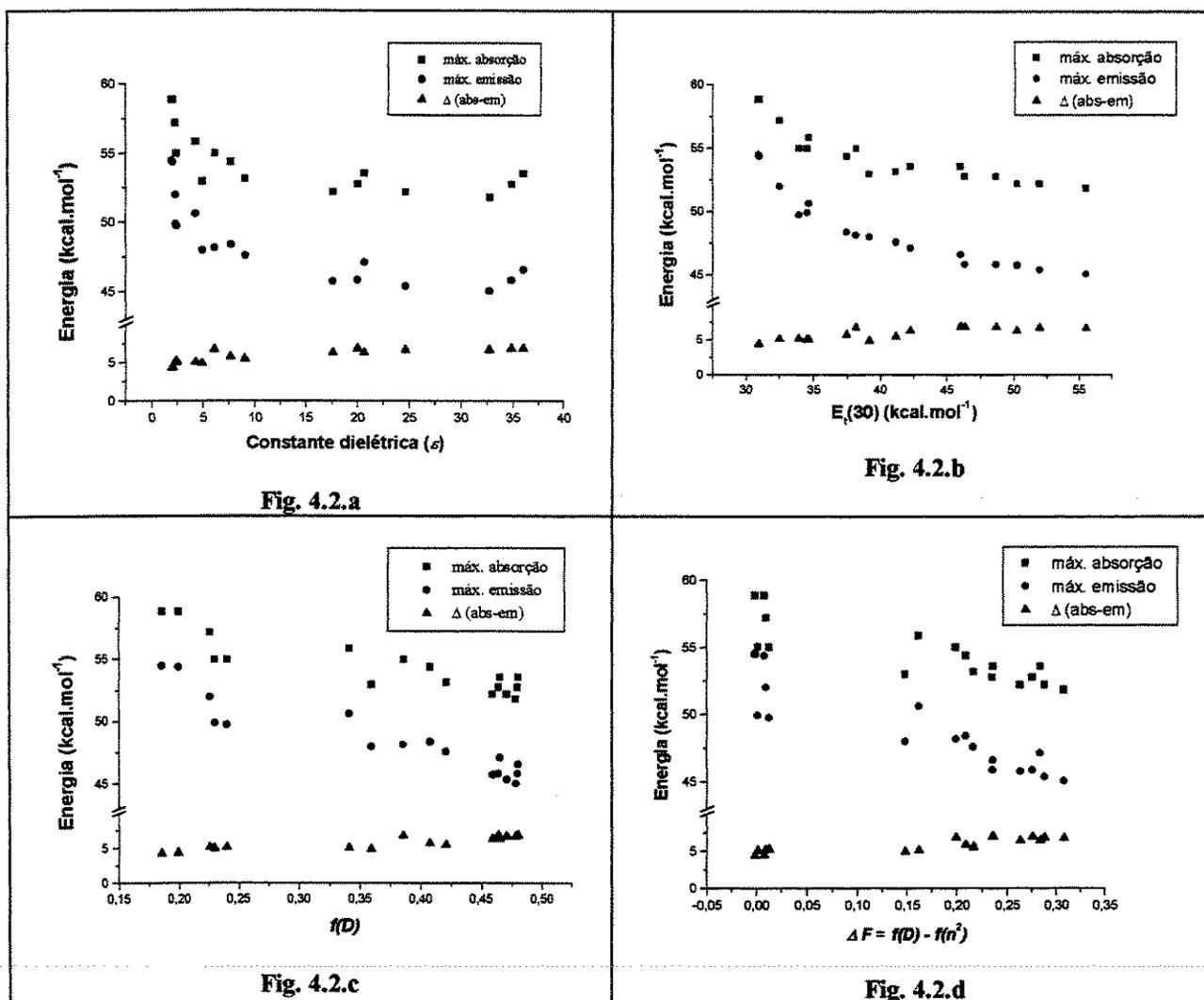


Figura 4.2: Comportamento dos máximos de absorção e emissão das soluções de VN em diferentes solventes em função dos parâmetros de polaridade do solvente  $\epsilon$  (Fig. 4.2.a),  $E_t(30)$  (Fig. 4.2.b),  $f(D)$  (Fig. 4.2.c) e  $\Delta F$  (Fig. 4.2.d).

Os gráficos das Figuras 4.2.c e 4.2.d apresentam, respectivamente, os resultados para os máximos de absorção e emissão plotados em função dos parâmetros  $f(D)$  e  $\Delta F$  apresentados nas

equações 1.3 a 1.5 (Cap. 1.2). Em ambos os casos observa-se uma tendência de correlação linear sendo que os coeficientes de correlação estão entre 0,8 e 0,9 para todas os ajustes realizados nos gráficos acima.

Alguns soluções, entretanto, apresentaram valores de  $v_{m\acute{a}x}$  mais afastados das curvas de regressão. Estas soluções foram preparadas com os seguintes solventes: benzeno, tolueno e  $\text{CHCl}_3$  (desvios negativos) e hexano, heptano e  $\text{CCl}_4$  (desvios positivos) sendo que foram empregados métodos de análise multivariada na tentativa de se extrair maiores informações com base nestes resultados (item 4.5).

O coeficiente angular da reta do gráfico  $\Delta v_{m\acute{a}x}$  versus  $\Delta F$  é estimado como sendo proporcional à diferença entre os valores de momento de dipolo do estado fundamental e excitado ( $\Delta\mu = \mu_{\text{fund.}} - \mu_{\text{exc.}}$ ) através da equação de Mataga-Lippert (Eq. 1.6 do Cap. 1.2). O valor de  $\Delta\mu$  foi calculado em torno de 7 Debyes, condizente com os valores apresentados na literatura [30-33, 40], sendo que Ghoneim [40] atribuiu esta diferença à formação do estado TICT. Entretanto, uma alteração conformacional do estado emissor induzida pelo solvente implicaria em uma variação no valor de  $\mu_{\text{exc}}$  com consequente alteração da inclinação da reta, fato este que não foi observado na Figura 4.2.c. Consequentemente, tem-se uma evidência de que não há mudança do estado emissor com o aumento de  $\Delta F$  ou seja, não há razões para se utilizar o modelo de TICT com base nestes resultados. Deve-se considerar que o estado excitado não-TICT também é um estado de transferência de carga podendo responder pelo comportamento do gráfico sendo que cálculos INDO/S são condizentes com estas conclusões (Capítulo 5).

A variação linear de  $\Delta v_{m\acute{a}x}$  versus  $\Delta F$  é encontrada na literatura [32, 39, 40]; porém, não é feita menção à discussão acima. Entretanto, conclusões similares à respeito da ocorrência ou não de TICT foram feitas, por exemplo, para derivados de biantril e carbazol [91] onde os ajustes

dos gráficos foram efetuados com duas retas de inclinações diferentes, sendo uma para a região dos solventes pouco polares e a outra para os solventes polares. Outro exemplo corresponde aos espectros de fluorescência das moléculas de *p*-DMABN e *p*-dimetilaminobenzoato de etila, onde as bandas do estado TICT estão deslocadas, respectivamente, por 6000 e 7500 cm<sup>-1</sup> em relação à banda de emissão do estado não TICT [3, 10].

#### **4.2 – Medidas de rendimento quântico e tempo de vida para soluções de VN**

As medidas de rendimento quântico apresentadas na Tabela 4.1 estão plotadas no gráfico da Figura 4.3 mostrando uma redução acentuada de  $\phi_f$  à medida em que a polaridade do solvente aumenta. Conseqüentemente, processos de desativação não radiativos tornam-se predominantes em solventes polares, tais como cruzamento inter-sistema, transferência de carga e proximidade energética com o estado fundamental, haja visto que os máximos de emissão nestes solventes ocorrem acima de 600 nm. Dentre estes processos pode estar incluído o de TICT desde que este não seja fluorescente mas sim, atuando como um canal de desativação não-radiativa do estado emissor. Como a barreira de formação do estado TICT diminui com o aumento da polaridade do solvente [10,11], tem-se a diminuição do rendimento quântico em meio polar, tal como observado.

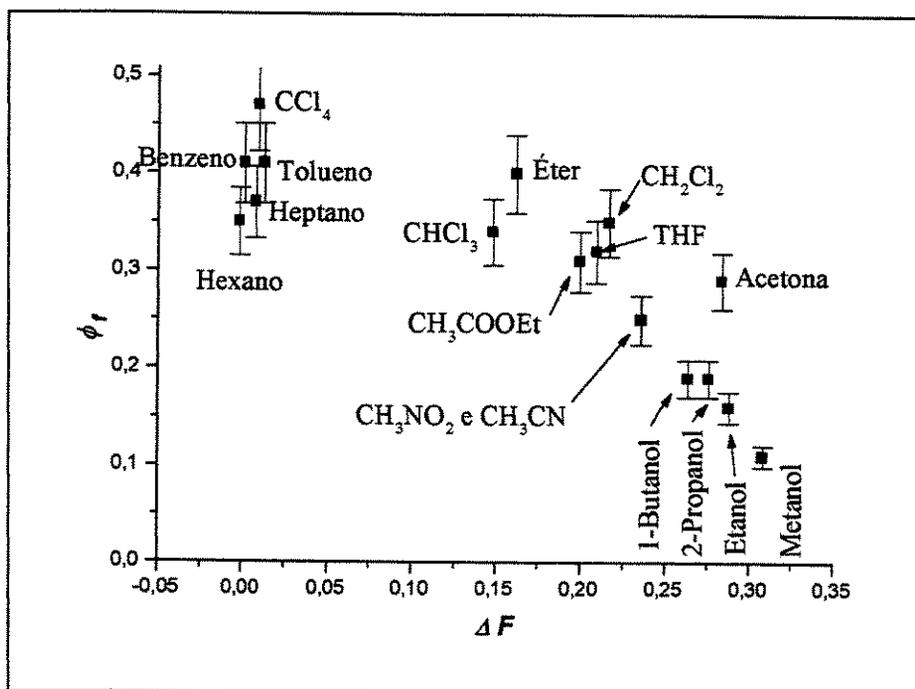


Figura 4.3: Rendimento quântico de fluorescência para soluções de VN em função de  $\Delta F$  do solvente. Os valores de  $\lambda_{exc}$  e  $\lambda_{em}$  correspondem aos valores máximos apresentados na Tabela 4.1. Todas as medidas foram efetuadas com fendas 4 nm (excitação e emissão) e com tensão de 800 V na fotomultiplicadora de emissão.

As medidas de  $\phi_f$  foram efetuadas em cubeta triangular onde os efeitos de auto-absorção são minimizados (medidas efetuadas em cubetas quadradas forneceram valores até 30% menores que os valores apresentados na Tabela 4.1). A remoção do oxigênio dissolvido através do borbulhamento com  $N_2$  não alterou os valores de  $\phi_f$  tal como pode ser visto na Tabela 4.2. Esta remoção é importante pois a presença de  $O_2$  favorece processos de cruzamento inter-sistemas, podendo levar à uma diminuição dos valores de  $\phi_f$ .

Tabela 4.2: Razão entre os valores de  $\phi_f$  de soluções de VN antes e após borbulhamento com N<sub>2</sub>.

Solvente	$\phi_f$ (O <sub>2</sub> presente) / $\phi_f$ (O <sub>2</sub> ausente)
hexano	0,99
CCL <sub>4</sub>	1,02
acetonitrila	1,02
metanol	0,99

A Figura 4.4 apresenta a curva de decaimento para a solução de VN em acetonitrila a partir da qual foi calculado o valor de tempo de vida de fluorescência. Os valores de tempo de vida foram obtidos apenas para algumas soluções devido às dificuldades em se obter resultados confiáveis ( $\chi^2$  próximo de 1,0) para muitos dos solventes estudados. Em solventes pouco polares o tempo de vida é da ordem de 3 a 4 ns diminuindo para cerca de 2 ns em solventes polares próticos. A diminuição dos valores de  $\phi_f$  e  $\tau_f$  em função do aumento da polaridade do solvente é resultante de um aumento da constante de velocidade de processos não-radiativos simultaneamente à diminuição da constante para processos radiativos. A formação de um estado TICT não radiativo é condizente com a diminuição dos valores de  $\tau_f$  e também de  $\phi_f$  tal como discutido no ítem anterior.

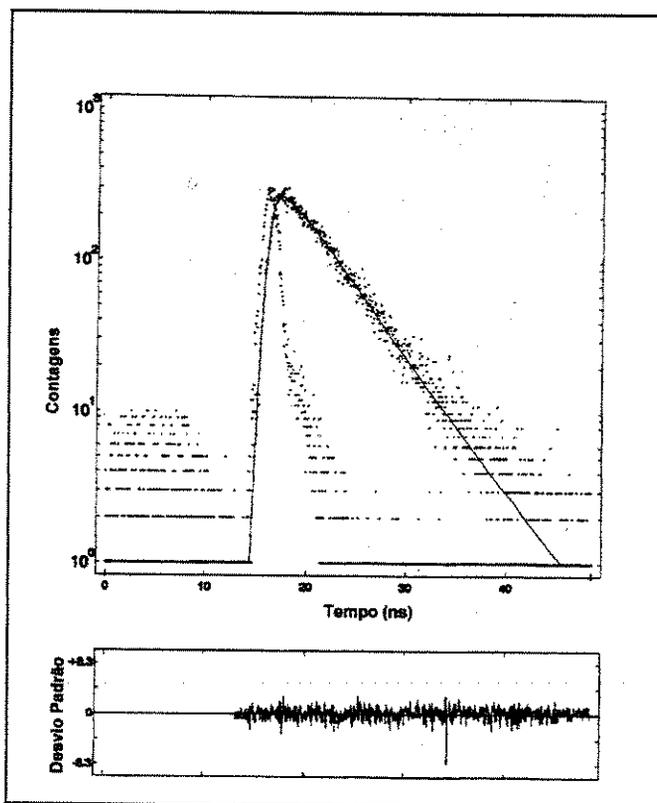


Figura 4.4: Curva de decaimento temporal da fluorescência de uma solução de VN em acetonitrila

### 4.3 – Espectros do VN em diferentes temperaturas

A Figura 4.5 apresenta os espectros normalizados de excitação e de fluorescência para soluções de VN  $2,6 \cdot 10^{-6}$  mol/l em, obtidos tanto à 298 K (temperatura ambiente) como 77 K (nitrogênio líquido). Para a solução de n-hexano (Fig. 4.5.a), o valor de  $\nu_{\text{máx}}$  à 77K é aproximadamente igual ao obtido para a temperatura ambiente enquanto que para a solução em etanol (Fig. 4.5.b) observa-se um deslocamento espectral para o azul de cerca de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  com a diminuição da temperatura. Sendo o etanol um solvente polar, a reorientação de suas moléculas

no estado excitado é restringida em baixas temperaturas evitando uma estabilização maior deste estado emissor. No caso do n-hexano, com interações soluto-solvente fracas, o efeito de reorientação é pouco significativo e portanto não chega a ser afetado com o congelamento, exceto pelo aumento da resolução vibrônica observado à 77K. A magnitude do deslocamento observado em etanol, entretanto, foi considerada pequena para se admitir o estado emissor como sendo o estado TICT (outros processos de relaxação do estado excitado também podem ocorrer resultando nos mesmos deslocamentos espectrais acima discutidos).

Não foram observadas bandas de fosforescência para as soluções congeladas mesmo após a remoção de oxigênio dissolvido através de alguns ciclos de congelamento / descongelamento sob pressão reduzida.

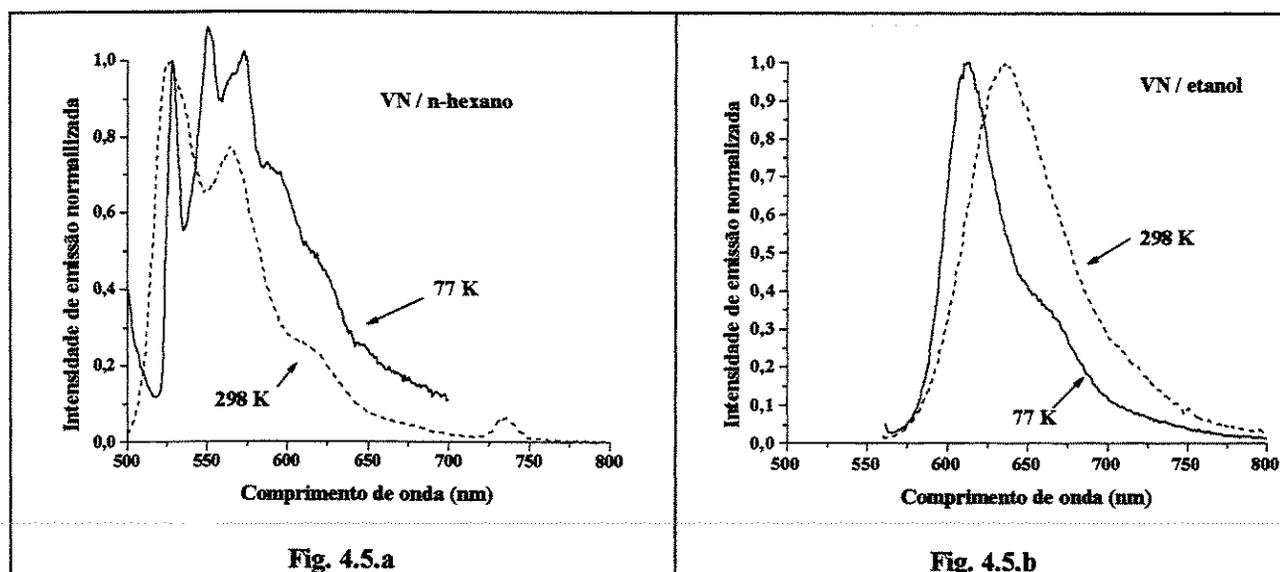


Figura 4.5: Espectros de fluorescência normalizados para soluções de VN em n-hexano (Fig. 4.5.a) e etanol (Fig. 4.5.b) obtidos à 77K (linha contínua) e 298 K (linha tracejada).  $\lambda_{excitação}$ : 480 nm (hexano) e 540 nm (etanol).

Devido ao intenso efeito solvatocrômico, foi considerada a hipótese das soluções de vermelho do nilo também exibirem o efeito genericamente chamado de termocrômico [90]. A

Figura 4.6 apresenta os valores de energia de transição da emissão em função da temperatura para algumas soluções de VN. As temperaturas variaram desde 288 K até próximo ao ponto de ebulição do solvente utilizado.

Os deslocamentos espectrais foram pequenos nesse intervalo de temperatura com valores entre 2 e 3  $\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , dependendo da polaridade do solvente. Pode-se afirmar, portanto, que estes deslocamentos não são grandes o suficiente para indicar a presença de um estado emissor do tipo TICT, o qual seria altamente solvatado. Como comparação [90], a banda de emissão do estado TICT tem um deslocamento de 20,9  $\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  em THF ou de 35,6  $\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  em dioxano. Já para a banda correspondente à emissão “normal” do DMABN, estes deslocamentos são, respectivamente, de 3,80 e 7,05  $\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (próximos aos valores obtidos para o VN). Os valores de intensidade de emissão também diminuem com o aumento da temperatura para os diversos solventes estudados em função da maior desativação térmica às quais estes estados excitados foram submetidos.

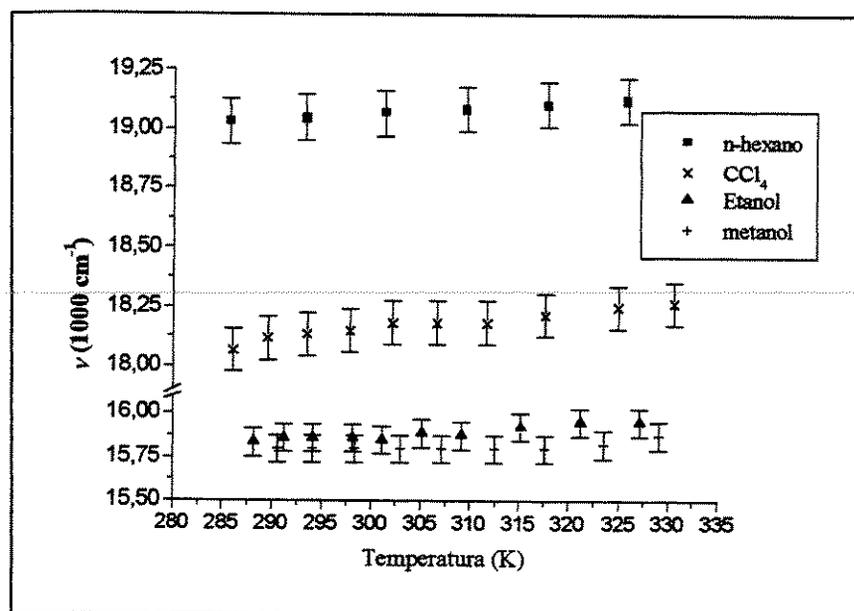


Figura 4.6: Energias de transição versus temperatura para soluções de VN  $2,6 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Os valores em nanômetros para  $\lambda_{exc}$  e  $\lambda_{em}$  foram os seguintes: n-hexano: 486/525,  $\text{CCl}_4$ : 500/550, etanol: 548/630 e metanol: 552/635.

#### **4.4 – Medidas com fotólise pulsada**

Na tentativa de investigar a contribuição do estado triplete como um mecanismo de desativação não radiativa foram efetuadas medidas com fotólise pulsada. Porém, o diiodometano, utilizado como indutor de cruzamento inter-sistema reagiu com o próprio corante durante a irradiação de forma que não foi possível afirmar se os resultados obtidos correspondem à processos fotofísicos do VN ou de produtos indesejados desta reação. A Figura 4.7 mostra o efeito da irradiação nos espectros de absorção da solução de VN+CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> em acetonitrila. Estas medidas poderiam fornecer uma melhor compreensão dos processo de decaimento presentes em soluções de VN em diferentes solventes.

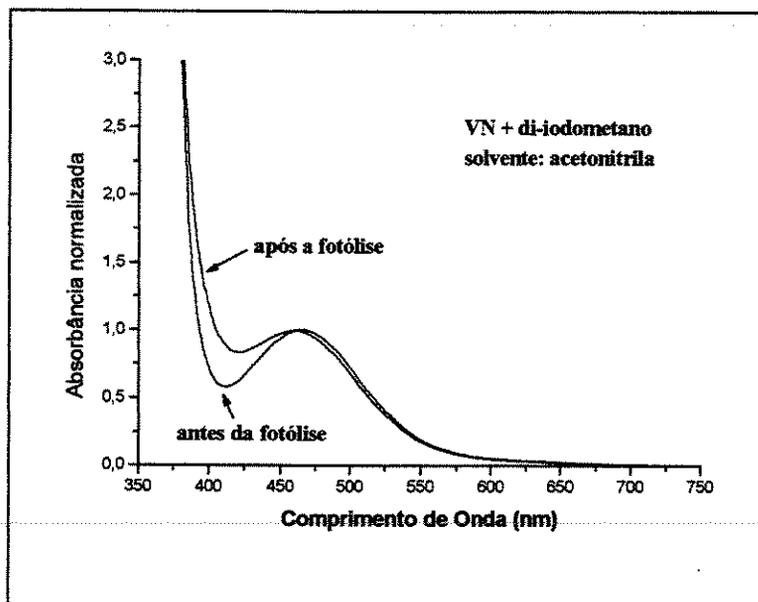


Figura 4.7: Espectro de absorção para uma solução de VN + diiodometano em acetonitrila antes e depois da irradiação com laser.

#### **4.5 – Análises multivariadas**

Os métodos de análise multivariada foram utilizados na tentativa de obter informações adicionais sobre o efeito dos solventes no comportamento espectroscópico do VN em soluções. Os valores experimentais de  $\nu_{m\acute{a}x}$  de absorção do VN em 34 diferentes solventes foram extraídos da Tabela 4.1 e também do trabalho de Deye e col. [35]. Os parâmetros analisados foram: índice de refração, constante dielétrica e  $E_t(30)$ . Através do método PCA (análise de componentes principais) observou-se que toda a variância contida no conjunto de dados (100%) pôde ser explicada por um conjunto de 3 componentes principais (Tabela 4.3) sendo que as duas primeiras componentes foram suficientes para explicar 88% da variância. Estas componentes foram resultantes da combinação linear das variáveis originais -  $\epsilon$ ,  $\eta_D$  e  $E_t(30)$ .

Tabela 4.3: Porcentagem da variância capturada em função da componente principal

PC	Autovalor da cov(X)	% variância capturada por PC	% variância capturada total
1	1,79	59,74	59,74
2	0,873	29,12	88,85
3	0,334	11,15	100,00

A Fig. 4.8 apresenta os “scores” obtidos para cada resultado em função das três componentes principais enquanto que a Figura 4.9 apresenta estes resultados em função das duas primeiras PC. O gráfico de “loading” em função de PC está na Figura 4.10.

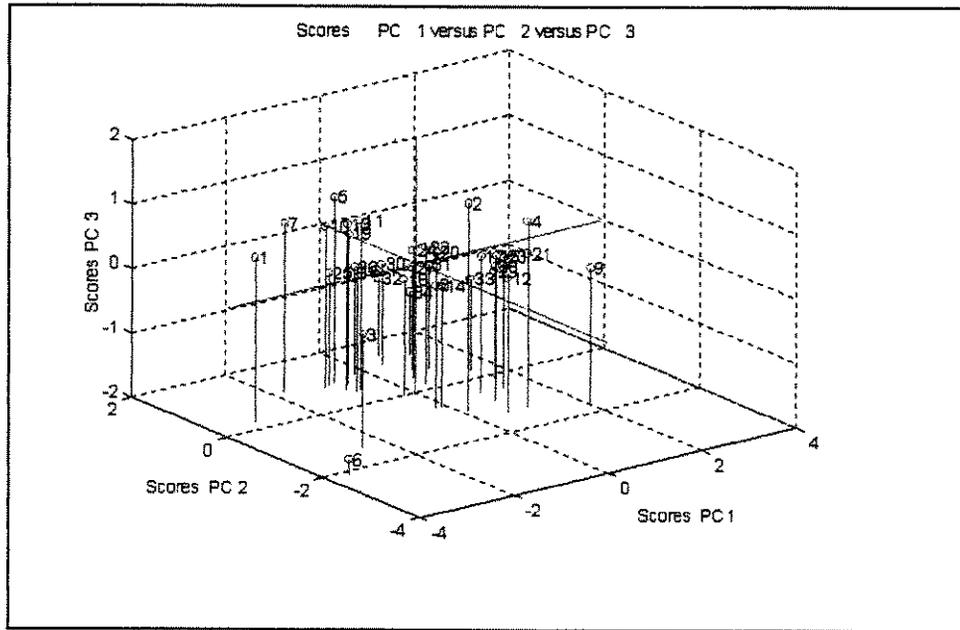


Figura 4.8: "Scores" associados às três PC.

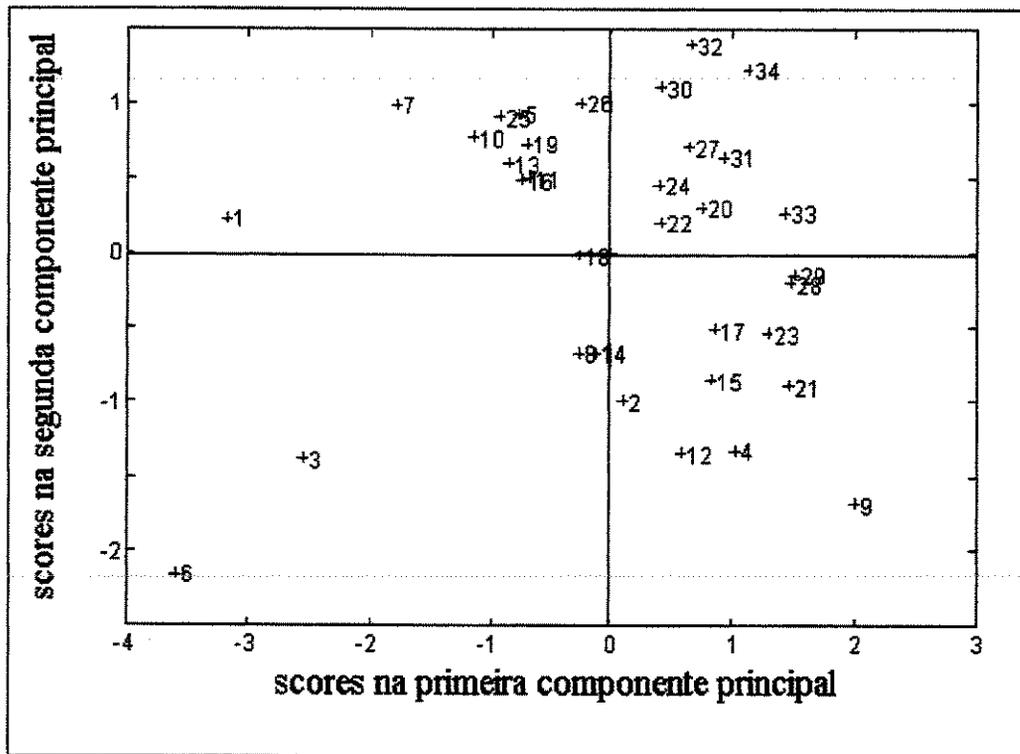


Figura 4.9: "Scores" associados às duas primeiras PC.

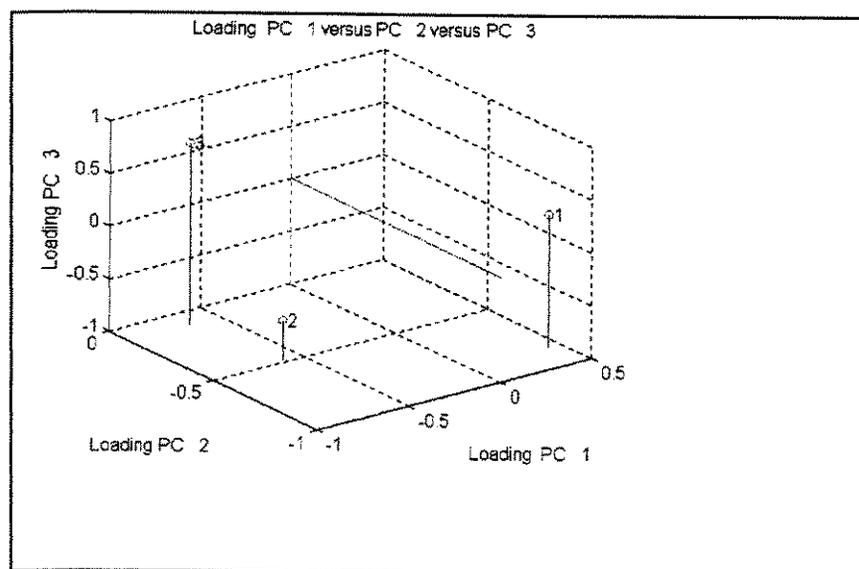


Figura 4.10: "Loading" associado a cada PC.

Conseqüentemente, a Figura 4.9 apresenta os valores experimentais associados em quatro grupos sendo que cada grupo foi transformado em um conjunto de previsão ajustado por PLS ("Partial Least Squares"). Os grupos estão descritos a seguir, juntamente com os gráficos de valor previsto versus valor experimental (Figuras 4.11 a 4.14):

- quadrante inferior direito: compostos aromáticos (Figura 4.11) estão localizados neste grupo indicando que estes solventes, sendo bastante polarizáveis, fornecem uma estabilização adicional aos estados eletrônicos. Esta tendência já havia sido observada nos gráficos da Figura 4.2 ( $\nu_{\text{máx}}$  versus  $\Delta F$ ) não apenas para os espectros de absorção como também para os de fluorescência. O álcool benzílico também está incluído neste grupo indicando que o efeito da aromaticidade predomina sobre efeitos de ligação de hidrogênio através da hidroxila.
- quadrante inferior esquerdo: as amidas (Figura 4.12) estão agrupadas indicando que os derivados da série obtidos por *N*-substituição não apresentam grandes influências no comportamento espectroscópico. Também estão inseridos neste grupo DMSO e sulfolano,

contendo átomos de enxofre.

- quadrante superior direito: engloba os solventes (Fig. 4.13) de baixa e média polaridade incluindo-se os halogenados.
- quadrante superior esquerdo: solventes de alta polaridade e próticos (fig. 4.14). Em função da não diferenciação de solventes próticos e não próticos, tem-se que as interações específicas tais como as ligações de hidrogênio não provocam alterações energéticas nos estados eletrônicos envolvidos. Esta observação também foi inferida a partir da Figura 4.2 sendo que os cálculos com INDO/S também chegam a esta conclusão (Capítulo 5).

Conseqüentemente, as principais conclusões com os resultados das análises multivariadas são: um comportamento distinto para solventes aromáticos e a não diferenciação entre solventes próticos e não-próticos. Otimizações de geometria do sistema VN+benzeno (capítulo 5) não foram conclusivas devido às fracas forças de interação soluto-solvente.

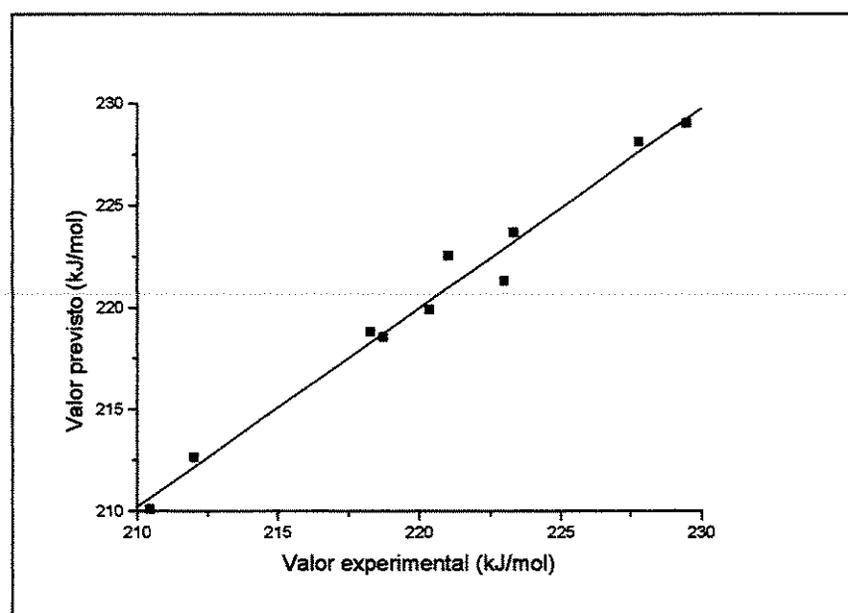


Figura 4.11: PLS do quadrante inferior-direito (aromáticos). Ordem crescente de valor experimental: álcool benzílico, anilina, quinolina, nitrobenzeno, acetofenona, piridina, bromobenzeno, clorobenzeno, benzeno e tolueno.

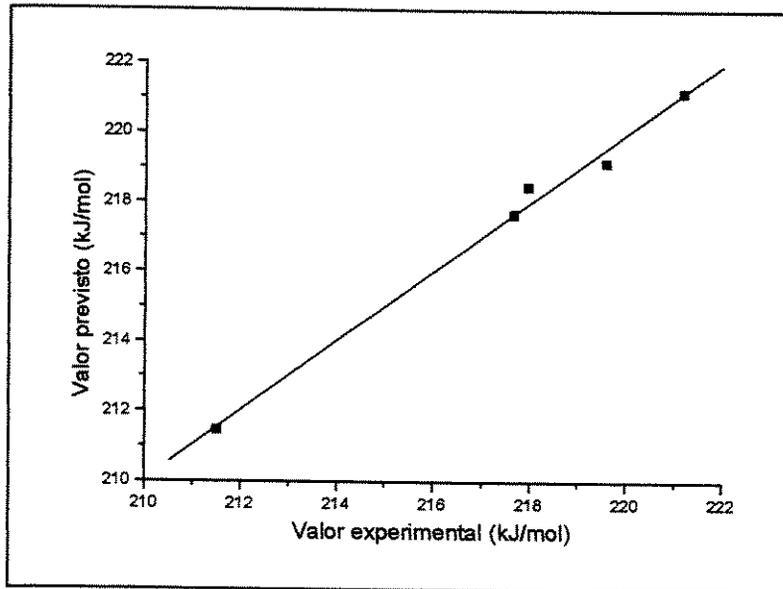


Figura 4.12: PLS do quadrante inferior-esquerdo (amidas), autoescalonados. Pontos em ordem crescente de valor experimental: formamida, N-metilformamida, dimetilsufóxido, sulfolano e N,N-dimetilformamida.

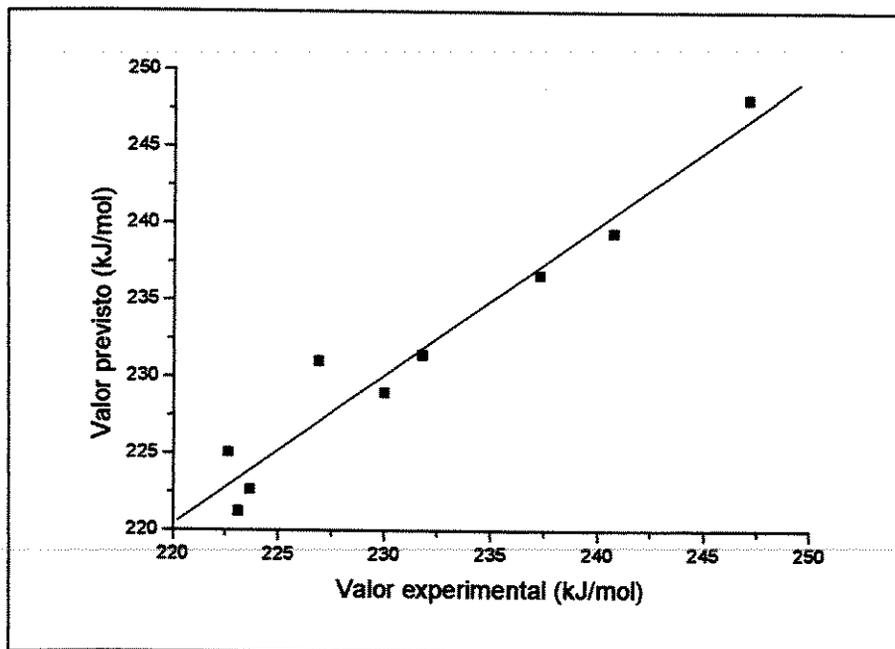


Figura 4.13: PLS do quadrante superior direito (clorados), autoescalonados. Pontos em ordem crescente de valor experimental: clorofórmio, 1,2-dicloroetano, cloreto de metileno, THF, acetato de etila, dioxano, dietileter, CCl<sub>4</sub>.

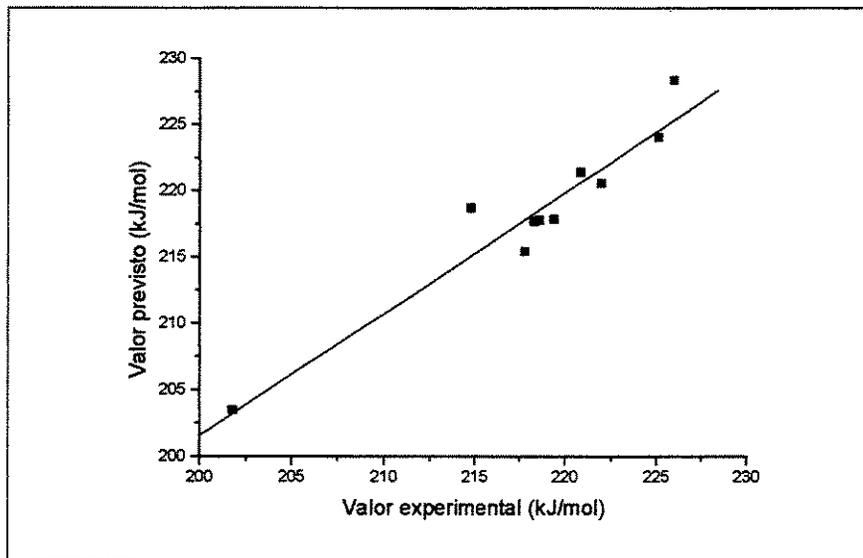


Figura 4.14: PLS do quadrante superior esquerdo (próticos), autoescalados. Ordem crescente de valor experimental: água, ácido acético, metanol, etanol, 1-butanol, 1-propanol,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 2-propanol,  $\text{CH}_3\text{CN}$  e acetona.

A Figura 4.15 apresenta os resultados de todos os grupos (valor previsto por PLS versus valor experimental) enquanto que a Figura 4.16.a até 4.16.d apresenta os valores de PRESS, que correspondem aos erros de previsão (somatórios dos erros ao quadrado em cada quadrante).

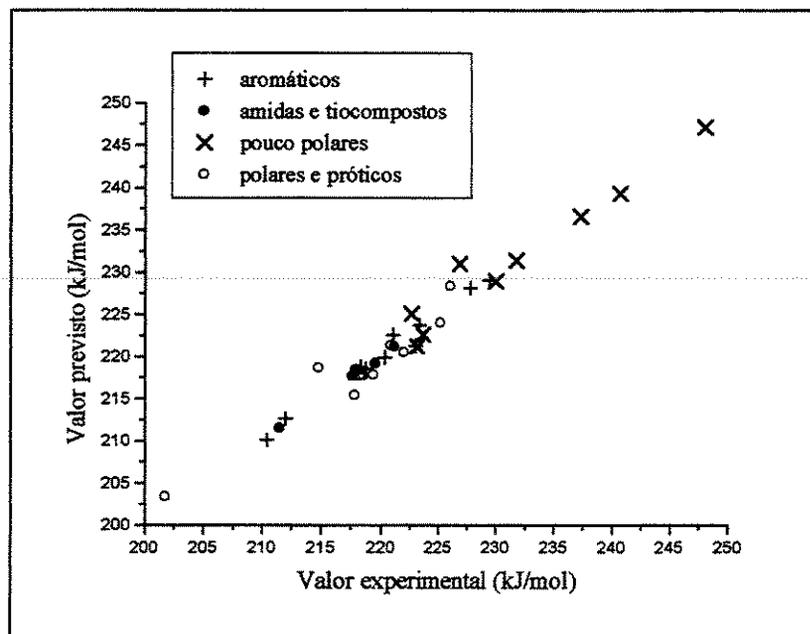


Figura 4.15: Valores previstos no ajuste de PLS versus experimental para os grupos de previsão.

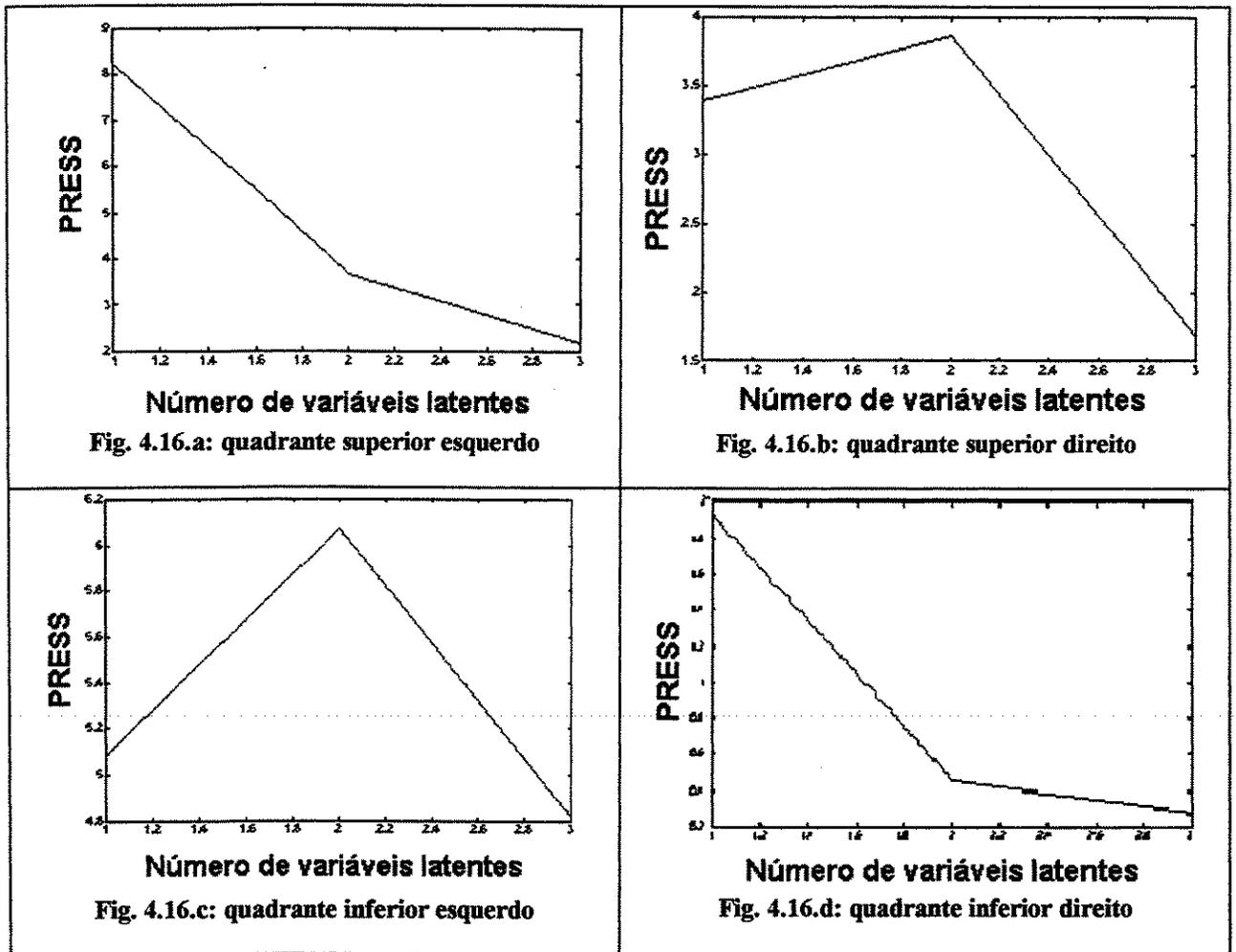


Figura 4.16: Gráfico dos valores de PRESS para cada um dos quadrantes da Figura 4.9 apresentados respectivamente nas Fig. 4.16.a até 4.16.d.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS DOS CÁLCULOS COM MECÂNICA QUÂNTICA

### 5.1 – Otimizações de geometria do VN com AM1

As três moléculas investigadas através de cálculos *ab initio* e semi-empíricos foram apresentadas no Capítulo 1.3 (Figuras 1.5 a 1.7), assim como as quatro diferentes conformações para estas moléculas (confôrmeros **a**, **b**, **c** e **d** - Figura 1.8). Como descrito no capítulo 1.3, estas moléculas diferem entre si pelo doador da seguinte maneira:

- Molécula **I** (Fig. 1.6): doador  $\text{NH}_2$ .
- Molécula **II** (Fig. 1.7): doador  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .
- Molécula **III** (Fig. 1.5): vermelho do nilo, doador  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ .

enquanto que as conformações são as seguintes:

- confôrmero **a** (Fig. 1.8.a): DN com pouca ou nenhuma rotação e N(3) piramidal
- confôrmero **b** (Fig. 1.8.b): DN com pouca ou nenhuma rotação e N(3) trigonal
- confôrmero **c** (Fig. 1.8.c): DN com rotação acentuada (perpendicular a AC) e N(3) piramidal
- confôrmero **d** (Fig. 1.8.d): DN com rotação acentuada (perpendicular a AC) e N(3) trigonal

Os resultados obtidos através de otimizações de geometria com o Hamiltoniano AM1 (Mopac) estão apresentados nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 para as moléculas **I**, **II** e **III**, respectivamente. Pode-se observar que os valores de calor de formação aumentam, para as três moléculas, na seguinte sequência de confôrmeros: **a**  $\approx$  **b** < **c** < **d**. Desta maneira, as conformações

sem rotação (a e b) são mais estáveis que as perpendiculares ("twisted") c e d. As duas estruturas sem rotação têm praticamente a mesma energia independentemente da configuração em N(3) ser piramidal ou trigonal. Entretanto, para as estruturas perpendiculares, a configuração piramidal é mais estável que a trigonal. Em todas as estruturas a geometria do acceptor é idêntica e planar.

Tabela 5.1: Parâmetros calculados para a molécula I após a otimização com AM1 nas conformações a, b, c e d.

Confômero	I-a	I-b	I-c	I-d
Condições de otimização	completa	$\alpha$ e $\beta$ fixos	simetria $C_s$	completa
Sistema de coordenadas	interna	Interna	interna	cartesiana
$\Delta H_f$ (kJ/mol)	+155	+156	+178	+196
Norma de Gradiente	0,1	17,2	< 0,1	7,5
$\mu$ (D)	5,64	6,11	2,74	4,31
Diedro $\alpha$	+ 20,3°	1,3°	+119,5°	+91,8°
Diedro $\beta$	+ 164,3°	179,3°	-119,5°	-92,2°
Distância CN (Å)	1,384	1,372	1,423	1,395
Distância CO (Å)	1,240	1,240	1,240	1,239
Carga no doador	+0,072	+0,073	+0,019	-0,033
Carga em N(3)	-0,348	-0,390	-0,310	-0,488
Carga [doador - N(3)]	+0,420	+0,463	+0,329	+0,455

Tabela 5.2: Parâmetros calculados para a molécula II após a otimização com AM1 nas conformações a, b, c e d.

Confômero	II-a	II-b	II-c	II-d
Condições de otimização	completa	completa	simetria C <sub>s</sub>	completa
Sistema de coordenadas	cartesiana	cartesiana	interna	cartesiana
$\Delta H_f$ (kJ/mol)	+199	+199	+211	+230
Norma de Gradiente	0,5	1,0	3,2	3,6
$\mu$ (D)	6,13	6,45	3,29	4,46
Diedro $\alpha$	+12,7°	+0,0°	115,0	88,7°
Diedro $\beta$	+176,4°	+179,9°	-115,0	-89,5°
Distância CN (Å)	1,389	1,386	1,436	1,412
Distância CO (Å)	1,241	1,241	1,240	1,240
Carga no doador	+0,065	+0,067	+0,001	-0,050
Carga em N(3)	-0,283	-0,292	-0,232	-0,382
Carga [doador - N(3)]	+0,348	+0,359	+0,233	+0,332

Tabela 5.3: Parâmetros calculados para a molécula III (VN) após a otimização com AM1 nas conformações a, até d.

Confôrmero	III-a	III-b	III-c	III-d
Condições de otimização	completa	completa	simetria C <sub>s</sub>	completa
Sistema de coordenadas	internas	cartesiana	cartesiana	cartesiana
$\Delta H_f$ (kJ/mol)	+149	+154	+168	+181
Norma de Gradiente	<0,1	4,0	2,5	10,7
$\mu$ (D)	6,21	6,59	3,66	4,38
Diedro $\alpha$	+ 19,2°	-0,2°	110,3°	+92,7
Diedro $\beta$	+ 174,9°	179,6°	-105,8°	-91,8
Diedro $\gamma$	+64,4°	+79,4°	61,1°	+69,1°
Diedro $\delta$	-72,3°	-74,5°	-71,0°	-72,6°
Distância CN (Å)	1,395	1,386	1,429	1,411
Distância CO (Å)	1,240	1,240	1,240	1,240
Carga no doador	+0,033	+0,071	-0,013	-0,044
Carga em N(3)	-0,357	-0,287	-0,275	-0,373
Carga [doador - N(3)]	+0,390	+0,358	+0,262	+0,328

A estruturas apresentadas nas Tabelas 5.1 a 5.3 correspondem àquelas com os menores valores de norma de gradiente dentre um grande número de otimizações efetuadas. Nem sempre foi possível, entretanto, obter estruturas com gradiente satisfatório tal como para o caso do confôrmero d devido à presença de muita tensão interna – além do fato de ser o menos estável de todos. A maioria das estruturas apresentadas foram otimizadas tanto com o Mopac como com o Gaussian.

Para as três moléculas, os valores de momento de dipolo e carga de Mulliken do doador são maiores nas estruturas a e b. Nas estruturas perpendiculares c e d as cargas do doador são

próximas de zero ou ainda negativas. Estas correlações entre momentos de dipolo e cargas estão coerentes com o fato da estrutura sem rotação ter maior possibilidade de doação de carga para o acceptor no estado fundamental através dos elétrons não ligantes de N(3).

Observa-se também um aumento no comprimento da ligação CN ao se passar das estruturas sem rotação para as perpendiculares, especialmente na piramidal. Este afastamento doador-acceptor permite melhor estabilização do sistema levando-se em consideração que a transferência de carga para estas estruturas é menos importante. A distância CO entre os átomos da carbonila permanece inalterada nas diferentes estruturas.

A carga de Mulliken é maior no composto I que em relação aos compostos II e III quando se comparam as mesmas conformações. O maior efeito indutivo do doador de III não proporciona, ao que parece, uma carga maior para este doador em relação aos demais. Já os valores de momento de dipolo estão coerentes com o aumento do efeito indutivo pois são maiores no VN (os vetores momento de dipolo estão direcionados ao longo do eixo X que é a direção horizontal nas Figuras 1.5 a 1.7, onde se dá a transferência de carga).

Um estudo sobre a altura da barreira para rotação do doador em torno da ligação entre os átomos C(2) e N(3) foi efetuado através de sucessivas otimizações parciais para diferentes valores do diedro  $\alpha$  (o qual era mantido fixo durante cada otimização). Os gráficos da Figura 5.4 apresentam os resultados de energia destas estruturas em função de  $\alpha$ . A altura da barreira foi estimada pelos valores máximos das curvas correspondendo à 23 kJ/mol (molécula I-a) e 16 kJ/mol (molécula III-a), sendo que estes máximos não correspondem à estrutura com  $\alpha = 90^\circ$  devido à ausência de simetria adequada. O valor calculado para o VN, sendo menor que a molécula I, sugere que o maior efeito indutivo do doador estabiliza aquela molécula. As magnitudes destas barreiras são condizentes com a livre rotação do doador no estado

fundamental.

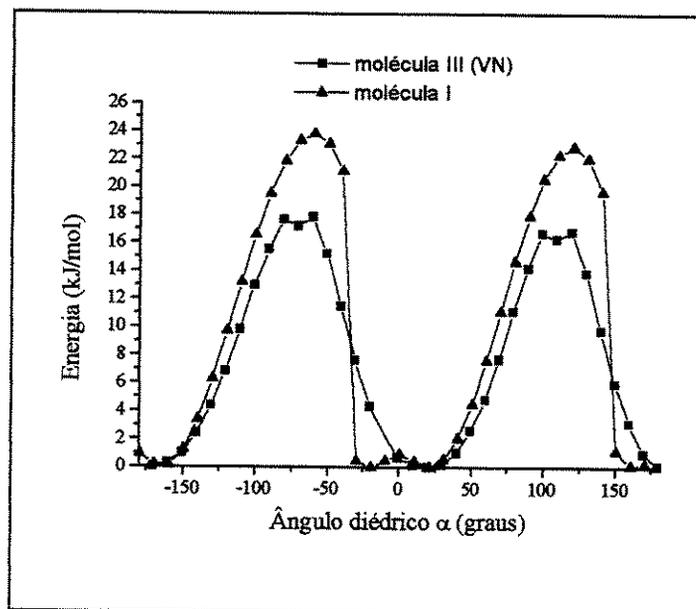


Figura 5.4: Cálculo de energia em função da rotação do doador através do diedro  $\alpha$  para as moléculas I e III (VN)

## 5.2 – Otimizações de geometria com INDO/1

A molécula **III** (vermelho do nilo) também foi otimizada com o Hamiltoniano INDO/1 no “software” ZINDO incluído o efeito de solvente através do método de campo de reação auto-consistente (SCRF) [77, 78]. Foram empregadas duas parametrizações do INDO/1: a de Pople [62] e a de Da Motta e Zerner [70-71] sendo que os resultados estão apresentados na Tabela 5.4. Pode-se observar que as estruturas obtidas praticamente não sofrem rotação do DN, monitorando-se o processo através do diedro  $\alpha$ . A parametrização de Da Motta e Zerner fornece distâncias CO e CN menores que as obtidas com a parametrização de Pople e o valor de momento de dipolo também é menor. O efeito de campo de reação provoca aumento da transferência de carga entre DN e AC com o aumento da polaridade do solvente aumenta sem, no entanto, alterar a geometria

do doador.

Tabela 5.4: Parametros para as estruturas do VN otimizadas com INDO/1.

	Parametrização			
	Da Motta & Zerner	Pople		
Campo de reação:	Vácuo	Vácuo	n-Hexano	Etanol
$\mu$ (D)	3,1	6,1	7,2	10,4
Diedro $\alpha$	-11,7°	-15,0°	-15,1°	-14,6°
Diedro $\beta$	178,5°	-176,6°	-176,5°	-176,7°
Diedro $\gamma$	-70,9°	-68,0°	-68,0°	-68,4°
Diedro $\delta$	78,8°	75,5°	75,5°	75,8°
Distância CN (Å)	1,375	1,398	1,397	1,391
Distância CO (Å)	1,218	1,262	1,263	1,267
Carga no doador	-0,040	-0,002	+0,012	+0,056
Carga em N(3)	-0,299	-0,232	-0,230	-0,223
Carga [doador - N(3)]	0,259	+0,230	+0,242	+0,279

## 5.3 – Otimizações de geometria das supermoléculas com AM1

### 5.3.1 - Supermoléculas VN + etanol

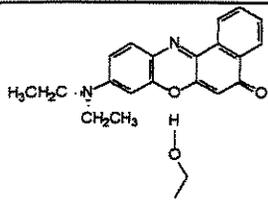
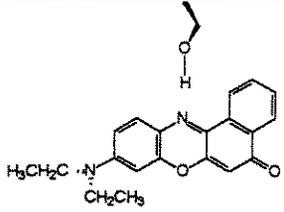
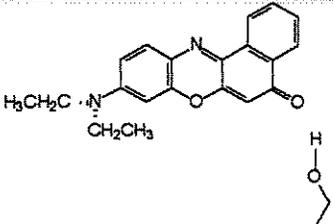
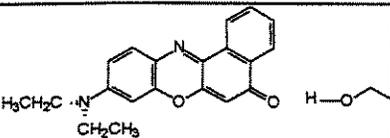
n°	Estrutura	Otimização completa		Otimização parcial	
		$\Delta H_{sm}$	Parâmetros	$\Delta H_{sm}$	d(OH) ou d(NH)
SM 1		-10	d(OH) = 2,183 Å d(OO) = 3,127 Å âng (OOH) = 10,1°	-9	2,029 Å
SM 2		-8	d(NH) = 2,691 Å d(NO) = 3,454 Å âng (NOH) = 36,9°	-	-
SM 3		-14	d(OH) = 2,124 Å d(OO) = 3,089 Å âng (OOH) = 3,3°	-13	2,026 Å
SM 4		-14	d(OH) = 2,147 Å d(OO) = 3,107 Å âng (OOH) = 5,6°	-13	2,027 Å

Figura 5.5: Supermoléculas de 1 VN + 1 etanol. Valores de  $\Delta H_{sm}$  em kJ/mol. O dois átomos que definem as

distâncias interatômicas correspondem à um do soluto (O ou N) e um do solvente (O ou H) enquanto que os três

átomos que definem os ângulos correspondem à um átomo do soluto (O ou N) e dois do solvente (O e H).

As super-moléculas construídas e otimizadas com o solvente etanol estão descritas nas Figuras 5.5 e 5.6. Assim, na Figura 5.5 estão apresentadas as supermoléculas de números 1 a 4, com apenas uma molécula de etanol ligadas ao VN enquanto que na Figura 5.6 estão as estruturas

chamadas de 5 a 7, com duas ou três moléculas de etanol coordenadas ao soluto.

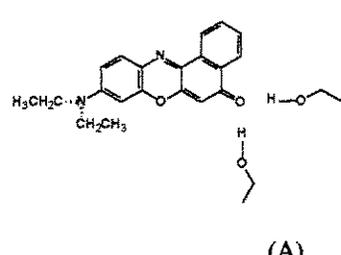
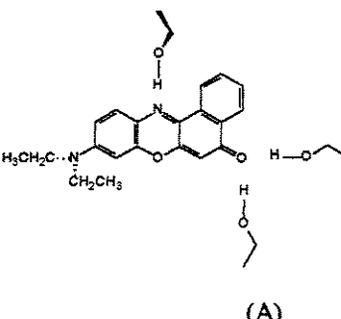
n°	Estrutura	Otimização completa		Otimização parcial	
		$\Delta H_{sm}$	Parâmetros	$\Delta H_{sm}$	d(R-H)
SM 5	 <p>(B)</p> <p>(A)</p>	-27	(A) d(OH)= 2,136 Å d(OO) = 3,101 Å âng (OOH) = 3,0° (B) d(OH)= 2,127 Å d(OO) = 3,088 Å âng (OOH) = 4,9°	-25	(A) 2,026 Å (B) 2,207 Å
SM 6	 <p>(C)</p> <p>(A)</p>	-37	(A) d(OH)= 2,156 Å d(OO) = 3,066 Å âng (OOH) = 9,18° (B) d(OH)= 2,202 Å d(OO) = 2,953 Å âng (OOH) = 32,6° (C) d(NH)= 2,694 Å d(NO) = 3,451 Å âng (NOH) = 33,0°	-	-

Figura 5.6: Supermoléculas de VN + 2 etanol ou VN + 3 etanol. Valores de  $\Delta H_{sm}$  em kJ/mol. O dois átomos que definem as distâncias interatômicas correspondem à um do soluto (O ou N) e um do solvente (O ou H) enquanto que os três átomos que definem os ângulos correspondem à um átomo do soluto (O ou N) e dois do solvente (O e H).

Os valores de energia de estabilização das supermoléculas,  $\Delta H_{sm}$ , foram calculados de acordo com a equação 3.4. Nas estruturas mostradas nas Figuras 5.5 e 5.6 estes valores são negativos indicando que cada ligação hidrogênio estabiliza a supermolécula em cerca de 2 a 3 kcal/mol (8 a 13 kJ/mol). A ligação mais estável ocorreu com o etanol ligado ao oxigênio da carbonila ( $\Delta H_{sm} = -3,4$  kcal/mol ou -14 kJ/mol), devido à alta eletronegatividade deste átomo. Os valores de  $\Delta H_{sm}$  não diferem significativamente quando se comparam os resultados das otimizações completas com os das parciais.

As otimizações completas em coordenadas cartesianas resultaram em estruturas com normas de gradiente muito menores que os valores obtidos através de otimizações parciais em coordenadas internas seguindo as recomendações de Schuster [86]. Este afastamento minimiza as repulsões interatômicas principalmente no caso da coordenação com N(22) devido à proximidade do etanol com os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos aromáticos.

As moléculas de etanol das supermoléculas investigadas posicionaram-se preferencialmente no mesmo plano do soluto, exceto em casos de impedimento estérico, tal como na ligação com N(22), onde ocorreram deslocamentos para fora do plano do soluto. A investigação da orientação do solvente fora do plano do soluto foi sistematizada da seguinte maneira:

- fixando-se (Figura 5.7) o ângulo diedro  $\omega$  formado por C(12)C(13)O(14)O<sub>(solvente)</sub> em diferentes valores e otimizando-se o restante do sistema ou,
- fixando o diedro  $\varphi$  formado por: C(13)O(14)O<sub>(solvente)</sub>C<sub>(solvente)</sub> e otimizando-se o restante, mantendo o oxigênio do solvente coplanar ao soluto.

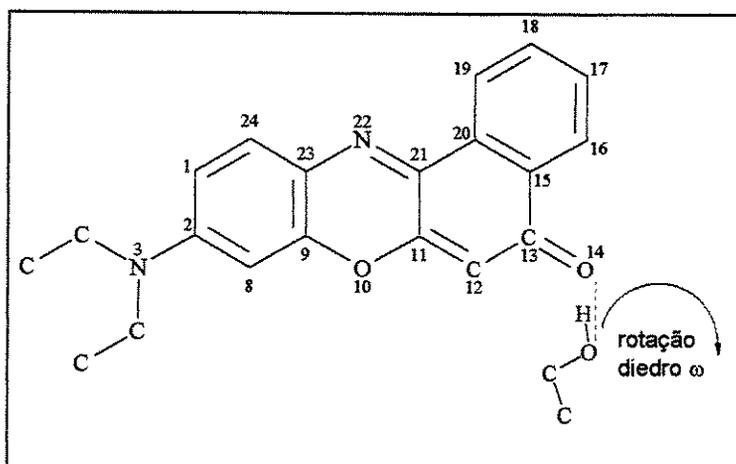


Figura 5.7: Cálculo de barreiras rotacionais para o etanol interagindo com o soluto VN.

Assim, em todas as configurações soluto-solvente calculadas, os valores de  $\Delta H_{sm}$  foram sempre negativos mostrando que a supermolécula VN + etanol é sempre mais estável que a soma das energias das partículas separadamente independentemente da posição do solvente (mantidos  $\omega$  ou  $\varphi$  constantes). Estes cálculos também permitiram estimar as barreiras de rotação do solvente para fora do plano cujos valores são pequenos: a rotação através de  $\omega$  tem uma barreira 1,4 kcal/mol (6 kJ/mol) enquanto que na rotação através de  $\varphi$  a barreira não ultrapassa 0,4 kcal/mol (< 2 kJ/mol). Portanto, os cálculos indicam a possibilidade de livre movimentação do etanol quando associado ao VN através de ligações de hidrogênio.

### 5.3.2 – Supermoléculas VN + metanol

Quando moléculas de metanol foram utilizadas para se construir supermoléculas com VN os resultados foram semelhantes aos obtidos com etanol estando apresentados na Figura 5.8 (estruturas 8, 9 e 10). As convenções de Schuster não foram adotadas, o que resultou em valores de norma de gradiente mais satisfatórios. Em algumas situações, o grupo metil do solvente

posicionou-se fora do plano aromático minimizando-se as repulsões estéricas tal como para as estruturas com etanol.

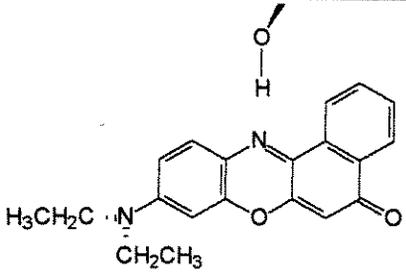
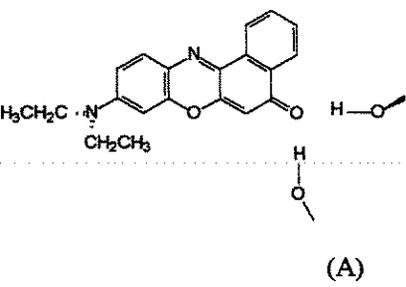
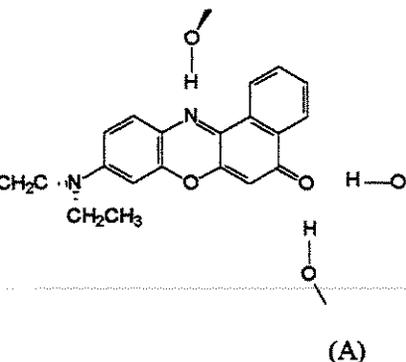
n°	Estrutura	$\Delta H_{sm}$	Parâmetros soluto-solvente
SM 7		-9	$d(NH) = 2,692 \text{ \AA}$ $d(NO) = 3,422 \text{ \AA}$ $\text{âng (NOH)} = 35,3^\circ$
SM 8		(B) -27	(A) $d(OH) = 2,128 \text{ \AA}$ ; $d(OO) = 3,080 \text{ \AA}$ $\text{âng (OOH)} = 3,9^\circ$ (B) $d(OH) = 2,137 \text{ \AA}$ ; $d(OO) = 3,101 \text{ \AA}$ $\text{âng (OOH)} = 3,3^\circ$
SM 9		(B) -34	(A) $d(OH) = 2,128 \text{ \AA}$ ; $d(OO) = 3,083 \text{ \AA}$ $\text{âng (OOH)} = 7,6^\circ$ (B) $d(OH) = 2,249 \text{ \AA}$ ; $d(OO) = 3,107 \text{ \AA}$ $\text{âng (O-O-H)} = 6,4^\circ$ (C) $d(NH) = 2,703 \text{ \AA}$ ; $d(NO) = 3,396 \text{ \AA}$ $\text{âng (NOH)} = 38,1^\circ$

Figura 5.8: Supermoléculas de VN + metanol. Valores de  $\Delta H_{sm}$  em kJ/mol. O dois átomos que definem as distâncias interatômicas correspondem à um do soluto (O ou N) e um do solvente (O ou H) enquanto que os três átomos que definem os ângulos correspondem à um átomo do soluto (O ou N) e dois do solvente (O e H).

### 5.3.3 – Supermoléculas VN + benzeno

A Figura 5.9 apresenta os resultados obtidos após otimizações com AM1 de estruturas formadas por VN e benzeno. As distâncias soluto-solvente estão entre 4 e 5 Å, calculadas a partir da menor distância entre dois átomos de carbono sendo um do soluto e outro do solvente. Não foi possível obter estruturas estáveis para estas super-moléculas pois todos os valores de  $\Delta H_{sm}$  são positivos (Figuras 5.9.a a 5.9.d). Se as distâncias soluto-solvente forem menores que 4 Å a desestabilização sofrerá um aumento significativo. Cálculos com todas as moléculas de benzeno orientadas paralelamente ao VN também resultaram em desestabilizações de mesma magnitude das acima discutidas.

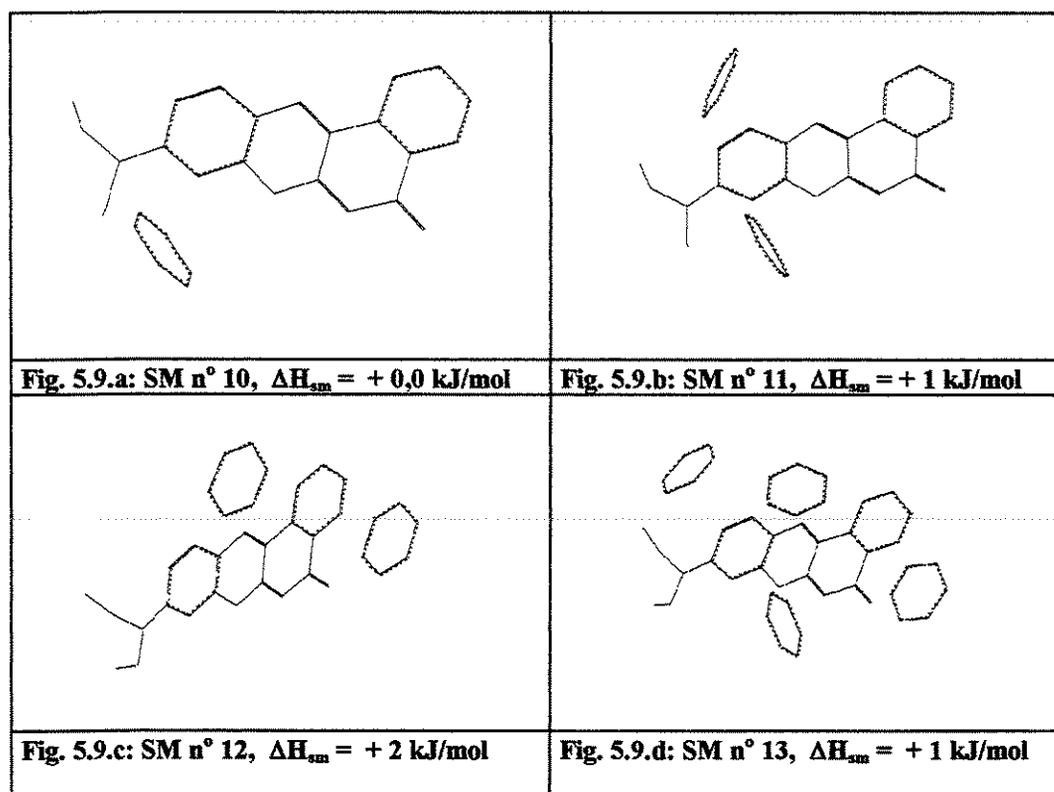


Figura 5.9: Supermoléculas otimizadas VN + benzeno. Átomos de hidrogênio omitidos por simplicidade.

#### 5.4 - Otimizações do VN com métodos *ab initio*

As moléculas I, II e III (VN) também foram otimizadas através de método *ab initio* em nível Hartree-Fock com os seguintes conjuntos de bases: STO-3G, CEP-4G, CEP-31G, CEP-31G\*, 3-21G e 6-31G. Os resultados obtidos com estas bases estão apresentados na Tabela 5.5 para a molécula III (VN).

Tabela 5.5: Parâmetros para as estruturas otimizadas através de métodos *ab initio* (valores de ângulos em graus e comprimento da ligação C(2)-N(3) em Å) empregando diferentes conjuntos de bases.

Base:	STO-3G	CEP-4G	CEP-31G	CEP-31G*	3-21G	6-31G
$\mu$ (D)	4,44	7,54	8,23	7,24	7,37	7,70
Diedro $\alpha$	-15,7°	-13,5°	-0,8°	-2,6°	-1,7°	-0,7°
Diedro $\beta$	-17,4°	-173,5°	+179,5°	-179,7°	-179,7°	179,3°
Diedro $\gamma$	-68,9°	-68,8°	-81,4°	-80,1°	-80,6°	-81,6°
Diedro $\delta$	+77,0°	+72,5°	+82,1°	+81,0°	+81,1°	82,3°
Distância CN (Å)	1,420	1,474	1,390	1,381	1,372	1,379
Distância CO (Å)	1,228	1,349	1,243	1,213	1,220	1,229
Carga no doador	+0,002	+0,062	+0,347	+0,486	-0,304	-0,300
Carga em N(3)	-0,285	-0,299	-0,145	+0,055	-0,947	-0,941
Carga [doador - N(3)]	+0,287	+0,361	+0,492	+0,431	+0,633	+0,641

As estruturas obtidas não têm rotação do doador, tal como indicam os diedros  $\alpha$  e  $\beta$  sendo que a configuração de N(3) é praticamente trigonal. Este resultado foi atribuído ao pequeno tamanho das bases empregadas já que com as otimizações efetuadas com métodos semi-empíricos as distorções eram sempre mais acentuadas. Os sinais algébricos dos diedros  $\gamma$  e  $\delta$  são

preservados durante a otimização, ou seja, o lado do plano para o qual os carbonos terminais do doador estão deslocados é mantido o que sugere a existência de barreiras energéticas para interconversões destes átomos através do plano molecular. A estrutura da parte aceptora aromática mostrou ser sempre planar.

Comparando a estruturas obtidas com 6-31G e CEP-31G tem-se que na primeira os comprimentos de ligação são ligeiramente menores, fazendo com que o tamanho total da molécula seja um pouco menor. A estrutura obtida com CEP-31G\* também apresenta pequenas modificações geométricas em relação à estrutura otimizada com CEP-31G.

Como os resultados obtidos com CEP-31G são semelhantes aos obtidos com bases maiores – inclusive para o cálculo de espectros com CIS (próximo item) – optou-se por escolher esta base para continuidade dos trabalhos, em função da melhor relação custo/benefício. Desta maneira, a tabela 5.6 apresenta os mínimos locais obtidos com CEP-31G além daquele já apresentado na tabela 5.5. Estas estruturas foram chamadas de **e**, **f**, **g** e **h**, para diferenciar das estruturas **a-d** otimizadas com AM1:

- Confômero **e**: DN sem rotação e N(3) trigonal.
- Confômero **f**: idem ao confômero **e** porém com grupos CH<sub>3</sub> terminais deslocados para lados opostos ao plano aromático, o que resulta em uma pequena rotação do doador por 6,0°. Esta estrutura é 0,9 kcal/mol (4 kJ/mol) mais estável que a anterior.
- Confômero **g**: perpendicular ("twisted") e N(3) trigonal, obtida a partir do confômero **e** por uma rotação interna de 90° em  $\alpha$ . Esta estrutura não foi otimizada e sofreu desestabilização por 8,8 kcal/mol (37 kJ/mol) em relação ao confômero **e**.
- Confômero **h**: perpendicular ("twisted") e N(3) piramidal, obtida após otimização completa

do confôrmere g. A desestabilização em relação aos confôrmere e e f diminui para 5 kcal/mol (20 kJ/mol).

Tabela 5.6: Parâmetros para as estruturas otimizadas através de métodos *ab initio* com a base CEP-31G. As geometrias dos confôrmere III-e até III-h estão descritas no texto.

Confôrmere:	III-e	III-f	III-g	III-h
$\mu$ (D)	8,23	8,22	6,13	6,50
Diedro $\alpha$	-0,8	+6,2	+89,9	-67,7
Diedro $\beta$	+179,5	-173,9	+89,8	+67,7
Diedro $\gamma$	-81,4	-87,8	-81,4	-58,7
Diedro $\delta$	+82,1	-87,4	+82,1	+58,7
Distância CN (Å)	1,390	1,388	1,390	1,444
Distância CO (Å)	1,243	1,243	1,243	1,241
Carga no doador	+0,347	+0,347	+0,213	+0,134
Carga em N(3)	-0,145	-0,145	-0,303	-0,268
Carga [doador - N(3)]	+0,492	+0,492	+0,516	+0,402

A conformação do acceptor é praticamente a mesma para os confôrmere acima descritos. As estruturas calculadas com CEP-31G mostram que a rotação de DN diminui a transferência de carga entre DN e AC de +0,35 para +0,13 com desestabilização energética. O valor do momento de dipolo diminui de 8,2 D para 6,5 D. Portanto, os cálculos *ab initio* com bases pequenas forneceram estruturas que maximizam as interações  $\pi$ . Possivelmente o emprego de bases maiores com polarização permitiria uma maior distorção do grupo doador levando a resultados similares aos obtidos com AM1.

## **5.5 – Espectros eletrônicos do VN calculados com INDO/S**

### **5.5.1 – Cálculos no vácuo**

Os cálculos de espectros eletrônicos (UV/visível) para a molécula vermelho do nilo foram efetuados com INDO/S nas parametrizações de Pople [62] e de DaMotta e Zerner [70,71]. As estruturas **III-a** até **III-d** anteriormente otimizadas com AM1 (Cap. 5, item 1) foram utilizadas nestes cálculos.

A Tabela 5.7 apresenta os orbitais moleculares para os confôrmeros de VN. Observa-se que são, em sua maioria, do tipo  $\pi$  e bastante deslocalizados por toda a molécula. Também estão presentes dois orbitais do tipo não-ligante localizados, respectivamente, no grupo carbonila [C(13)-O(14)] e no heteroátomo N(22). Na parametrização de DaMotta & Zerner estes orbitais estão combinados entre si.

Nas conformações perpendiculares observa-se a presença de um OM não-ligante localizado essencialmente em N(3) correspondendo ao HOMO(-2) para **III-c** ou HOMO(-1) para **III-d** independentemente da parametrização utilizada. Este orbital, ocorrendo exclusivamente nas conformações perpendiculares, seria o responsável pela formação do estado TICT através da excitação eletrônica N(3)→LUMO.

---

Tabela 5.7: Orbitais moleculares do VN (estrutura III) calculados com INDO/S para estruturas otimizadas com AM1 no vácuo. N+O significa N(22)+O(14). As geometrias dos conformêros a até d estão apresentadas na Figura 1.8.

Parametrização:	Pople				DaMotta e Zerner			
Confôrmeros:	A	b	c	D	a	b	c	d
66 – LUMO(+5)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
65 – LUMO(+4)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
64 – LUMO(+3)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
63 – LUMO(+2)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
62 – LUMO(+1)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
61 – LUMO	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
60 – HOMO	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
59 – HOMO(-1)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	N(3)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	N(3)
58 – HOMO(-2)	O(14)	O(14)	N(3)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	N(3)	$\pi$
57 – HOMO(-3)	$\pi$	$\pi$	O(14)	O(14)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
56 – HOMO(-4)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	N+O	N+O	$\pi$	$\pi$
55 – HOMO(-5)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	N+O	N+O
54 – HOMO(-6)	N(22)	N(22)	$\pi$	$\pi$	N+O	N+O	$\pi$	$\pi$
53 – HOMO(-7)	$\pi$	$\pi$	N(22)	N(22)	$\pi$	$\pi$	N+O	N+O

Os espectros do VN calculados com INDO/S para a estrutura III-a estão apresentados nas Tabelas 5.8 (parametrização de Pople) e 5.9 (parametrização de DaMotta e Zerner). Observando os OM envolvidos em cada transição (Tabela 5.7), tem-se que a primeira é tipicamente HOMO-LUMO,  $\pi\pi^*$ , com deslocamento de carga entre DN e AC. Desta maneira, ocorre um aumento de  $\mu$  no estado excitado justificando o seu solvatocromismo (Capítulo 4).

Tabela 5.8: Espectro INDO/S para o VN (III-a), CI 8x5. Parametrização de Pople.

Transição	$\nu_{calc}$ (1000 cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc}$ (nm)	$\Gamma_{calc}$	Atribuição (vetor CI)	Caráter predom.	$\mu$ (Debye)
1 → 1	-	-	-	estado fundamental		5,45
1 → 2	24,33	411	0,941	93% 60 → 61	$\pi \rightarrow \pi^*$	11,80
1 → 3	29,22	342	<0,001	80% 58 → 61 18% 58 → 62	O(14) → $\pi^*$	7,06
1 → 4	30,94	323	0,084	47% 59 → 61 17% 60 → 63 12% 60 → 65	$\pi \rightarrow \pi^*$	8,93
1 → 5	33,37	300	0,003	92% 54 → 61	N(22) → $\pi^*$	10,32
1 → 6	33,54	298	0,037	13% 56 → 61 23% 59 → 61 22% 60 → 63 11% 60 → 65	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,23
1 → 7	34,40	291	0,012	27% 56 → 61 31% 60 → 62	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,79
1 → 8	36,45	274	0,213	14% 57 → 61 28% 60 → 62	$\pi \rightarrow \pi^*$	9,15

Tabela 5.9: Espectro INDO/S para o VN (III-a), CI 8x6. Parametrização de DaMotta e Zerner.

Transição	$\nu_{calc}$ (1000 cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc}$ (nm)	$\Gamma_{calc}$	Atribuição (vetor CI)	Caráter predom.	$\mu$ (Debye)
1 → 1	-	-	-	estado fundamental	-	4,54
1 → 2	26,25	381	0,940	92% 60 → 61	$\pi \rightarrow \pi^*$	14,06
1 → 3	28,66	349	<0,001	92% 56 → 61	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,58
1 → 4	32,07	311	<0,001	83% 54 → 61 14% 56 → 62	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,65
1 → 5	33,31	300	0,032	29% 58 → 61 45% 59 → 61	$\pi \rightarrow \pi^*$	7,20
1 → 6	34,22	292	<0,001	21% 59 → 65 66% 60 → 65	$\pi \rightarrow \sigma^*$	6,34
1 → 7	34,73	288	0,025	56% 57 → 61	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,06
1 → 8	36,39	275	0,046	45% 55 → 61 14% 59 → 61	$\pi \rightarrow \pi^*$	9,21

A segunda transição predomina o caráter  $n-\pi^*$  envolvendo uma excitação  $O(14) \rightarrow$  LUMO. Esta transição é, tipicamente, de baixa intensidade.

A Figura 5.10 apresenta o espectro obtido experimentalmente em solução de n-hexano sobreposto às transições calculadas com INDO/S das Tabelas 5.8 e 5.9. Pode se observar uma grande diferença entre os valores calculados e o experimental devido à não inclusão do efeito do solvente nos cálculos. Na primeira banda, por exemplo, os valores experimentais são 525 e 564 nm para as duas bandas vibrônicas enquanto que os valores calculados foram 411 nm (Pople) e 380 nm (DaMotta e Zerner). Nas demais bandas a sobreposição espectral dificulta a interpretação. Estes cálculos também estão de acordo com as atribuições sugeridas no Capítulo 4 a partir dos espectros experimentais: a primeira é intensa e predominantemente  $\pi\pi^*$  enquanto que a segunda é  $n\pi^*$  e fraca. No primeiro caso o momento de dipolo do estado excitado aumenta, (solvatocromismo positivo) e no segundo diminui (solvatocromismo negativo).

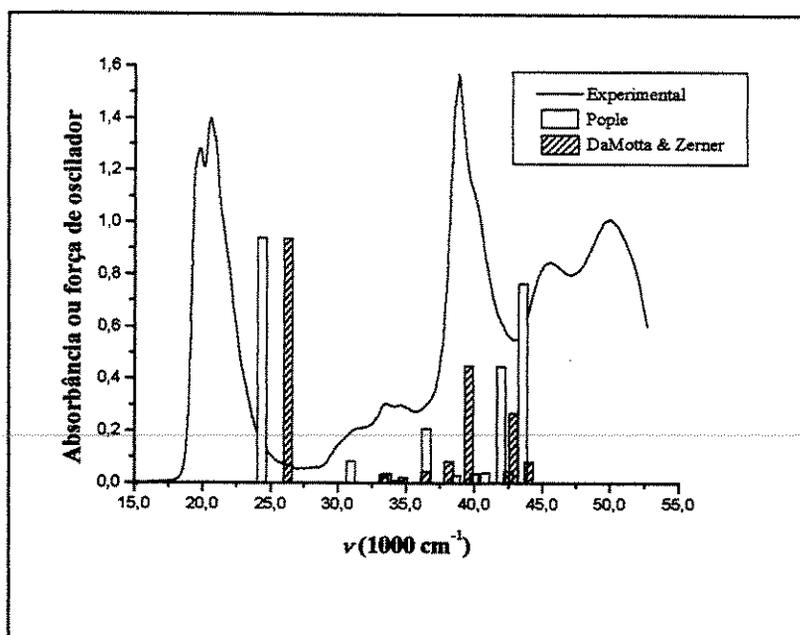


Figura 5.10: Sobreposição das transições eletrônicas do VN calculadas com INDO/S (conforme a) com o espectro de absorção experimental de uma solução  $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  em n-hexano.

Os espectros do VN calculados para a estrutura perpendicular ("twisted") III-c com N(3) piramidal estão apresentados nas Tabelas 5.10 (parametrização de Pople) e 5.11 (parametrização de Zerner). As duas primeiras transições são semelhantes às observadas nos cálculos da estrutura sem rotação III-a, ou seja, a  $\pi\pi^*$  intensa (HOMO-LUMO) e a  $n\pi^*$  fraca. De forma geral, os estados são menos polares na conformação distorcida quando comparados com os correspondentes estados da estrutura sem rotação. Desta maneira, o efeito solvatocrômico não seria tão significativo caso estas estruturas fossem as mais estáveis no estado fundamental.

Tab. 5.10: Espectro calculado com INDO/S do VN para a estrutura perpendicular com N(3) piramidal (III-c), CI 8x5 e parametrização de Pople.

Transição	$\nu_{calc.}$ (1000 $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{calc.}$ (nm)	$\Gamma_{calc.}$	Atribuição (vetor CI)	Caráter predomin.	$\mu$ (Debye)
1 → 1	-	-	-	estado fundamental	-	3,45
1 → 2	25,35	395	0,815	93% 60→61	$\pi\rightarrow\pi^*$	8,48
1 → 3	29,08	344	<0,001	78% 57→61 17% 57→62	O(14)→ $\pi^*$	8,59
1 → 4	31,98	313	0,132	54% 59→61 15% 60→63	$\pi\rightarrow\pi^*$	6,33
1 → 5	33,33	300	0,002	94% 53→61	N(22)→ $\pi^*$	8,57
1 → 6	34,10	293	0,025	33% 56→61 15% 60→63	$\pi\rightarrow\pi^*$	1,29
1 → 7	34,75	288	0,012	24% 55→61 13% 56→61 15% 60→62	$\pi\rightarrow\pi^*$	2,01
1 → 8	37,34	268	0,376	40% 60→62 11% 60→63	$\pi\rightarrow\pi^*$	7,83
1 → 9	38,67	259	0,058	39% 58→61	N(3)→ $\pi^*$	13,92

A transição TICT, caracterizada pela excitação N(3)→LUMO somente foi observada a partir do 9° estado eletrônico (8° estado excitado), em torno de 250 nm. Portanto, não é de se

esperar a ocorrência de TICT em soluções não-polares de VN condicionando este processo à possível estabilização por solventes polares.

Como a parametrização de DaMotta e Zerner proporciona maior mistura de orbitais, a caracterização do tipo de transição envolvida torna-se mais difícil. Desta maneira, o 10<sup>o</sup> estado excitado também é característico de TICT, além do 8<sup>o</sup> estado acima mencionado.

Tabela 5.11: Espectro calculado com INDO/S do VN para a estrutura perpendicular ("Twisted") com N(3) piramidal (III-c), CI 8x6 e parametrização de DaMotta e Zerner.

Transição	$\nu_{calc.}$ (1000 cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc.}$ (nm)	$\Gamma_{calc.}$	Atribuição (vetor CI)	Caráter predomin.	$\mu$ (Debye)
1 → 1	-	-	-	estado fundamental	-	2,96
1 → 2	27,83	359	0,853	91% 60→61	$\pi \rightarrow \pi^*$	9,43
1 → 3	28,33	353	0,002	69% 55→61 23% 56→61	$n \rightarrow \pi^*$	2,24
1 → 4	31,75	315	<0,001	82% 53→61 10% 55→62	$n \rightarrow \pi^*$	2,31
1 → 5	33,36	300	0,076	19% 58→61 48% 59→61	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,71
1 → 6	34,52	290	0,008	11% 57→61 16% 59→65 65% 60→65	$\pi \rightarrow n$	4,18
1 → 7	34,54	290	0,044	57% 57→61 12% 60→65	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,93
1 → 8	35,21	284	0,024	13% 55→61 39% 56→61 11% 60→66	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,97
1 → 9	39,41	254	0,072	28% 58→61 28% 59→61	N(3)→ $\pi^*$	13,46
1 → 10	40,11	249	0,223	66% 60→62	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,86
1 → 11	41,62	240	0,076	14% 56→61 28% 58→61	N(3)→ $\pi^*$	16,26

### **5.5.2: Cálculos com efeito de solvente (SCRF) para o VN:**

O efeito de solvente através do método do campo de reação auto-consistente (SCRF) foi incluído nos cálculos com INDO/S para as estruturas do VN otimizadas com AM1 no vácuo. Os resultados obtidos com o emprego de diferentes tratamentos para este efeito [75-78] estão apresentados na Figura 5.11 (confôrmero **III-a**). Estes resultados mostram que os valores de  $\Delta\nu$  ( $= \nu_{\text{calc.}} - \nu_{\text{exp}}$ ) são maiores que  $4000 \text{ cm}^{-1}$  para todas as teorias investigadas exceto para a teoria A+C em solventes polares, onde as diferenças situaram-se na faixa de  $2000$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  (parametrização de Pople, Fig. 5.11.a) ou na faixa de  $500$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (parametrização de DaMotta e Zerner, Fig. 5.11.b). Os valores de força de oscilador estão entre  $0,8$  e  $1,0$  para a maioria dos resultados.

Quanto às outras teorias investigadas, tem-se que a teoria A forneceu resultados um pouco melhores que a B, haja visto que a teoria A possui um fator 2 no operador de Fock o que permite uma melhor separação de cargas que no método B. A teoria de Tomasi forneceu sempre os piores resultados sendo, inclusive, muito próximos dos calculados no vácuo. A combinação A+C1 é semelhante à de Tomasi.

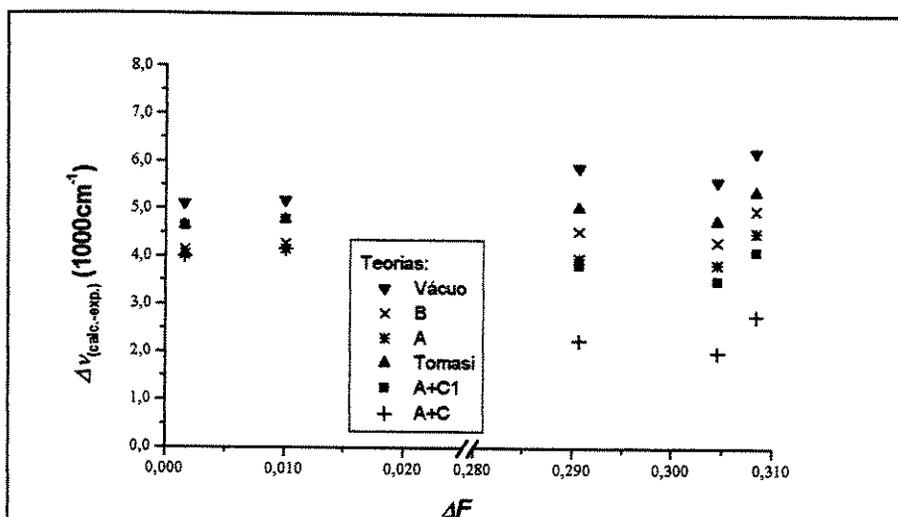


Fig. 5.11.a: Parametrização de Pople

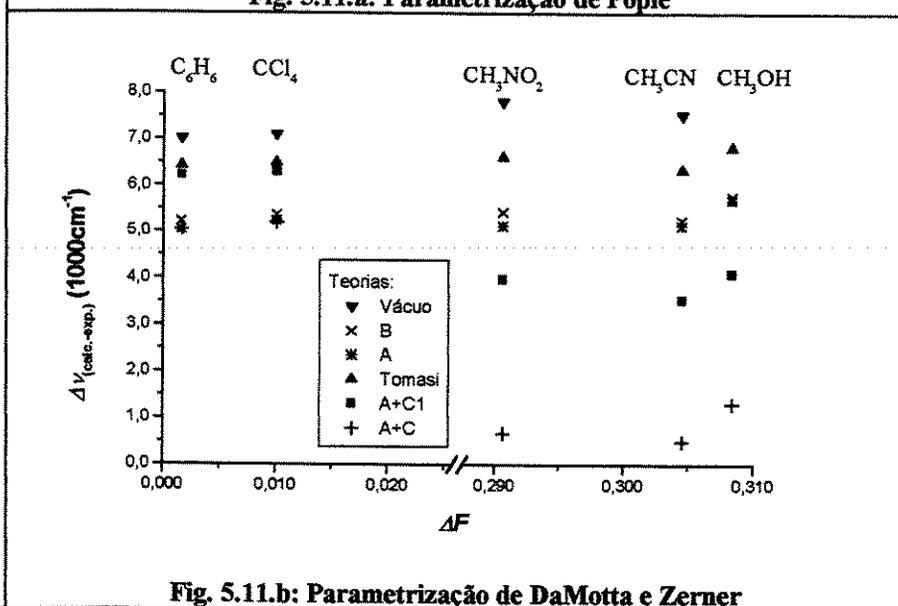


Fig. 5.11.b: Parametrização de DaMotta e Zerner

Figura 5.11: Valores de  $\Delta v_{\text{calc.-exp.}}$  para a primeira banda de absorção do VN calculados com INDO/S + SCRF nas seguintes teorias: nenhuma (vácuo), A, B, A+C, A+C1 e Tomasi. Parametrização de Pople (Fig. 5.11.a) e de

DaMotta e Zerner (Fig. 5.11.b). Estrutura III-a otimizada com AM1.

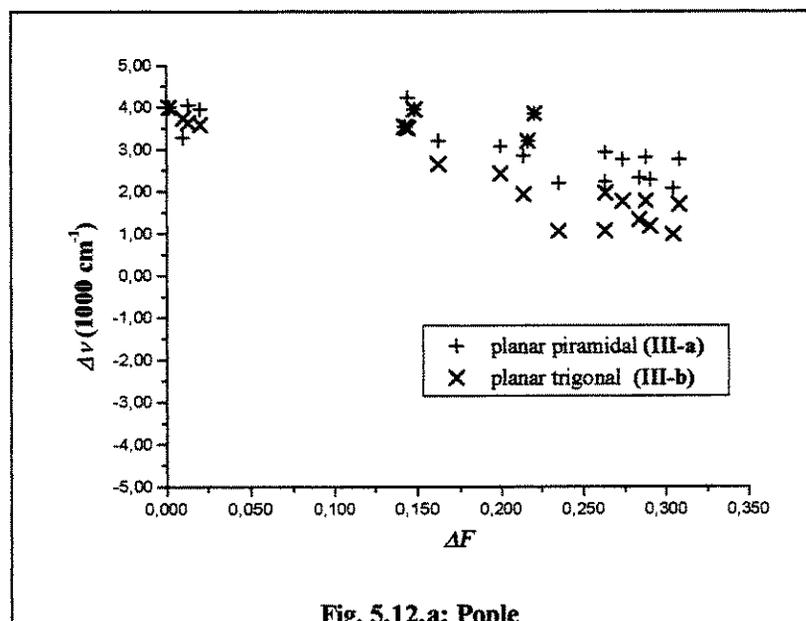


Fig. 5.12.a: Pople

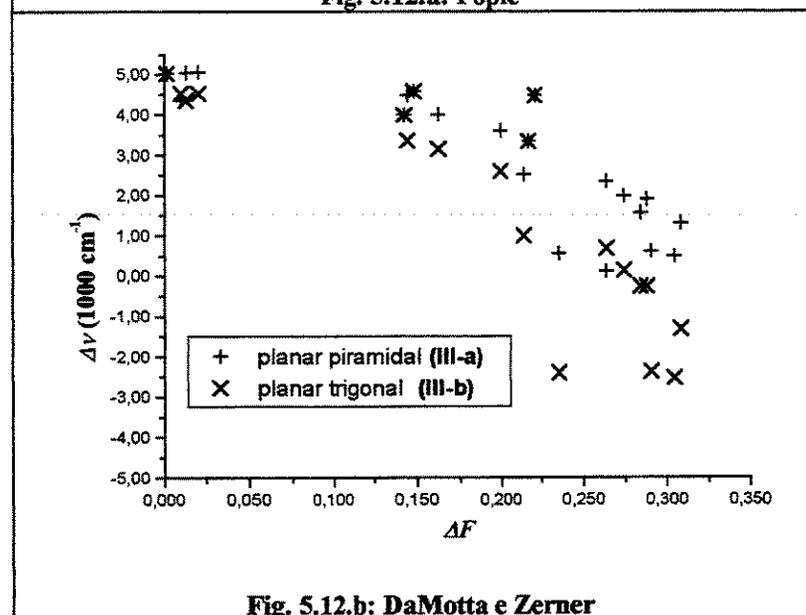


Fig. 5.12.b: DaMotta e Zerner

Figura 5.12: Valores de  $\Delta v_{\text{calc-exp}}$  versus  $\Delta F$  para transições do VN calculadas com INDO/S+SCRFF (Teoria A+C).

Confôrmeros: **III-a** e **III-b**. Parametrizações: Pople (Fig. 5.12.a) e DaMotta e Zerner (Fig. 5.12.b).

Como a teoria A+C apresentou os menores valores de  $\Delta v$  nas duas parametrizações, esta foi selecionada para a realização dos cálculos em um conjunto maior de solventes para as estruturas **III-a** e **III-b**. Os resultados estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas 5.12 e 5.13 e também nas Figuras 5.12.a e 5.12.b. Os valores para a estrutura piramidal seguem a

tendência anteriormente apresentada (Figura 5.11), ou seja,  $\Delta\nu$  pequeno em meio polar. Entretanto, para a estrutura trigonal o efeito do solvente torna-se super-valorizado na parametrização de DaMotta e Zerner (Fig. 5.12.b), fazendo com que as energias calculadas para a primeira transição sejam menores que as experimentais quando em meio muito polar ( $\Delta\nu \approx -2500 \text{ cm}^{-1}$ ). Além disto, na parametrização de DaMotta e Zerner os cálculos INDO/S+SCRF não convergiram nos casos de constante dielétrica elevada.

Para contra-balancear o efeito da super-valorização do efeito do solvente acima descrito ( $\Delta\nu$  negativo) foram feitas tentativas de se recalcular a estrutura III-b com as demais teorias de solvente que forneciam valores distantes dos experimentais ( $\Delta\nu$  positivo). Entretanto, esta hipótese não se confirmou haja visto que, por exemplo, o cálculo desta estrutura com a teoria B simulando o meio como acetonitrila resultando em  $\Delta\nu$  muito alto, em torno de  $7000 \text{ cm}^{-1}$ .

---

---

Tabela 5.12: Valores calculados com INDO/S para a primeira transição eletrônica do VN incluindo o efeito de solvente através do modelo SCRF. Confômero III-a - N(3) piramidal.

Solvente	$\Delta F$ (Eq. 1.5)	$\nu$ ( $10^{13} \text{ cm}^{-1}$ )			$\lambda$ (nm)			$\Delta\nu$ ( $10^{13} \text{ cm}^{-1}$ )	
		Exp.	Pople	DaMotta	Exp.	Pople	DaMotta	Pople	DaMotta
ciclohexano	0,000	20,49	23,40	24,56	488	427	407	2,91	4,07
hexano	0,000	19,69	23,51	24,74	508	425	404	3,82	5,05
benzeno	0,002	19,23	23,23	24,26	520	430	412	4,00	5,03
tetraclorocarbono	0,010	19,16	23,28	24,36	522	429	411	4,15	5,20
tolueno	0,013	19,16	23,20	24,21	522	431	413	4,04	5,05
dioxano	0,020	19,36	23,31	24,42	516	436	420	3,95	5,06
triethylamina	0,048	20,24	23,26	24,34	494	430	411	3,02	4,10
anilina	0,145	17,70	21,94	22,19	565	456	451	4,24	4,49
clorofórmio	0,148	18,52	22,48	23,10	540	445	433	3,96	4,58
clorobenzeno	0,148	18,66	22,21	22,66	536	450	441	3,55	4,00
éter etílico	0,162	19,53	22,74	23,54	512	440	425	3,21	4,01
acetato de etila	0,200	19,23	22,31	22,84	520	448	438	3,08	3,61
piridina	0,214	18,45	21,30	20,97	542	470	477	2,85	2,52
diclorometano	0,217	18,59	21,79	21,94	538	459	456	3,20	3,35
1,2-dicloroetano	0,221	18,62	22,48	23,10	537	445	433	3,86	4,48
nitrobenzeno	0,235	18,28	20,48	18,84	547	488	531	2,20	0,56
butanol	0,264	18,25	21,18	20,60	548	472	486	2,93	2,35
etanolamina	0,267	17,95	20,58	18,77	557	486	533	2,63	0,82
n-propanol	0,274	18,32	21,08	20,31	546	474	493	2,76	1,99
acetona	0,284	18,80	21,12	20,36	532	474	491	2,32	1,56

Tabela 5.12: Continuação na próxima página

Tabela 5.12 – Continuação da página anterior

Solvente	$\Delta F$	$\nu$ ( $10^{+3} \text{ cm}^{-1}$ )			$\lambda$ (nm)			$\Delta\nu$ ( $10^{+3} \text{ cm}^{-1}$ )	
		Exp.	Pople	DaMotta	Exp.	Pople	DaMotta	Pople	DaMotta
etanol	0,288	18,18	20,99	20,08	550	477	498	2,81	1,90
nitrometano	0,291	18,45	20,73	19,06	542	483	525	2,25	0,61
acetonitrila	0,305	18,73	20,80	19,22	534	483	522	2,07	0,50
metanol	0,308	18,12	20,88	19,43	552	479	515	2,76	1,31
dimetilsulfóxido	0,263	18,21	20,44	18,33	549	489	545	2,23	0,12

Tabela 5.13: Valores calculados com INDO/S para a primeira transição eletrônica do VN incluindo o efeito de solvente através do modelo SCRF. Conformer III-b - N(3) trigonal.

Solvente	$\Delta F$ (Eq. 1.5)	$\nu$ ( $10^{+3} \text{ cm}^{-1}$ )			$\lambda$ (nm)			$\Delta\nu$ ( $10^{+3} \text{ cm}^{-1}$ )	
		Exp.	Pople	DaMotta	Exp.	Pople	DaMotta	Pople	DaMotta
ciclohexano	0,000	20,49	23,04	23,93	488	434	418	2,55	3,44
hexano	0,000	19,69	23,17	24,14	508	432	414	3,48	4,45
benzeno	0,002	19,23	22,83	23,59	520	438	424	3,60	4,36
tetraclorocarbono	0,010	19,16	22,90	23,70	522	437	422	3,74	4,54
tolueno	0,013	19,16	22,79	23,52	522	439	425	3,63	4,36
dioxano	0,020	19,36	22,95	23,78	516	436	420	3,59	4,53
trietilamina	0,048	20,24	22,86	23,67	494	437	423	2,62	3,43
anilina	0,145	17,70	21,21	21,07	565	471	475	3,51	3,37
clorofórmio	0,148	18,52	21,88	22,17	540	457	451	3,36	3,65
clorobenzeno	0,148	18,66	21,55	21,64	536	464	462	2,89	2,98
éter etílico	0,162	19,53	22,19	22,69	512	451	441	2,66	3,16
acetato de etila	0,200	19,23	21,65	21,83	520	462	458	2,42	2,60

Tabela 5.13 – Continuação na próxima página

Tabela 5.13 – Continuação da página anterior

Solvente	$\Delta F$	$\nu (10^{+3} \text{ cm}^{-1})$			$\lambda (\text{nm})$			$\Delta\nu (10^{+3} \text{ cm}^{-1})$	
		Exp.	Pople	DaMotta	Exp.	Pople	DaMotta	Pople	DaMotta
piridina	0,214	18,45	20,39	19,46	542	491	514	1,94	1,01
diclorometano	0,217	18,59	21,01	20,71	538	476	483	2,42	2,12
1,2-dicloroetano	0,221	18,62	21,87	22,17	537	457	451	3,25	3,55
nitrobenzeno	0,235	18,28	19,34	15,88	547	517	630	1,06	-2,40
butanol	0,264	18,25	20,22	18,93	548	495	528	1,97	0,68
etanolamina	0,267	17,95	19,45	15,53	557	514	644	1,50	-2,42
n-propanol	0,274	18,32	20,09	18,47	546	498	541	1,77	0,15
acetona	0,284	18,80	20,13	18,54	532	497	539	1,33	-0,26
etanol	0,288	18,18	19,96	17,93	550	501	558	1,78	-0,25
nitrometano	0,291	18,45	19,63	16,09	542	510	621	1,18	-2,36
acetonitrila	0,305	18,73	19,71	16,20	534	507	617	0,98	-2,53
metanol	0,308	18,12	19,81	16,81	552	505	595	1,69	-1,31
dimetilsulfóxido	0,263	18,21	19,28	nconv	549	519	nconv	1,07	Nconv

As Figuras 5.13-5.15 apresentam os espectros obtidos experimentalmente sobrepostos às transições calculadas com INDO/S + SCRF para as soluções de VN nos solventes n-hexano, etanol e acetonitrila. Os cálculos, efetuados com a teoria A+C para **III-a**, reproduzem de forma muito boa os espectros experimentais inclusive em n-hexano (exceto pela primeira banda) sendo que a concordância dos cálculos com os resultados experimentais deve ser analisada em todo o conjunto de transições calculadas [62, 70, 71]. Porém, a convolução das bandas experimentais entre si não permitiu uma melhor comparação com os valores calculados.

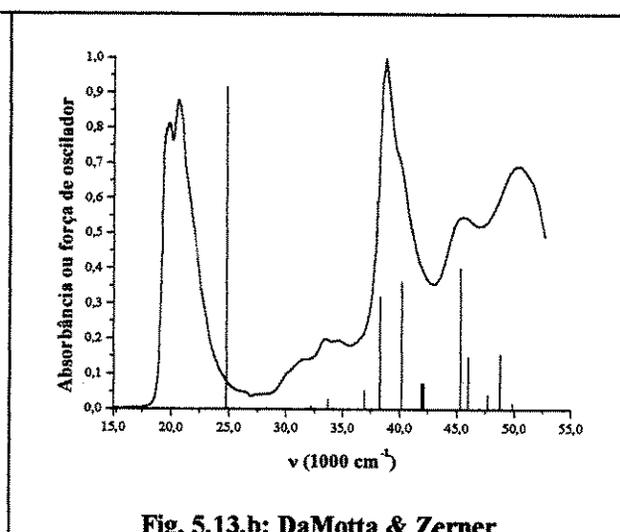
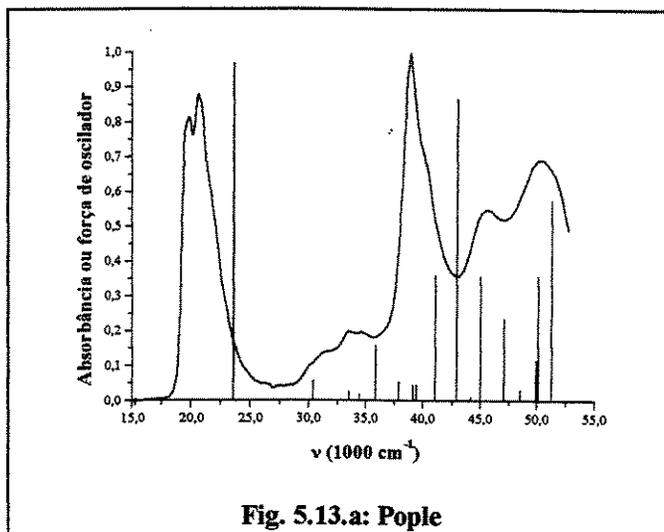


Figura 5.13: Espectro do VN em n-hexano comparado com o calculado com INDO/S + SCRF.

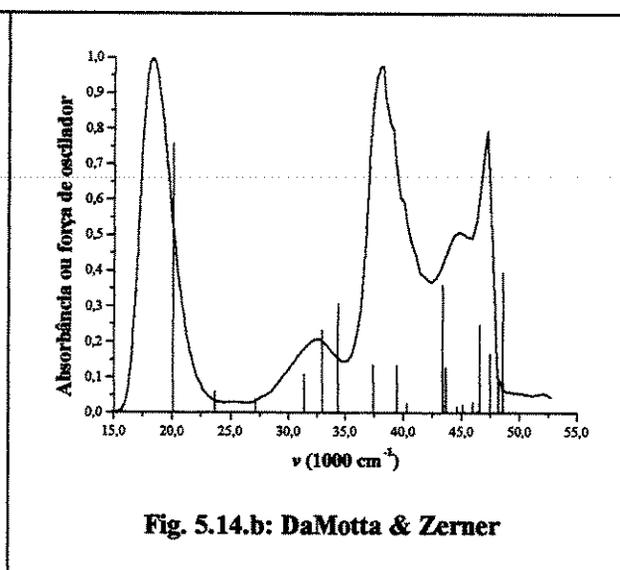
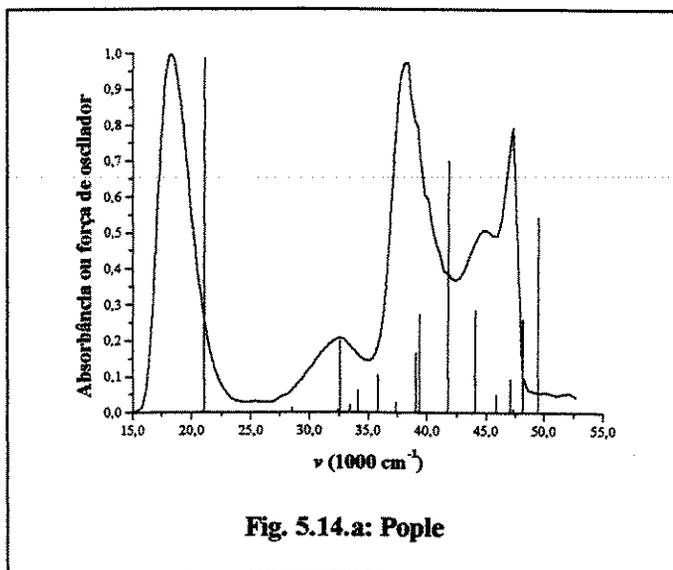


Figura 5.14: Espectro do VN (III-a) em etanol comparado com o calculado com INDO/S + SCRF.

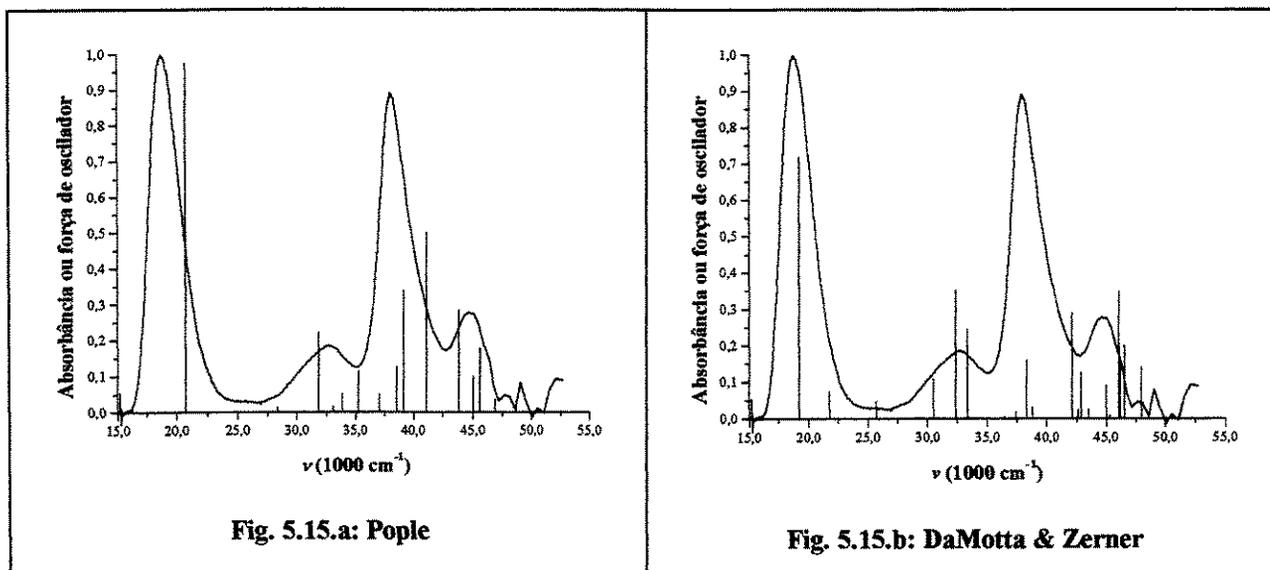


Figura 5.15: Espectro do VN (III-a) em acetonitrila comparado com o calculado com INDO/S + SCRF.

### 5.5.3 – Cálculos INDO/S + SCRF para as estruturas perpendiculares do VN

Os cálculos dos espectros para as estruturas perpendiculares do VN (III-c e III-d) também foram efetuados na presença de campo de reação (teoria A+C) com o objetivo de investigar a estabilização do estado TICT em meio polar. Os orbitais moleculares calculados com INDO/S estão apresentados na Tabela 5.14 e a análise destes mostra o mesmo comportamento já observado em vácuo (Tabela 5.7) ou seja, a presença do OM não-ligante em N(3) exclusivamente nas conformações perpendiculares. Os demais orbitais do tipo  $\pi$  - exceto pelos dois OM não-ligantes em O(14) e N(23) - correspondem aos mesmos existentes nas conformações sem rotação. Quando a polaridade do meio é aumentada ocorrem pequenas alterações na ordem energética de alguns destes OM sem maiores consequências quanto à ocorrência de TICT. Os cálculos com a parametrização de DaMotta e Zerner não foram apresentados pois não convergiram em solventes polares tal como já observado nos cálculos envolvendo a estrutura III-b (item 5.5.2).

Tabela 5.14: Caracterização dos OM para o vermelho do nilo calculados com INDO/S e campo de reação. As geometrias foram previamente otimizadas com AM1 no vácuo. Modelo de campo de reação: teorias A+C. Os orbitais calculados no vácuo foram apresentados na Tabela 5.7.

om	n-hexano		acetato de etila		etanol		acetonitrila	
	III-c	III-d	III-c	III-d	III-c	III-d	III-c	III-d
65	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
64	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
63	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
62	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
61	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
60	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	N(3)	$\pi$	N(3)
59	N(3)	N(3)	N(3)	N(3)	N(3)	N(3)	N(3)	$\pi$
58	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
57	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
56	O(14)	O(14)	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
55	$\pi$	$\pi$	O(14)	O(14)	O(14)	O(14)	O(14)	O(14)
54	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
53	N(22)	N(22)	N(22)	N(22)	N(22)	N(22)	N(22)	N(22)

As transições calculadas para as conformações perpendiculares **III-c** e **III-d** estão apresentadas para os solventes n-hexano (Tabelas 5.15 e 5.16), acetato de etila (Tab. 5.17 e 5.18), etanol (5.19 e 5.20) e acetonitrila (5.21 e 5.22). A Figura 5.16 apresenta gráficos destes valores calculados em função de  $\Delta F$  para **III-c** (Fig. 5.16.a) e **III-d** (Fig. 5.16.b). Pode-se observar que a posição energética do estado TICT diminui à medida em que a polaridade do solvente aumenta

chegando a ser o primeiro estado excitado da estrutura perpendicular trigonal quando em solventes polares. Para a estrutura piramidal, o estado TICT é menos estabilizado, tornando-se o segundo estado excitado em meio polar.

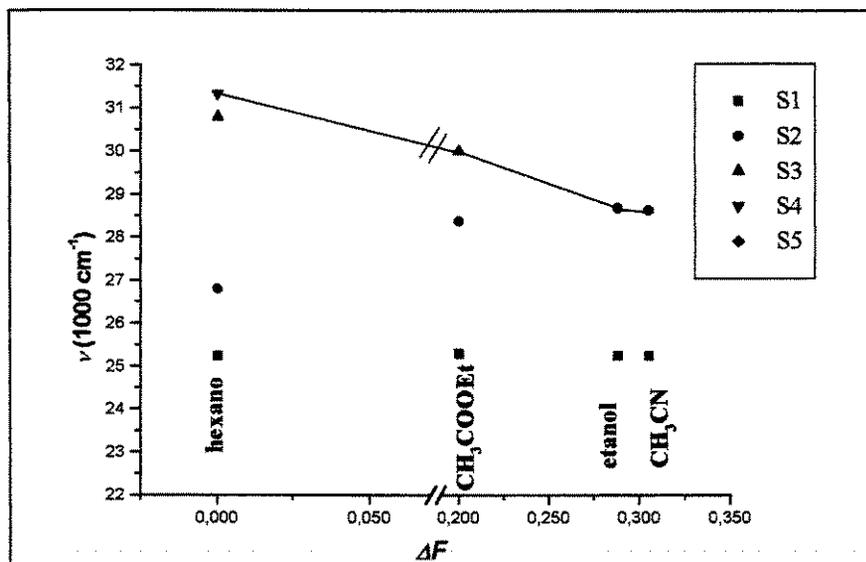


Fig. 5.16.a: estrutura III-c ("twisted" e piramidal)

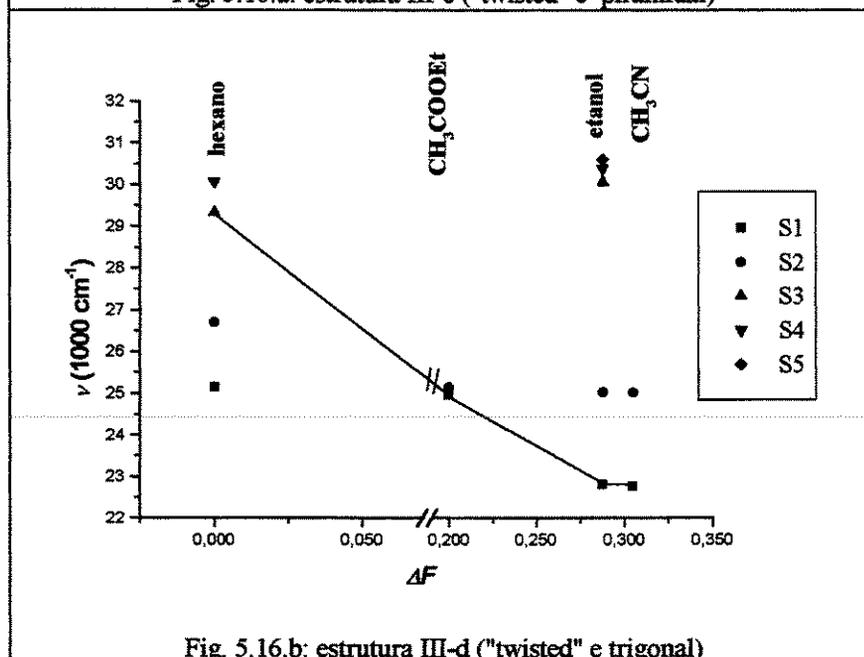


Fig. 5.16.b: estrutura III-d ("twisted" e trigonal)

Figura 5.16: Estabilização do estado TICT (linha contínua) em função de  $\Delta F$  para as estruturas perpendiculares piramidal (Fig. 5.16.a) e tetraédrica (Fig. 5.16.b).

Tabela 5.15: Cálculos INDO/S+SCRF para III-c parametrização de Pople, teoria A+C, solvente n-hexano

Estado	$\nu_{calc}$ (1000cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc}$ (nm)	$\Gamma_{calc}$	$\mu$ (D)	Caráter predomin.	Atribuição (vetor CI)
S <sub>0</sub>	-	-	-	4,10	est. fund.	estado fundamental
S <sub>1</sub>	25,25	396	0,787	8,56	$\pi \rightarrow \pi^*$	93% 60→61
S <sub>2</sub>	26,80	373	0,001	5,71	O(14) → $\pi^*$	76% 56→61 19% 56→62
S <sub>3</sub>	30,80	325	0,004	8,08	N(23) → $\pi^*$	87% 53→61
S <sub>4</sub>	31,33	319	0,002	21,61	TICT (39%)	22% 58→61 39% 59→61
S <sub>5</sub>	31,81	314	0,131	6,56	TICT (26%)	39% 58→61 26% 59→61

Tabela 5.16: Cálculos INDO/S+SCRF para III-d parametrização de Pople, teoria A+C, solvente n-hexano.

Estado	$\nu_{calc}$ (1000cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc}$ (nm)	$\Gamma_{calc}$	$\mu$ (D)	Caráter predomin.	Atribuição (vetor CI)
S <sub>0</sub>	-	-	-	5,09	estado fund.	estado fundamental
S <sub>1</sub>	25,14	398	0,780	9,19	$\pi \rightarrow \pi^*$	93% 60→61 $\pi\pi^*$
S <sub>2</sub>	26,70	375	0,001	4,65	O(14)→ $\pi^*$	73% 56→61 20% 56→62
S <sub>3</sub>	29,32	341	0,003	16,99	TICT (56%)	39% 59→61 17% 59→64 30% 53→61
S <sub>4</sub>	30,06	333	0,003	12,69	TICT (22%)	22% 59→61 58% 53→61

A equação de Mataga-Lippert estimou o valor de  $\Delta\mu_{(excitado-fundamental)}$  em torno de 7 D (Capítulo 4). Os cálculos INDO/S forneceram valores de  $\Delta\mu$  próximos ao experimental quando se considera o estado excitado não distorcido. Entretanto, quando se calculam as diferenças entre o estado TICT e o fundamental sem rotação, os valores são muito maiores, em torno de 20 D. Conseqüentemente, estes cálculos indicam que o estado emissor mais provável é o sem rotação, não sendo necessário considerar que a emissão provém do estado TICT.

Tabela 5.17: Cálculos INDO/S+SCRF para III-c parametrização Pople, teoria A+C, solvente acetato de etila.

Estado	$\nu_{calc.}$ (1000cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc.}$ (nm)	$\Gamma_{calc.}$	$\mu$ (D)	Caráter predomin.	Atribuição (vetor CI)
S <sub>0</sub>	-	-	-	5,74	estado fund.	estado fundamental
S <sub>1</sub>	25,30	395	0,871	10,06	$\pi \rightarrow \pi^*$	93% 60→61
S <sub>2</sub>	28,38	352	0,001	2,94	O(14)→ $\pi^*$	72% 55→61 19% 55→62
S <sub>3</sub>	30,01	333	0,001	22,83	TICT	60% 59→61 18% 59→64

Tabela 5.18: Cálculos INDO/S+SCRF para III-d parametrização Pople, teoria A+C, solvente acetato de etila.

Estado	$\nu_{calc.}$ (1000cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc.}$ (nm)	$\Gamma_{calc.}$	$\mu$ (D)	Caráter predomin.	Atribuição (vetor CI)
S <sub>0</sub>	-	-	-	6,91	estado fund.	estado fundamental
S <sub>1</sub>	24,96	401	0,002	23,41	TICT	63% 59→61 18% 59→64
S <sub>2</sub>	25,13	398	0,867	11,18	$\pi \rightarrow \pi^*$	93% 60→61

Tabela 5.19: Cálculos INDO/S+SCRF para III-c parametrização Pople, teoria A+C, solvente etanol.

Estado	$\nu_{calc.}$ (1000cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc.}$ (nm)	$\Gamma_{calc.}$	$\mu$ (D)	Caráter predomin.	Atribuição (vetor CI)
S <sub>0</sub>	-	-	-	6,87	estado fund.	estado fundamental
S <sub>1</sub>	25,25	396	0,917	11,13	$\pi \rightarrow \pi^*$	93% 60→61
S <sub>2</sub>	28,69	348	0,001	24,38	TICT	64% 59→61 11% 59→62 11% 59→64

Tabela 5.20: Cálculos INDO/S+SCRF para III-d parametrização Pople, teoria A+C, solvente etanol.

Estado	$\nu_{calc.}(1000cm^{-1})$	$\lambda_{calc.}(nm)$	$\Gamma_{calc.}$	$\mu(D)$	Caráter predomin.	Atribuição (vetor CI)
S <sub>0</sub>	-	-	-	8,15	estado fund.	estado fundamental
S <sub>1</sub>	22,80	439	0,005	26,28	TICT	42% 59→61 27% 60→61
S <sub>2</sub>	25,03	400	0,913	12,57	TICT	39% 59→61 54% 60→61
S <sub>3</sub>	30,06	333	0,001	5,31	O→π* N→π*	31% 53→61 47% 55→61
S <sub>4</sub>	30,39	329	0,002	7,09	O→π* N→π*	56% 53→61 24% 55→61
S <sub>5</sub>	30,50	328	0,061		π→π*	77% 58→61

Tabela 5.21: Cálculos INDO/S+SCRF para III-c parametrização Pople, teoria A+C, solvente acetonitrila.

Estado	$\nu_{calc.}(1000cm^{-1})$	$\lambda_{calc.}(nm)$	$\Gamma_{calc.}$	$\mu(D)$	Caráter predomin.	Atribuição (vetor CI)
S <sub>0</sub>	-	-	-	7,02	estado fund.	estado fundamental
S <sub>1</sub>	25,25	396	0,921	11,28	π→π*	93% 60→61
S <sub>2</sub>	28,63	349	0,001	24,74	TICT	65% 59→61 11% 59→62

Tabela 5.22: Cálculos INDO/S+SCRF para III-d parametrização Pople, teoria A+C, solvente acetonitrila.

Estado	$\nu_{calc.}(1000cm^{-1})$	$\lambda_{calc.}(nm)$	$\Gamma_{calc.}$	$\mu(D)$	Caráter predomin.	Atribuição (vetor CI)
S <sub>0</sub>	-	-	-	8,30	estado fund.	estado fundaaamental
S <sub>1</sub>	22,76	439	0,005	26,52	TICT (57%)	23% 59→61 47% 60→61 10% 60→64
S <sub>2</sub>	25,02	400	0,917	12,75	29% TICT	64% 59→61 29% 60→61

Consequentemente, a estabilização do estado TICT apresenta uma dependência

estrutural sendo que um doador trigonal resulta em um estado TICT mais polar e, portanto, mais estabilizado que um doador piramidal. A Figura 5.17 apresenta um diagrama dos estados eletrônicos calculados, mostrando a formação do estado TICT (trigonal) a partir da excitação do conformero **III-a**. Pode-se observar que esta inter-conversão é energeticamente desfavorável por cerca de  $4300\text{ cm}^{-1}$  por dois motivos: 1) a energia calculada para a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  é maior na conformação perpendicular (Tabela 5.22) e 2) a existência de barreira energética para a rotação do doador em direção à conformação perpendicular.

Portanto, os cálculos INDO/S + SCRF mostraram a existência de um estado TICT estabilizado por solventes. Entretanto, há uma barreira energética desfavorável para atingir este estado a partir do primeiro estado excitado não distorcido, não sendo possível afirmar se esta barreira poderia ser diminuída devido às limitações dos métodos de cálculos empregados. Tentativas de otimizar as geometrias dos estados excitados não foram bem sucedidas tanto com INDO/S como com cálculos *ab initio*. Os resultados apresentados foram portanto efetuados com estruturas otimizadas para o estado fundamental as quais estão sujeitas a modificações após a excitação eletrônica.

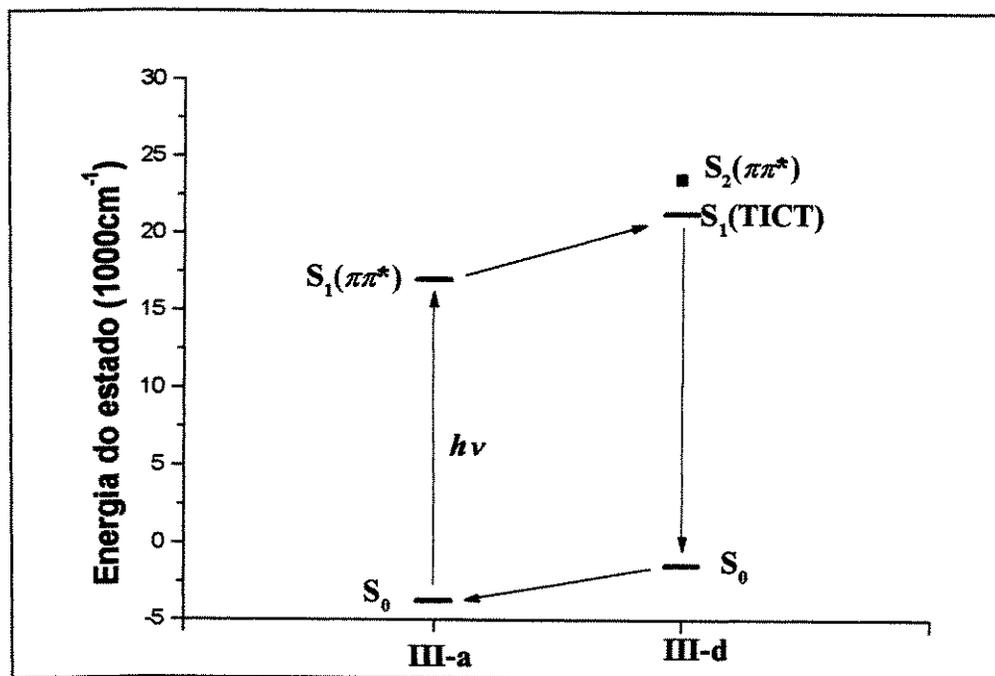


Figura 5.17: Diagrama de estados eletrônicos para VN calculados com INDO/S+SCRF para o solvente acetonitrila.

O valor zero de energia corresponderia à III-a calculada sem SCRF (vácuo).

#### 5.5.4 – Cálculos com super-moléculas VN+solvente

O modelo da super-molécula foi empregado em função do modelo anterior (SCRF) não levar em consideração as interações específicas soluto-solvente. Embora os deslocamentos espectrais obtidos experimentalmente não evidenciem efeitos de ligação hidrogênio, a presença de traços de água nos solventes resultou em deslocamentos nos espectros de fluorescência. Além disto, estas interações poderiam, eventualmente, explicar a diminuição de rendimento quântico observada em solventes próticos em um processo alternativo que não envolvesse a existência de TICT.

Os cálculos de espectros INDO/S+SCRF com as super-moléculas estão apresentados nas Tabelas 5.23 a 5.25 para os solventes etanol, metanol e benzeno. A numeração destas estruturas foi previamente definida no item 3 deste Capítulo. As estruturas estão relacionadas em ordem

crescente de  $\Delta v_{calc-exp}$  sendo que para o caso do etanol também estão apresentados os valores calculados sem campo de reação ou seja, a super-molécula no vácuo.

Tabela 5.23: Estruturas de SM (VN+etanol) calculadas com INDO/S+SCRF na parametrização de Pople e teoria de solvente A+C. Experimental: 18200  $cm^{-1}$ .

SM n°	Sítio(s) de ligação / n° de moléc. solvente	$\Delta v_{calc-exp}$ (1000 $cm^{-1}$ )	
		com SCRF	sem SCRF
III-a	nenhum	2,81	6,13
2	N(23) / 1	0,74	6,20
5	O(14) / 2	1,89	5,97
6	O(14) / 2 e N(23) / 1	2,65	6,08
3	O(14) / 1	4,07	6,05
1	O(10) / 1	5,11	6,00

Tabela 5.24: Estruturas de SM (VN+metanol) calculadas com INDO/S+SCRF na parametrização de Pople e teoria de solvente A+C. Experimental: 18120  $cm^{-1}$ .

SM	Sítio(s) de ligação / n° de moléc. solvente	$\Delta v_{calc-exp}$ (1000 $cm^{-1}$ )
		com SCRF
III-a	Nenhum	2,75
7	N(23) / 1	1,19
9	O(14) / 2 e N(23) / 1	2,06
8	O(14) / 2	3,14

Tabela 5.25: Estruturas de SM (VN+benzeno) calculadas com INDO/S+SCRF na parametrização de Pople e teoria de solvente A+C. Experimental: 19230 cm<sup>-1</sup>.

SM	n° de moléc. de solvente	$\Delta v_{calc-exp}$ (1000 cm <sup>-1</sup> ) com SCRF
III-a	Nenhuma	4,00
10	1	4,23
12	2	4,57
11	2	4,54
13	4	4,68

Os resultados nas Tabelas acima mostram que para as SM com os solventes etanol e metanol os valores de  $v_{calc}$  são na média, próximos àqueles calculados apenas com SCRF. Os resultados dependem da orientação das moléculas de solvente sendo que a interação com o nitrogênio aromático foi a que apresentou os valores mais próximos do experimental. A interação do solvente com a carbonila não apresentou resultados satisfatórios, chegando a ser piores que os obtidos apenas com SCRF na estrutura III-a. Desta maneira, a hipótese de que a ligação de hidrogênio favoreceria a transferência de carga na transição HOMO-LUMO não pôde ser confirmada. A super-molécula com três solventes preenchendo os principais sítios ativos resulta em  $\Delta v$  próximo ao obtido apenas com SCRF.

Conseqüentemente, não houve ganho na qualidade dos resultados com a inclusão de interações específicas. Algumas destas interações forneceram bons resultados, e embora existam inúmeras outras possíveis configurações soluto-solvente estas não foram levadas em consideração neste trabalho. Estas configurações poderiam talvez serem determinadas através de métodos de dinâmica molecular ou Monte Carlo.

As super-moléculas com benzeno ou outros solventes não polares forneceram resultados

ruins. Os resultados foram pouco dependentes do sistema de coordenadas utilizado durante as otimizações ou seja, otimização completa (coordenadas cartesianas) ou parcial (coordenadas internas seguindo as restrições de Schuster).

## **5.6 – Cálculos de transições eletrônicas para o VN com o método *ab initio***

### **5.6.1 – Cálculos no vácuo**

Os resultados das transições eletrônicas calculadas em nível *ab initio* para VN (CIS/RHF) estão apresentados na Figura 5.18 e tabulados nas Tabelas 5.26, 5.27 e 5.28 para, respectivamente, os confôrmeros III-e, III-g e III-h (de acordo com a definição previamente apresentada na Tabela 5.5).

A especificação dos conjuntos de bases utilizados em cálculos CIS está separada por uma barra dupla “x//y” em que “x” corresponde à base utilizada para a otimização da geometria e “y” à base para o cálculo CIS. Para a separação com apenas uma barra “z/w” tem-se que z corresponde ao método de cálculo para otimização e w para o cálculo posterior do espectro

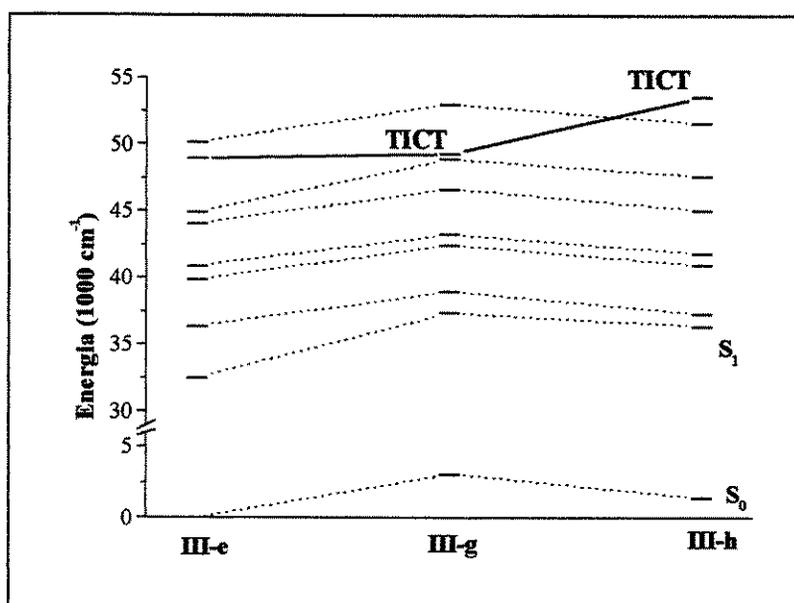


Figura 5.18: Energias dos estados CIS calculados com CEP-31g para as estruturas III-e, III-g e III-h.

Tabela 5.26: Transições calculadas para III-e do VN via *ab initio* (Bases: CEP-31g//CEP-31g, método: RHF/CIS).

Estado	$\nu_{calc}$ (1000cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc}$ (nm)	$\Gamma_{calc}$	Caráter predomin.	$\mu$ (Debye)	Carga doador
S <sub>0</sub>	-	-	-	est. fund.	8,23	0,351
S <sub>1</sub>	32,50	308	1,370	$\pi\pi^*$	12,95	0,422
S <sub>2</sub>	36,42	275	0,000	$\pi\pi^*$	3,45	0,333
S <sub>3</sub>	39,87	251	0,011	$\pi\pi^*$	10,88	0,351
S <sub>4</sub>	40,90	245	0,011	$\pi\pi^*$	7,65	0,358
S <sub>5</sub>	44,13	227	0,050	$\pi\pi^*$	6,44	0,346
S <sub>6</sub>	44,94	223	0,044	$\pi\pi^*$	7,97	0,406
S <sub>7</sub>	49,02	204	0,073	$\pi\pi^*$	10,32	0,421
S <sub>8</sub>	50,20	199	0,269	$\pi\pi^*$	13,53	0,422
S <sub>9</sub>	52,83	189	0,200	$\pi\pi^*$	9,22	0,374
S <sub>10</sub>	54,41	184	0,172	$\pi\pi^*$	11,51	0,380

Tabela 5.27: Transições III-g via *ab initio* (Bases: CEP-31g//CEP-31g, método: RHF/CIS).

Estado	$\nu_{calc}$ (1000cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc}$ (nm)	$\Gamma_{calc}$	Caráter predomin.	$\mu$ (Debye)	Carga doador
S <sub>0</sub>	-	-	-	est. fund.	6,13	0,21
S <sub>1</sub>	34,98	286	1,154	$\pi\pi^*$	7,92	0,23
S <sub>2</sub>	35,93	278	0,000	$n\pi^*$	1,31	0,20
S <sub>3</sub>	39,62	252	0,012	$n\pi^*$	9,06	0,22
S <sub>4</sub>	40,47	247	0,018	$\pi\pi^*$	5,84	0,21
S <sub>5</sub>	43,76	229	0,064	$\pi\pi^*$	5,32	0,20
S <sub>6</sub>	46,25	216	0,048	$\pi\pi^*$	8,33	0,23
S <sub>7</sub>	50,20	199	0,350	$\pi\pi^*$	18,82	0,69
S <sub>8</sub>	52,25	191	0,002	$n\pi^*$	6,28	0,22
S <sub>9</sub>	53,25	188	0,449	$\pi\pi^*$	8,62	0,24
S <sub>10</sub>	53,42	187	0,371	$\pi\pi^*$	6,03	0,22

Comparando as características das transições eletrônicas, observa-se que para as três estruturas a primeira transição é sempre a mais intensa, predominando-se a excitação HOMO-LUMO (60 → 61) com deslocamento de carga DN-AC tal como observado nos cálculos com INDO/S, justificando assim o efeito solvatocrômico. Na conformação perpendicular este efeito é menos acentuado.

Tabela 5.28: Transições calculadas para III-h. Bases: CEP-31g//CEP-31g, método: RHF/CIS.

Transição	$\nu_{calc}$ (1000cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc}$ (nm)	$f_{calc}$	Caráter predomin.	$\mu$ (Debye)	Carga doador
1 → 1	-	-	-	est. fund.	6,50	0,133
1 → 2	34,31	292	1,163	$\pi\pi^*$	8,04	0,158
1 → 3	35,89	279	0,000	$\pi\pi^*$	1,88	0,127
1 → 4	39,37	254	0,010	$\pi\pi^*$	9,45	0,148
1 → 5	40,19	249	0,013	$\pi\pi^*$	6,39	0,135
1 → 6	43,61	229	0,068	$\pi\pi^*$	6,05	0,122
1 → 7	45,83	218	0,058	$\pi\pi^*$	8,39	0,154
1 → 8	46,21	216	0,000	$\pi\pi^*$	6,52	0,145
1 → 9	49,98	200	0,362	$\pi\pi^*$	19,23	0,612
1 → 10	52,99	188	0,315	$\pi\pi^*$	8,25	0,151
1 → 11	53,33	188	0,412	$\pi\pi^*$	6,98	0,145

Nas conformações perpendiculares ocorrem as transições N(3)→ $\pi^*$  com transferência de carga do tipo TICT. No caso da estrutura trigonal o estado TICT corresponde ao 6<sup>o</sup> excitado (OM 58→61) enquanto que na piramidal ao 7<sup>o</sup> excitado (OM 57→61). A análise destes orbitais mostra que os ocupados estão essencialmente localizados no doador enquanto que o LUMO está no acceptor, resultando em uma transição com grande aumento no momento de dipolo tal como observado com INDO/S. Como esta é observada apenas na conformação perpendicular tem-se as características desejadas para formação de um estado TICT.

As variações nos valores de carga de Mulliken e momento de dipolo para os demais estados excitados são pequenas e semelhantes às observadas com INDO/S. As cargas também foram calculadas pelo método CHelpG [92], sendo que os resultados estão de acordo com os

obtidos pelo método de Mulliken quanto à formação do estado TICT, seguindo a mesma tendência de variação.

De forma geral os cálculos em vácuo com o método *ab initio* levaram às mesmas conclusões obtidas com métodos semi-empíricos quando o conjunto de bases é pequeno e o nível de cálculo restrito a CIS/RHF. Já os cálculos semi-empíricos com resultados melhores inclusive no vácuo, requerem menor custo computacional. Obviamente o método INDO/S forneceu melhores resultados por ter sido parametrizado para prever medidas espectroscópicas. Mesmo assim, tanto os cálculos *ab initio* como semi-empíricos requerem a inclusão de efeitos de solvente para justificar os grandes deslocamentos espectrais.

As Tabelas 5.29 e 5.30 apresentam resultados calculados com bases maiores. Os valores das transições obtidos com a base 6-31G para a estrutura **III-e** são semelhantes aos obtidos com CEP-31G ( $\pm 1$  nm). Assim, o emprego de pseudo-potencial mostrou uma ótima relação custo-benefício em substituição à 6-31G. O valor calculado porém, distancia-se mais do experimental que os valores calculados com INDO/S.

Os cálculos com CEP-31G\* resultaram em diferenças nos valores de energia para as transições 2, 3 e 4 quando comparados com CEP-31G e 6-31G. Tais diferenças ocorrem devido ao maior número de funções de base difusas em CEP-31G\*, permitindo maior delocalização dos OM.

Tabela 5.29: Transições calculadas via *ab initio* (CIS) para a estrutura III-e do VN com 6-31g//cep-31g, RHF/CIS.

Transição	$\nu_{calc}$ (1000cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc}$ (nm)	$\Gamma_{calc}$	Caráter predomin.
1 → 1	-	-	-	estado fund.
1 → 2	32,62	307	1,364	$\pi\pi^*$
1 → 3	36,25	276	0,000	$\pi\pi^*$
1 → 4	39,79	251	0,010	$\pi\pi^*$
1 → 5	40,98	244	0,012	$\pi\pi^*$

Tabela 5.30: Transições calculadas via *ab initio* (CIS) da estrutura III-e do VN. Bases: CEP-31G\*\*/CEP-31g\*,

Método: RHF/CIS

Transição	$\nu_{calc}$ (1000cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{calc}$ (nm)	$\Gamma_{calc}$	Caráter predomin.
1 → 1	-	-	-	estado fund.
1 → 2	32,71	306	1,273	$\pi\pi^*$
1 → 3	39,65	252	0,001	$\pi\pi^*$
1 → 4	40,60	246	0,022	$\pi\pi^*$

Cálculos *ab initio* foram efetuados para o estado fundamental levando em consideração a presença de solvente pelo método SCI-PCM. O valor fornecido para a constante dielétrica foi de 78,54, correspondente ao do meio aquoso. Os resultados obtidos mostram que a diferença de energia entre as conformações III-e e III-g aumenta de 0,384 eV (37 kJ/mol) para 0,437 eV (42 kJ/mol) na presença do dielétrico. A forma sem rotação, sendo mais polar que a perpendicular, é mais estabilizada pelo solvente. Assim, a estrutura III-e é estabilizada em 0,402 eV (39 kJ/mol) enquanto que III-g esta estabilização é de 0,349 eV (34 kJ/mol). Diferentemente dos métodos

semi-empíricos, a rotação livre não é sugerida por métodos *ab initio*. O método SCI-PCM apenas efetua cálculos para o estado fundamental.

A soma de um termo de solvatação (equação 3.3 de Onsager [88]) às energias dos estados eletrônicos calculados com CIS resultou nos valores apresentados na Figura 5.19 para alguns estados de interesse. A magnitude da solvatação está representada por setas verticais considerando-se a estabilização proporcionada por um meio cuja constante dielétrica seja a do etanol. Sendo o estado TICT altamente polar, este foi muito estabilizado neste meio, adquirindo energias muito próximas às do primeiro excitado. As diferenças entre  $S_1$  não ditorcido e o estado TICT também diminuem; porém, ainda são relativamente grandes tal como previamente calculado com INDO/S + SCRF.

Como o efeito do solvente não foi incluído no Hamiltoniano do sistema, seus resultados devem ser considerados apenas como uma estimativa sendo que pequenas perturbações no sistema poderiam modificar a sequência de energia dos OM e, conseqüentemente, das transições eletrônicas.

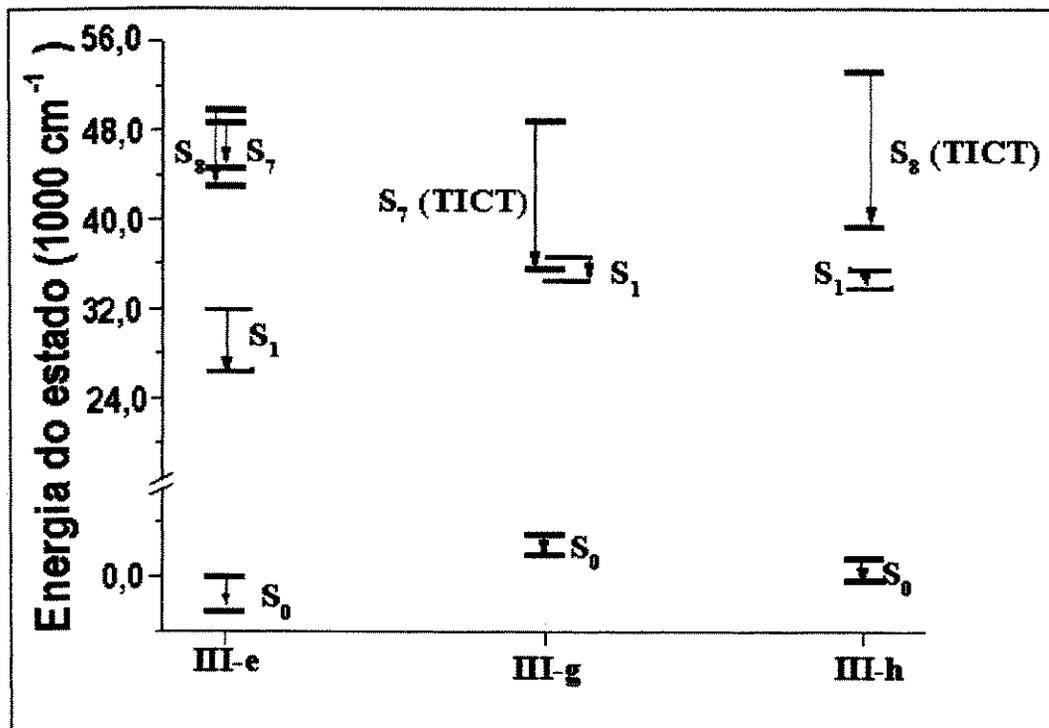


Figura 5.19: Efeito estabilização por solvente para estados eletrônicos do VN, calculado pela equação de Onsager (Eq. 3.3) e somados aos valores de energia calculados no vácuo com método ab initio ou seja: RHF/CIS+termo de solvatação. Bases: CEP-31G//CEP-31G. A magnitude da estabilização está representada por setas verticais.

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

A explicação do efeito solvatocrômico do VN foi atribuída à efeitos dielétricos contínuos sendo que interações específicas (como por exemplo as ligação de hidrogênio) não contribuem adicionalmente para os deslocamentos espectrais de absorção ou emissão. Esta conclusão foi baseada nos gráficos de  $\nu_{\text{máx}}$  versus  $\Delta F$  [ou versus  $f(D)$ ] obtidos para os espectros de absorção e emissão de soluções de VN em solventes secos. Os resultados obtidos com cálculos quimiométricos e de mecânica quântica com INDO/S+SCRF estão de acordo com as observações experimentais.

Os resultados também mostraram que não é necessário considerar que o estado emissor tem caráter TICT, haja visto que os valores de momento de dipolo calculados tanto experimentalmente como com INDO/S sugerem que este estado não sofre rotação. Os gráficos de  $\nu_{\text{máx}}$  versus  $\Delta F$  assim como os resultados de termocromismo apontam para esta mesma conclusão.

A existência do estado TICT, porém, foi detectada tanto com cálculos *ab initio* (CIS/RHF) como semi-empíricos. A energia calculada para este estado foi muito alta quando os cálculos foram efetuados no vácuo. A inclusão de efeitos de solvente através do método SCRF estabilizou o estado TICT a ponto de este se tornar o primeiro estado excitado desde que a configuração do doador seja trigonal ( $sp^2$ ). Entretanto, persiste uma diferença energética desfavorável pois o estado excitado sem rotação ainda é mais estável que o estado TICT. Não foi possível concluir se esta diferença seria revertida com a utilização de uma geometria otimizada no estado excitado.

Futuramente, com o intuito de esclarecer estas questões poderiam ser efetuados os seguintes trabalhos:

- medidas de rendimento quântico de estados tripletes e formação de exciplexos;
- síntese de derivados do VN com o doador restringindo a liberdade rotacional, para posterior estudo espectroscópico comparativo;
- cálculos *ab initio* em níveis elevados dependendo de recursos computacionais adequados;
- estudo de derivados de benzofenoxazonas em geral.

Este trabalho resultou na publicação [45], do artigo: “Theoretical studies of Nile Red by *ab initio* and semiempirical methods”, L. C. Dias Jr., R. Custódio e F. B. T. Pessine, *Chem. Phys. Lett.* **302** 505-510 (1999).

## CAPÍTULO 7 –REFERÊNCIAS

- [01] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Priggeand e I. Seibold-Blankensteis, *Angew. Chem.* **73** 695 (1961).
- [02] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17** 484 (1949).
- [03] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley e W. Baumann, *Nouv. J. Chim.* **3** 443 (1979).
- [04] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann e Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **19** 315 (1973).
- [05] K. Rotkiewicz, Z. R. Grabowski, A. Krowczynsky e W. Künle, *J. Lumin.* **12** 877 (1976).
- [06] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz e A. Siemiarczuk, *J. Lumin.* **18** 420 (1979).
- [07] W. Rettig e E. Lippert, *J. Mol. Struct.* **61** 17 (1980).
- [08] E. Lippert, W. Rettig, V. Bonacic-Koutecký, F. Heisel e J. A. Miehé, *Adv. Chem. Phys.* **68** 1 (1987).
- [09] M. van der Auweraer, Z. R. Grabowski e W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **95** 2083 (1991).
- [10] W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** 971 (1986).
- [11] W. Rettig, in: *Topics in Current Chemistry*, Editor: H. Yersin, Springer, Berlin, vol. 169, p. 253 (1994).
- [12] Z. R. Grabowski, *Pure & Appl. Chem.* **65** 1751 (1993).
- [13] Z. R. Grabowski e J. Dobkowski, *Pure & Appl. Chem.* **55** 245 (1983).
- [14] M. Zander e W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.* **110** 602 (1984).
- [15] R. J. Visser, P. C. M. Weisenborn e C. A. G. O. Varma, *Chem. Phys. Lett.* **38** 104 (1984).
- [16] O. S. Khalil, *Chem. Phys. Lett.* **35** 172 (1975).
- [17] C. Cazeau-Dubroca, S. Ait Lyazid, G. Nouchi, A. Peirigua e P. Cazeau, *Nouv. J. Chim.* **10** 337 (1986).
- [18] W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinhos, W. Kühnle e K. A.

- Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **96** 10809 (1992).
- [19] V. Bonacic-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** 170 (1987).
- [20] N. J. Turro, J. Mc Vey, V. Ramamurthy e P. Lechtken, *Angew. Chem.* **91** 597 (1979).
- [21] W. Rettig e V. Bonacic-Koutecký, *Chem. Phys. Lett.* **62** 115 (1979).
- [22] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, B. O. Roos e R. Lindh, *J. Am. Chem. Soc.* **117** 3189 (1995).
- [23] G. D. Scholes, D. Phillips e I. R. Gould, *Chem. Phys. Lett.* **266** 521 (1997).
- [24] T. Soujanya, G. Saroja e A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.* **236** 503 (1995)
- [25] C. Reichardt, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2ª revisão, VCH, Weinheim, 1990, Capítulo 6.
- [26] N. S. Bayliss e E. G. McRae, *J. Phys. Chem.* **58** 1002 (1954).
- [27] J. E. Brady e P. W. Carr, *J. Phys. Chem.* **89** 5759 (1985).
- [28] N. S. Bayliss e L. Hulme, *Aust J. Chem.* **6** 257 (1953).
- [29] O. E. Weigang e D. D. Wild, *J. Chem. Phys.* **37** 1180 (1962).
- [30] N. Sarkar, K. Das, D. N. Nath e K. Bhattacharyya, *Langmuir* **10** 326 (1994).
- [31] K. Dutta, K. Kamada e K. Ohta, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **93** 57 (1996).
- [32] K. Dutta, K. Kamada e K. Ohta, *Chem. Phys. Lett.* **258** 369 (1996).
- [33] P. Greenspan, E. P. Mayer e S. D. Fowler, *J. Cell. Biol.* **100** 965 (1985).
- [34] D. L. Sackett, J. R. Knutson e J. Wolff, *J. Biol. Chem.* **265** 14899 (1990).
- [35] J. F. Deye, T. A. Berger e A. G. Anderson, *Anal. Chem.* **62** 615 (1990).
- [36] P. Jolinat, R. Clergereaux, J. Farenc e P. Destruel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 1257 (1998).
- [37] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu e J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.* **72** 519 (1998)
- [38] M. Uusi-Pentillä, R. J. Richards, B. A. Tongerson e K. A. Berglund, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** 510 (1997).

- [39] C. M. Golini, B. W. Williams e J. B. Foresman, *J. Fluoresc.* **8** 395 (1998).
- [40] N. Ghoneim, *Spectrochim. Acta Part A* **56** 1003 (2000).
- [41] J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley Interscience, London, Cap. 4 (1970).
- [42] C. Reichardt, *Chem. Soc. Rev.* **21** 147 (1992).
- [43] P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **50** 293 (1990).
- [44] P. Suppan, *J. Chem. Soc (A):Inorg. Phys. Theor.* **12** 3125 (1968).
- [45] L. C. Dias Jr., R. Custódio e F. B. T. Pessine, *Chem. Phys. Lett.* **302** 505 (1999).
- [46] J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **91** 324 (1907).
- [47] D. D. Perrin e W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3a. ed., Pergamon Press, Oxford, p. 308 (1988).
- [48] D. F. Eaton, *Pure & Appl. Chem.* **60** 1107 (1988).
- [49] C. A. Parker e W. T. Rees, *Analyst* **85** 587 (1960).
- [50] J. N. Demas e G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **75** 991 (1971).
- [51] R. F. Kubin e A. N. Fletcher, *J. Lumin.* **27** 455 (1982).
- [52] D. W. Marquadt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11** 431 (1963).
- [53] W. Klyne e V. Prelog, *Experientia* **16** 521 (1960).
- [54] Hyperchem 4.0, HyperCube Inc., 1115 NW 4<sup>th</sup> Street, Gainesville, FL 32601 (1994).
- [55] J. Del Bene e H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **48** 1807 (1968).
- [56] J. Del Bene e H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **49** 1221 (1968).
- [57] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy e J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** 3902 (1985).
- [58] M. J. S. Dewar e E. G. Zoebisch, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **180** 1 (1988).
- [59] A. A. Voityuk, *J. Struct. Chem.* **29** 120 (1988).

- [60] J. J. P. Stewart, pacote MOPAC, versão 6.0, Frank J. Seiler Res. Lab., Academia da Força Aérea/E.U.A., Colorado Springs, (1990).
- [61] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez e J. A. Pople, Gaussian 94, Revisão D.2, Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1995).
- [62] J. A. Pople, D. Beveridge e P. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47** 2026 (1967).
- [63] W. J. Stevens, H. Basch e M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **81** 6026 (1984).
- [64] J. E. Ridley e M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **32** 111 (1973).
- [65] M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner e U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **102** 589 (1980).
- [66] J. D. Head e M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* **131** 359 (1986).
- [67] W. D. Edwards e M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **72** 347 (1987).
- [68] N. Mataga e K. Nishimoto, *Zeit. Physik. Chem. (Frankfurt)* **12** 335 (1957).
- [69] N. Mataga e K. Nishimoto, *Zeit. Physik. Chem. (Frankfurt)* **13** 140 (1957).
- [70] J. D. Da Motta Neto e M. C. Zerner, *Int. J. of Quantum Chem.* **81** 187 (2001).
- [71] J. D. Da Motta Neto, PhD Dissertation, University of Florida, Gainesville (1997).
- [72] L. Åsbrink, C. Fridh e E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* **52** 63 (1977).
- [73] L. Åsbrink, C. Fridh e E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* **52** 72 (1977).
- [74] L. Åsbrink, C. Fridh e E. Lindholm, *QCPE - Quantum Chemistry Program Exchange* **12** 292 (1980).

- [75] O. Tapia e O. Goscinski, *Mol. Phys.* **29** 1653 (1975).
- [76] S. Miertuš, E. Scrocco e J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55** 117 (1981).
- [77] M. M. Karelson, T. Tamm, A. R. Katritzky, S. J. Cato e M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* **37** 1 (1990).
- [78] M.M. Karelson e M.C. Zerner, *J. Phys. Chem.* **96** 6949 (1992).
- [79] V. Barone, M. Cossi e J. Tomasi, *J. Comp. Chem.* **19** 404 (1998).
- [80] J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian e M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **100** 16098 (1996).
- [81] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2** 351 (1934).
- [82] D. L. Beveridge e G. W. Schnuelle, *J. Phys. Chem.* **78** 2064 (1974).
- [83] P. Claverie, J. P. Daudey, J. Langlet, B. Pullman, D. Piazzolla e M. J. Huron, *J. Phys. Chem.* **82** 405 (1978).
- [84] L. C. G. Freitas, R. L. Longo e A. M. Simas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** 189 (1992).
- [85] A. Pullman e B. Pullman, *Quart. Rev. Biophys.* **7** 505 (1975).
- [86] P. Schuster, G. Zundel e C. Sandorfy (Eds.), *The Hydrogen Bond - Recent Developments in Theory and Experiments*, vol. I - III, North Holland, Amsterdam (1976).
- [87] M. S. Gordon e J. H. Hensen, *Acc. Chem. Res.* **29** 536 (1996).
- [88] V. Špirko, O. Engkvist, P. Soldán, H. L. Selzle, E. W. Schlag e P. Hobza, *J. Chem. Phys.* **111** 572 (1999).
- [89] V. Stučka, V. Šimánek e Z. Stránský, *Spectrochim. Acta* **23A** 2175 (1967).
- [90] P. Suppan, *J. Lumin.* **33** 29 (1985).
- [91] J. Catalán, C. Díaz, V. López, P. Pérez e R. M. Claramunt, *J. Phys. Chem.* **100** 18392 (1996).
- [92] C. M. Breneman e K. B. Wiberg, *J. Comp. Chem.* **11** 361 (1990).