



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DERIVADOS NÃO-SIMÉTRICOS DE 2,1,3-
BENZOTIAZOLAS DE CONJUGAÇÕES
 π -ESTENDIDAS: DFT COMO GUIA DE SÍNTESE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

THIAGO OLIVEIRA LOPES

BRASÍLIA – DF

2014



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DERIVADOS NÃO-SIMÉTRICOS DE 2,1,3-BENZOTIAZOLAS DE
CONJUGAÇÕES π -ESTENDIDAS: DFT COMO GUIA DE SÍNTESE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial da obtenção do título de mestre.

Autor: **Thiago Oliveira Lopes**

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto

BRASÍLIA – DF

Março de 2014

Dedico esse trabalho a meu pai e minha mãe, Francisco Eduardo Lopes da Silveira e Cleuza Aparecida de Oliveira, que tanto batalharam para que eu obtivesse essa conquista. Dedico também a minha madrinha, Maria das Graças Lopes, que me educou e me ensinou durante vários anos de minha infância. Por último, porém não menos importante, eu dedico esse trabalho a minha noiva, Grazielle Silva Pereira, por seu apoio incondicional durante esses anos em que estamos juntos.

“You have enemies? Good.

That means you've stood up for something, sometime in your life.”

Winston Churchill

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu orientador, Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira e ao meu coorientador Prof. Dr. Brenno A. da Silveira Neto, pelo incentivo, apoio e auxílio às atividades e discussões sobre o andamento e normatização deste e de outros trabalhos. Agradeço aos professores Dr. Alexandre A. M. Lapis e Dr. Demétrio Antônio da S. Filho pela colaboração muito bem vinda na pesquisa. Agradeço ao professor Leonardo G. Paterno pelo excelente trabalho de orientação na tutoria de Termodinâmica Química.

Agradeço a toda minha família, especialmente aos meus pais, Francisco E. Lopes da Silveira e Cleuza A. de Oliveira, pelo esforço e dedicação em criar um filho chato, caro e exigente (particularmente me acho bem legal, mas muitas pessoas insistem em me taxar como chato); meus irmãos Lucas M. Lopes e Iracema. J. Lopes, por dividirem o crescimento e aprendizado da vida comigo; à minha querida madrinha Maria das Graças Lopes, sempre disposta a me ouvir e me ajudar nos problemas pessoais, educacionais e financeiros; à minha noiva Grazielle S. Pereira, por todos esses calorosos cinco anos de paciência, companheirismo e amor incondicional; aos meus sogros Luiz G. Pereira e Maria José da S. Pereira, que me acolheram como parte da família; minha cunhada Eliane S. Pereira e meu concunhado Robson M. Silva, pelas companhias nos cinemas, em restaurantes, pela “encheção de saco”, entre outras coisas.

Agradeço aos amigos e colegas do Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos: Prof. Dr. Kleber C. Mundim e Prof. Dr. Fernando M. C. Vieira, pelas calorosas e divertidas discussões sobre a química e física moderna, Game of Thrones, “Breaking Bad”, “Quem é melhor, IOS, Windows Phone ou Android?”; ao valoroso amigo Dr. Daví Alessandro C. Ferreira pelas aulas, quase diárias, de mecanismos de reações orgânicas, além de estar sempre disposto a esclarecer quaisquer dúvidas; aos novos grandes amigos Ms. Sara F. de A. Morais, Ms. Daniel Scalabrini Machado e Ítalo Pimentel, deixando sempre o dia mais divertido, seja falando de linguagem de programação, química, física “Quem é melhor XBOX, PlayStation ou Steam”, “iPad X Surface” e outras divertidas discussões; agradeço aos demais colegas de laboratório Dr. Valter Henrique C. Silva, Késsia T. Rodrigues e Francisco das Chagas Silva, por fazerem parte dessa importante etapa de minha vida.

E por fim agradeço ao Instituto de Química da Universidade de Brasília e toda a equipe de professores que contribuíram para a minha formação acadêmica.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNICOS

6-311+G (2d, p) – Conjunto de funções de base com 6 funções gaussianas primitivas para tratar o *core* eletrônico, 3 gaussianas para tratar a valência interna, 1 gaussiana para tratar a valência intermediária, 1 gaussiana para tratar a valência externa, além da adição de 2 funções de polarização *d* e uma função de polarização *p*, além da função difusa “+”.

6-311G (d, p) – Conjunto de funções de base com 6 funções gaussianas primitivas para tratar o *core* eletrônico, 3 gaussianas para tratar a valência interna, 1 gaussiana para tratar a valência intermediária, 1 gaussiana para tratar a valência externa, além da adição de funções de polarização *d* e *p*.

B3LYP – Funcional híbrido de Correlação e Troca da DFT, “*Becke, three-parameter Lee-Young-Parr*”.

BTD – 2,1,3-benzotriazolona.

CI – Método de Interação de Configurações, “*Configuration Interaction*”.

HF – Método Hartree-Fock.

HOMO – Orbital Molecular Ocupado de mais Alta Energia, “*Highest Occupied Molecular Orbital*”.

ICT – Transferência Interna de Carga, “*Internal Charge Transfer*”.

LED – Diodo de Emissão de Luz “*Light Emitting-Diode*”

LUMO – Orbital Molecular Desocupado de mais Baixa Energia, “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”.

MS – Multiplicidade de *Spin*.

MP2 – Método Møller-Plesset com correção em segunda ordem.

OLED – Diodo Orgânico de Emissão de Luz “*Organic Light Emitting-Diode*”.

PBE1PBE - Funcional híbrido de Correlação e Troca da DFT, “*Hybrid Functional of Perdew, Burke and Erzerhof by Adamo*”.

RHF – Método Hartree-Fock Restrito “*Restricted Hartree-Fock*”.

ROHF – Método Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta, “*Restricted open-shell Hartree-Fock*”.

RMS – Valor Quadrático Médio, “*Root Mean Square*”.

S₀ – Estado Singleto Fundamental.

S₁ – Estado Singleto de Primeira Excitação.

TD – Dependente do Tempo, “*Time-Dependent*”

TPA – Absorção Simultânea de Dois Fótons durante a Excitação Eletrônica, “*Two-photon absorption*”.

UHF - Método Hartree-Fock Irrestrito “*Unrestricted Hartree-Fock*”.

UV – Radiação Ultravioleta, “*Ultra-Violet*”.

UV – Vis – Faixa de Radiação que abrange o Ultravioleta próximo e o visível.

RESUMO

Neste trabalho, desenvolvemos uma série de estudo teóricos de derivados não-simétricos de 4,7- π -estendidos do núcleo 2,1,3-benzotiadiazola. Estes compostos tiveram suas propriedades eletrônicas e geométricas avaliadas por meio de cálculos DFT. Os dados, obtidos por cálculos teóricos, dos derivados do núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD) permitiram a concepção e síntese de uma estrutura final, contendo um grupo aromático fluorado, de um lado do anel BTD e um grupo espaçador $C\equiv C$ ligando um grupo aromático e uma cadeia longa (C_8) do mesmo lado do grupo espaçador. Com esta arquitetura molecular específica é esperado que essa estrutura final apresente um comportamento de cristal líquido. A nova estrutura projetada foi, então, sintetizada com um bom rendimento usando reações de acoplamento cruzados (reações de Suzuki e Sonogashira).

ABSTRACT

In this work, we developed a series of rationally designed, non-symmetrical 4,7- π -extended-2,1,3-benzothiadiazole derivatives. These compounds had their electronic and geometrical properties evaluated by means of DFT calculations. The data obtained from the calculated 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) intermediates allowed the design and synthesis of a final structure bearing a fluorine-containing aromatic group on one side of the BTD ring and a C \equiv C spacer linking a long chain-containing (C₈) aromatic group on the other side. This specific molecular architecture is expected to display liquid crystalline behaviour. The new designed structure was therefore synthesized in good overall yield using cross-coupling reactions (Suzuki and Sonogashira reactions).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD)	3
Figura 3.1. Geometrias otimizadas em (TD-) B3LYP/ 6-311G (d, p) de todas as estruturas planejadas. Note que todas as estruturas tem um <i>para</i> -halogênio-fenil (florídrico para a BTD-F e BTD-10r, clorídrico para a BTD-Cl e bromídrico para a BTD-Br) em um lado do anel de 2,1,3-benzotiadiazola.	22
Figura 3.2. Superposição (<i>overlay</i>) das estruturas otimizadas em S_0 (posterior) e S_1 (anterior).	23
Figura 3.3. Mapa dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, obtidos a um nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p).	25
Figura 3.4. Diferença de densidades eletrônicas nos estados S_0 e S_1 da estrutura BTD-Br calculadas usando o nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p) . Amarelo representa o estado antes da ICT, e azul representa o estado depois da ICT. .	26
Figura 3.5. Diferença de densidades eletrônicas nos estados S_0 e S_1 da estrutura BTD-Cl calculadas usando o nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p) . Amarelo representa o estado antes da ICT, e azul representa o estado depois da ICT. .	26
Figura 3.6. Diferença de densidades eletrônicas nos estados S_0 e S_1 da estrutura BTD-F calculadas usando o nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p) . Amarelo representa o estado antes da ICT, e azul representa o estado depois da ICT. .	26
Figura 3.7. Diferença de densidades eletrônicas nos estados S_0 e S_1 da estrutura BTD-10r calculadas usando o nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p) . Amarelo representa o estado antes da ICT, e azul representa o estado depois da ICT.	26
Figura 3.8. Absorções e emissões vibrônicas entre os estados fundamentais e primeiro excitado obtidos no nível de cálculo TD-PBE1PBE/6-311+G (2d, p) // B3LYP/6-311G (d, p). Resultados para os quatros derivados de BTD.	28
Figura 3-9. Espectro de absorção UV-Vis obtido no nível de cálculo TD-PBE1PBE/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-311G (d, p), para os quatros derivados de BTD.	29

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 2.1. Posição da fluorescência e da fosforescência no quadro de interação da luz com a matéria. (Adaptado da ref. 3)	7
Esquema 2.2. Diagrama de Perrin-Jablonski para excitação e relaxamento de momentos de spin. (Adaptado da ref. 46)	9
Esquema 2.3. Esquema do primeiro experimento de detecção do deslocamento de Stokes. (Adaptado da ref. 47).....	10
Esquema 2.4. Representação esquemática de um deslocamento de Stokes em um espectro de fluorescência. (Adaptado da ref. 48)	11
Esquema 2.5. Energia dos orbitais moleculares no formaldeído e as possíveis transições eletrônicas, em fase gás e baixas pressões (Adptado da ref. 3).....	13
Esquema 2.6. Representação Esquemática do tratamento dado para a configuração eletrônica dos três métodos RHF, UHF, ROHF.	18
Esquema 3.1. Esquema representativo das moléculas estudadas.	21
Esquema 3.2. Diagrama de energias dos orbitais, obtidos a um nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p).....	25
Esquema 3.3. Reação de acoplamento-cruzado de Suzuki para alcançar derivados BTD não-simétricos. Com a relação entre BTD-1 (1; 4,7-bibromo-2,1,3-benzotiadiazola) e ácido borônico 1:1.	30
Esquema 3.4. Esquema de síntese do derivado BTD-10r.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Resumo de estágios históricos da fotoluminescência. (Adaptado da ref. 3). 2	2
Tabela 2.1. Classificação dos diferentes tipos de luminescência. (Adaptado da ref. 3).. 7	7
Tabela 3.1. Valores calculados de HOMO e LUMO, <i>Band gaps</i> , momentos de dipolo, absorção máxima ($S_0 \rightarrow S_1$), emissão máxima ($S_1 \rightarrow S_0$) e deslocamento de Stokes dos quatro derivados de BTB..... 27	27
Tabela A.1. Coordenadas cartesianas da BTB-Br no estado fundamental..... 38	38
Tabela A.2. Coordenadas cartesianas da BTB-Br no primeiro estado excitado. 38	38
Tabela A.3. Coordenadas cartesianas da BTB-F no estado fundamental..... 39	39
Tabela A.4. Coordenadas cartesianas da BTB-F no primeiro estado excitado. 40	40
Tabela A.5. Coordenadas cartesianas da BTB-Cl no estado fundamental. 41	41
Tabela A.6. Coordenadas cartesianas da BTB-Cl no primeiro estado excitado..... 41	41
Tabela A.7. Coordenadas cartesianas da BTB-10r no estado fundamental. 42	42
Tabela A.8. Coordenadas cartesianas da BTB-10r no primeiro estado excitado. 44	44

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Fundamentação Teórica	6
2.1. Luminescência e Fenômenos de Transição Eletrônica	6
2.1.1. Fenômenos de Luminescência.....	6
2.1.1.1. Deslocamento de Stokes e Rendimento Quântico.....	9
2.1.2. Transição Eletrônica	12
2.2. Métodos de Cálculos Teóricos.....	14
2.2.1. Métodos Hartree-Fock (HF)	15
2.2.1.1. Hartree-Fock Restrito, Irrestrito e o Restrito de Camada Aberta.....	17
2.2.2. Métodos DFT.....	19
2.2.2.1. Potencial de Correlação e Troca:	20
3. Resultados e Discussão	21
3.1. Compostos estudados e Detalhes Computacionais	21
3.2. Geometrias Otimizadas	22
3.3. Análise dos Orbitais Moleculares e Diferença de Densidades Eletrônicas	24
3.4. Progressão Vibrônica	28
3.5. A Síntese dos Derivados	30
Conclusões e Perspectivas	32
Referências Bibliográficas.....	33
Anexo 1: Métodos de Síntese dos quatro derivados.....	36
Anexo 2: Coordenadas Cartesianas das Estruturas Otimizadas	38
Anexo 3: Trabalhos e Resumos Publicados	46

Capítulo 1

1. Introdução

Desde a antiguidade os humanos já observavam insetos, colônias de bactérias e fungos com aspectos fotoluminescentes, como o *Lampyrus noctiluca* e o *Luciola lusitanica*, duas diferentes espécies de vaga-lumes, e esse aspecto intrigante gerou diversos trabalhos como poesias e registros acadêmicos.¹ Porém foi somente após o século XVII com a descoberta da luminescência em compostos inorgânicos que esse fenômeno começou a ser estudado do ponto de vista químico, chegando aos séculos XIX e XX com vários tipos de luminescências estudadas e classificadas de acordo com a fonte de excitação que gera a luminescência. Dentre elas encontra-se: a quimiluminescência; a termoluminescência; a eletroluminescência; a fotoluminescência; e a radioluminescência.¹

A energia absorvida neste processo pode ser dissipada em radiação, liberação de calor ou através de rearranjo químico. A dissipação por radiação (fotoluminescência), Tabela 1.1, que pode ser observada como fluorescente (palavra originada da pedra fluorita) ou fosforescente (do grego $\phi\omega\zeta\phi\omicron\tau\omicron\zeta$ que significa aquilo que carrega luz), teve um avanço histórico ao longo de quatro séculos, antes de entrar no século XX, século de ouro para a luminescência com a adoção das indústrias de tecnologia que aderiram o LED (semicondutores que emitem luz ao serem colocados sob corrente elétrica; do inglês: *light emitting-diode*) e o OLED (semicondutores orgânicos que emitem luz ao serem colocados sob corrente elétrica; do inglês: *organic light emitting-diode*).^{2, 3}

A produção industrial de OLEDs passa por um crescimento significativo.⁴ Em 1987, a tecnologia OLED revolucionou o mercado mundial de tecnologia, sendo o mesmo baseado em compostos orgânicos luminescentes, que se tornaram viáveis quando Van Slyke e Ching Tang, funcionários da já falida Eastman Kodak Company[®] idealizaram seu projeto,⁵ e chamaram muito a atenção para diversas moléculas orgânicas luminescentes π -estendidas, as quais têm se mostrado muito útil nessa área.^{6, 7}

Alguns núcleos orgânicos foram utilizados largamente em pesquisas científicas acerca da área de eletrônica orgânica e se mostraram com grande potencial para aplicação de tecnologias de luz, tais núcleos como 2,1,3-benzotiadiazolas,⁸ quinoxalinas,⁹ e alguns polímeros,¹⁰ têm grande capacidade de aplicação tecnológica, em especial devido à propriedades de interesse, como estabilidade térmica, estabilidade eletroquímica, altos

deslocamentos de Stokes e altos rendimentos quânticos.^{6, 7} Fundamentados nisso, em algumas áreas de industriais, os componentes orgânicos fotoluminescentes já vem substituindo os LEDs inorgânicos, agregando diversas características desejáveis a componentes eletrônicos, tais como telas de OLEDs flexíveis, células solares com maior rendimento e mais resistentes a intempéries, corantes fotoluminescente de marcação específica, dentre outros.^{11, 12}

A Tabela 1.1 mostra os estágios históricos do desenvolvimento da fotoluminescência, os quais foram bases para que, atualmente, a tecnologia OLED despontasse.

Tabela 1.1. Resumo de estágios históricos da fotoluminescência. (Adaptado da ref. 3)

ANO	CIENTISTA	OBSERVAÇÃO OU REALIZAÇÃO
1565	N. Monardes	Emissão de luz pela infusão de madeira de <i>Lignum Nephriticum</i> (primeira observação de fluorescência)
1602	V. Cascariolo	Emissão de luz pela pedra Bolognese (primeiro caso reportado de fosforescência)
1640	Licetus	Estudo da pedra Bolognese. Primeira definição de emissão de luz não térmica.
1833	D. Brewster	Emissão de luz por soluções de clorofila e cristais de fluorita.
1845	J. Herschel	Emissão de luz por soluções de sulfato de quinina.
1842	E. Becquerel	Emissão de luz por sulfato de cálcio através de excitações de UV. Primeiro registro de emissão de luz em um comprimento de onda maior que a radiação incidente.
1852	G. G. Stokes	Emissão de luz por solução de sulfato de quinina através de excitação de UV (refragibilidade de luz).
1853	G. G. Stokes	Introdução de termofluorescência.
1858	E. Becquerel	Primeiro fosforoscópico.
1867	F. Goppelsröder	Primeira análise fluorométrica (determinação de Al(III) por fluorescência por quelato de morina)
1871	A. Von Baeyer	Síntese da fluoresceína.
1888	E. Wiedemann	Introdução de termoluminescência.

Já o núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD), Figura 1.1, é um excepcional heterocíclico para ser usado em diferentes áreas da tecnologia de luz. Derivados contendo o núcleo BTD têm recebido muita atenção, particularmente na última década, e grande parte devido ao forte heterocíclico acceptor de elétrons, podendo ser muito útil para ajustar muitas propriedades fotofísicas de diferentes compostos de conjugação π -estendida.¹³

Dentre os diversos blocos de construção possíveis em compostos luminescentes, derivados de BTB em posição 4,7- π -estendidas, são um dos mais importantes. Tipicamente, essas estruturas π -estendidas podem ser sintetizadas através de 4,7-dibromo-BTB com metodologias de acoplamento cruzados tradicionais.¹⁴

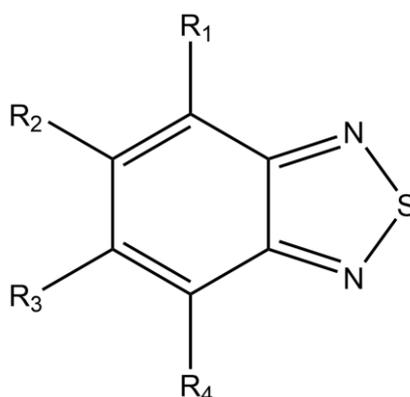


Figura 1.1. O núcleo 2,1,3-benzotriazol (BTB)

Dentro dos fatores que selecionam um possível candidato ao uso em tecnologias de luz baseadas em fluorescência, temos o alto rendimento quântico, um bom deslocamento de Stokes, uma atrativa estabilidade eletroquímica (oxidar e reduzir, podendo retornar ao seu estado fundamental anterior) e uma boa estabilidade térmica, isso aliado ao fato de que as energias dos orbitais HOMO e LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* ou Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ou Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia, respectivamente) de estruturas conjugadas, serem bem correlatas aos seus potenciais de oxidação e redução, faz-se um indicativo de uma probabilidade de seleção de núcleos orgânicos com conjugação π -estendida para aplicações de luz. No entanto, como a estabilidade eletroquímica não é o único requisito que precisa ser atendido por um candidato às aplicações fluorescentes, é necessário uma investigação sobre os demais fatores.^{6, 15}

Apesar das indicações de que configurações orgânicas π -estendidas possam levar a bons compostos luminescentes com excelentes aplicações tecnológicas, poucos núcleos foram utilizados em investigações científicas. Um dos mais investigados é o núcleo da 2,1,3-benzotriazol ou BTB, utilizados neste trabalho, tanto com núcleo de monômeros poliméricos,^{16, 17} tanto como núcleo molecular de diversas moléculas corantes luminescentes,^{18, 19} ou até mesmo no uso aplicado em LEDs.^{20, 21}

Os inúmeros trabalhos envolvendo derivados contendo o anel de BTB apontam diversas aplicações para o núcleo orgânico, tais como fungicidas, herbicidas, bactericidas, acelerador de crescimento de plantas, regulação de genes, condutores orgânicos e compostos fluorescentes.¹³

Os derivados do núcleo BTB, geralmente possuem algumas características bastante desejadas para um sistema fluorescente, tais como o fato desse núcleo ser um forte aceptor de elétrons aliado ao fato de ser comumente incorporado em moléculas aceptoras eletrônicas, formando um sistema bastante útil para condução eletrônica, característica muito desejável em diodos de emissão de luz.^{6, 14} Outra grande vantagem desse núcleo está no fato de que ele auxilia na formação de estruturas cristalinas bem coordenadas, devido a interações intermoleculares bem estabelecidas, como π - π , C-H- π e outras.⁶

Abordagens teóricas nos estudos de BTBs já forneceram informações importantes para a compreensão de algumas propriedades desses compostos com configuração π -estendida,²²⁻²⁸ uma vez que é conhecido que a maioria das propriedades fotofísicas podem ser ajustadas com o controle de *band gap* e momentos de dipolo,²⁹ características com efeitos diretos sobre as propriedades desses sistemas.^{30,31}

É notória a possibilidade de uma simetria C_2 em derivados 4,7-dissubstituídos de BTBs, sendo tais derivados simétricos os mais comumente observados na literatura.³²⁻³⁴ Porém há trabalhos publicados que demonstram a importância da quebra de simetria em muitos campos da tecnologia de^{35,36} e, nesse contexto, derivados com anel BTB que tiveram sua simetria C_2 quebrada têm sido aplicados com sucesso como corantes TPA (apresenta absorção simultânea de dois fótons durante a excitação eletrônica; *Two-photons absorption*),³⁷ células solares com corantes sensíveis,³⁸ sistemas redox-ajustáveis doador-aceitador,³⁹ sensores de metais,⁴⁰ e para emissores moleculares com emissão de luz verde.⁴¹

Apesar do fato de que algumas obras notáveis, já publicadas, descreverem a síntese de derivados não-simétricos de BTB,⁴² ainda há muito a ser melhorado e várias desvantagens devem ser superadas para desenvolver novas aplicações para derivados do núcleo BTB. Um dos grandes problemas associados a derivados BTB, é a previsão de suas propriedades fotofísicas. Neste sentido, cálculos teóricos desempenham um papel fundamental, sendo capazes de prever efeitos de substituintes e propriedades fotofísicas.

Desta forma, o presente trabalho foca em um estudo teórico, como ferramenta de predição, das propriedades de três estruturas, derivadas do núcleo de BTB, as aqui chamadas BTB-F, BTB-Br e BTB-Cl. As estruturas moleculares desses compostos serão apresentadas no capítulo 3 (Figura 3.1). Essa predição foi utilizada no projeto de uma quarta estrutura, a fim de maximizar as propriedades observadas com as três estruturas anteriores. Assim foi planejada uma quarta estrutura, BTB-10r, conforme mostrada na Figura 3.1. Após as predições teóricas, todas as quatro estruturas tiveram os métodos de síntese, bem como as próprias sínteses, realizados pelos grupos dos professores Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto do Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, e Dr. Alexandre Augusto Moreira Lapis do Departamento de Química da Universidade Federal da Fronteira do Sul.

A presente dissertação de mestrado está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 apresentamos toda uma fundamentação teórica acerca do assunto de luminescência, transição eletrônica, além de uma breve exposição sobre cálculos teóricos; já no capítulo 3, apresentamos os resultados acerca dos cálculos teóricos. Por fim, nos apêndices apresentamos os métodos de síntese dos quatro derivados, as coordenadas Cartesianas de todas as estruturas otimizadas e os trabalhos publicados.

Capítulo 2

2. Fundamentação Teórica

Antes de expor os resultados do trabalho, é necessária uma pequena fundamentação da teoria aplicada. Essa fundamentação engloba processos de luminescência, como se classificam, como ocorrem a absorção e emissão de energia nos processos de fotoluminescência; como ocorre a transição eletrônica; uma breve introdução sobre métodos teóricos, além de conceitos de Teoria de Funcional de Densidade (DFT), conjunto de métodos bastante usados nos cálculos teóricos desse trabalho

2.1. Luminescência e Fenômenos de Transição Eletrônica

2.1.1. Fenômenos de Luminescência

O termo luminescência vem da raiz latina *lumen* (luz) e foi introduzida pela primeira vez pelo físico alemão e historiador científico Eilhard Wiedemann em 1888. Ele considerou que todos os fenômenos que emitiam luz, com exceção daqueles que estavam condicionados ao aumento de temperatura. Para esse ele definiu como incandescente, teriam uma natureza semelhante, portanto classificou todos como *luminescescz* ou luminescência.³

De forma simplificada, luminescência pode ser definida como emissão de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha a partir de espécies eletronicamente excitadas. Diversas classes de compostos apresentam luminescência, desde compostos inorgânicos, como íons lantanídios, íons de óxidos urânicos, cristais (ZnS, CdS, ZnSe, CdSe e outros), além de silicatos dopados com alguns metais (Nd, Mn Ce, Sn, Cu e Ag); além dos compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos aromáticos, aminoácidos, organometálicos, entre outros.³

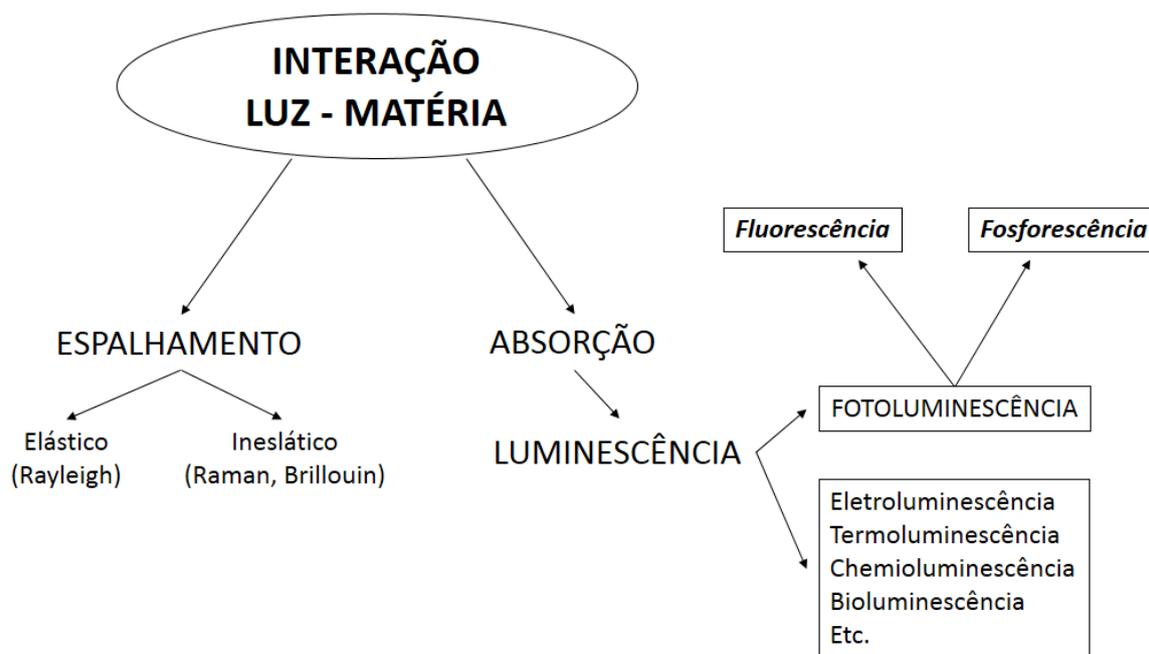
Porém nem todos os compostos luminescentes possuem a mesma fonte de excitação, o mesmo padrão de emissão ou a mesma natureza de excitação eletrônica, devido a essas diferenças. A Tabela 2.1 mostra como eles são divididos em subclasse.^{3, 43}

Dentre as diversas formas de emissão de luz por luminescência, as por absorção de luz se destacam dentre as outras. Seu modo de excitação é a absorção de prótons, que

provoca uma excitação eletrônica, com a desexcitação eletrônica, há uma emissão de prótons, a fotoluminescência, Esquema 2.1. ⁴⁴

Tabela 2.1. Classificação dos diferentes tipos de luminescência. (Adaptado da ref. 3)

Fenômeno	Forma de Excitação
Fotoluminescência (fluorescência, fluorescência atrasada e fosforescência).	Absorção de luz (fótons).
Radioluminescência.	Radiação ionizante.
Catodoluminescência.	Raios catódicos.
Eletroluminescência.	Campo eletromagnético.
Termoluminescência.	Aquecimento após armazenamento de energia.
Chemoluminescência.	Processos químicos.
Bioluminescência.	Processos bioquímicos.
Triboluminescência.	Atrito e forças eletrostáticas.
Sonoluminescência.	Ultrassons.



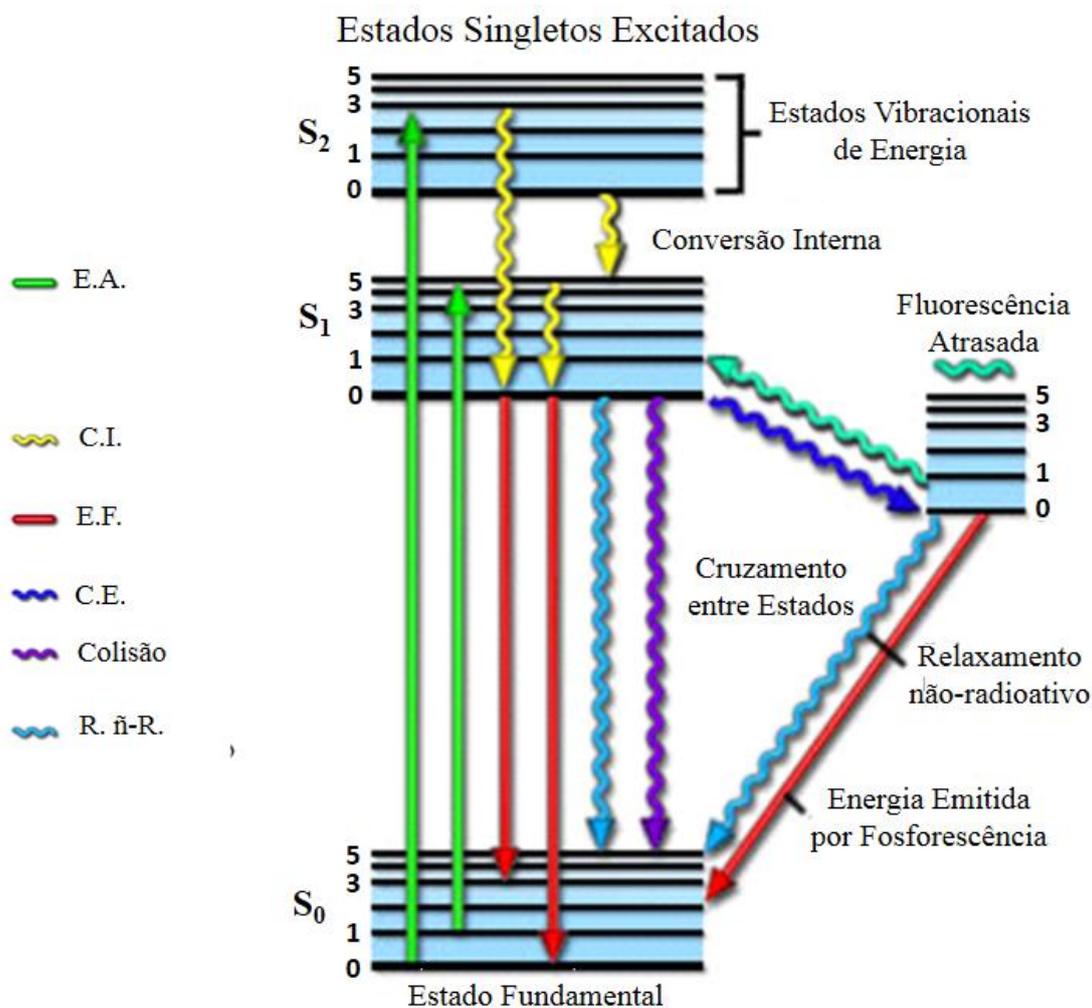
Esquema 2.1. Posição da fluorescência e da fosforescência no quadro de interação da luz com a matéria. (Adaptado da ref. 3)

Apesar de nos dias de hoje a diferença entre fluorescência e fosforescência ter sido esclarecida, por muitos anos, desde que G. G. Stokes; (metade do século XIX) introduziu o termo fluorescência, essa diferença esteve associada apenas à duração da emissão de luz, sendo que fluorescente era aquela substância cuja emissão de luz se encerra imediatamente após a radiação incidente ser interrompida, já a fosforescência a emissão de luz persistia após o fim da excitação. ⁴³

Porém esses conceitos foram abandonados com a descoberta da fosforescência de vida-curta (a luminescência violeta do sulfato de zinco) e da fluorescência de vida-longa (sais bivalentes de Európio), as quais têm durações bem semelhantes (comparáveis em termos de nanossegundos). Os conceitos modernos de fotoluminescências levam em consideração a forma de excitação e desexcitação dos estados eletrônicos e foi introduzida por Francis Perrin em 1929. Hoje, com os conceitos de fluorescência e fosforescência elucidados, temos esses fenômenos fotofísicos intimamente ligados às suas multiplicidades de *spin*, uma vez que na fosforescência há mudança na multiplicidade de *spin* durante a excitação (tipicamente do singleto fundamental para o tripleto excitado) e para a fluorescência há conservação do momento de *spin* resultante (tipicamente do singleto fundamental para o singleto excitado).^{3, 43}

Na fluorescência há uma mudança na multiplicidade de *spin* o que explica o seu “atraso” na emissão de luz e o fato de que seu comprimento de onda emitido ser consideravelmente maior que o comprimento de onda absorvido, ou seja, parte da energia absorvida é usada para mudar o momento de *spin* dos elétrons excitados, e essa mudança provoca um atraso na emissão, o que possibilita a emissão após cessar a excitação é o tempo de volta para o momento de *spin* do estado fundamental.⁴⁴ Um resumo esquemático da diferença entre fluorescência e fosforescência, pode ser visto no diagrama de Perrin-Jablonski (Esquema 2.2).

O diagrama de Perrin-Jablonski mostra que certas formas de dissipação da radiação absorvida são não-radioativas, e essas formas secundárias de uso da energia absorvida tem sido bastante estudadas no final do século XX e início do século XXI, uma dessas formas de dissipação é o rearranjo químico, durante a excitação, que engloba duas formas de rearranjo protônico a transferência protônica intramolecular em estado excitado e a transferência protônica intermolecular em estado excitado, alternativas que vem sendo tomadas paulatinamente pela indústria para corrigir um grande problema encontrado em corantes fluorescente e células ópticas, a degradação da substância emissora de luz.^{14, 45}



Esquema 2.2. Diagrama de Perrin-Jablonski para excitação e relaxamento de momentos de spin.
(Adaptado da ref. 46)

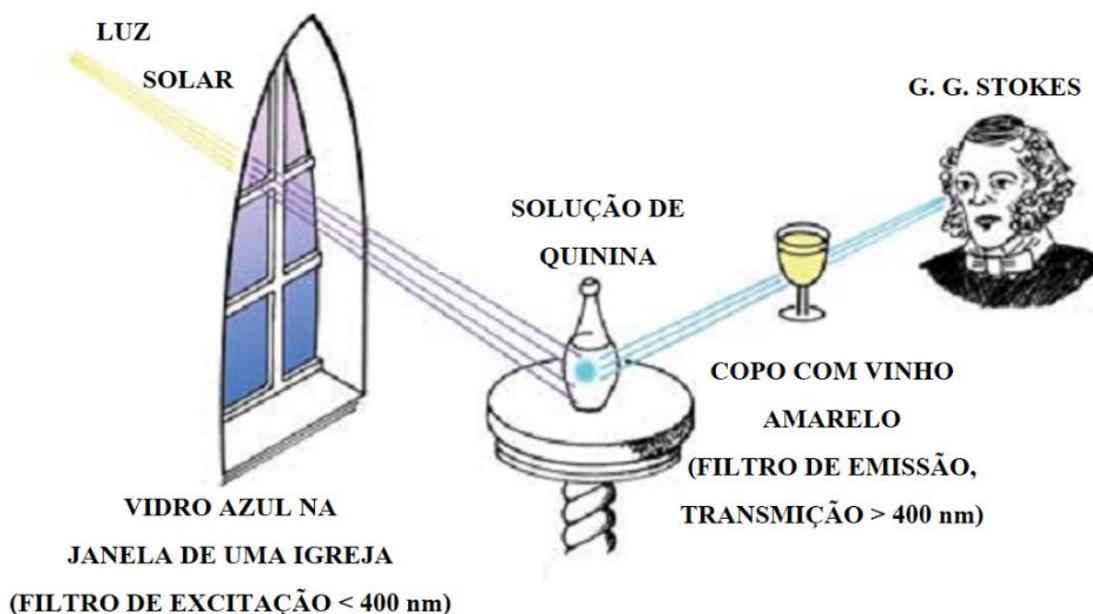
Legenda: E.A. – energia absorvida por excitação; C.I. – conversão interna e relaxamento vibracional; E.F – energia emitida por fluorescência; C.E. – cruzamento entre estados; R. ñ-R – relaxamento não-radioativo.

2.1.1.1. Deslocamento de Stokes e Rendimento Quântico

Uma das formas mais comuns de se calcular a eficiência de determinado composto luminescente está aliada a dois conceitos comuns na fotoquímica: rendimento quântico e deslocamento de Stokes.

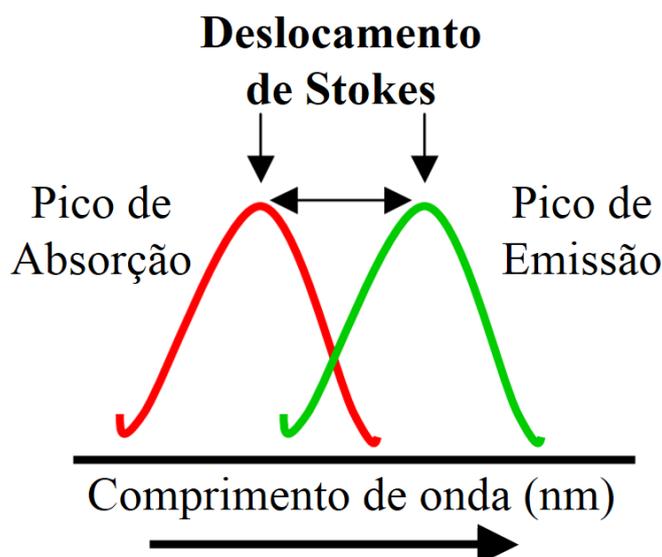
Comumente percebe-se que a energia de emissão é relativamente menor que a energia de absorção, ou seja, com maiores comprimentos de onda. Esse fenômeno foi primeiramente observado por G. G. Stokes em 1852.³ Seus experimentos eram relativamente simples: uma fonte de ultravioleta (luz solar) sendo filtrada por um vidro azul; o filtro selecionava um comprimento de onda menor de que 400 nm, essa radiação eletromagnética era absorvida pela solução de quinina, Esquema 2.3. A solução quinina,

excitada, emitia um comprimento de onda que passava por um copo com vinho amarelo (filtrando comprimentos de onda superiores a 400 nm) e era observada visualmente pelo próprio Stokes, em aproximadamente 450 nm, facilmente visível a olho nu. Logo, uma vez que faixas de comprimentos de onda complementares (o mesmo comprimento de onda não passaria pelo conjunto de filtros) eram selecionados pelo vidro azul e pelo copo com vinho amarelo, se Stokes observa luz do outro lado, era porque a solução de quinina emitiu com um comprimento de onda maior do que a radiação que absorveu.⁴⁷



Esquema 2.3. Esquema do primeiro experimento de detecção do deslocamento de Stokes. (Adaptado da ref. 47)

Já o deslocamento de Stokes pode ser definido como a diferença entre os comprimentos de onda em que se encontram os picos de absorção e emissão. Em geral o pico de emissão é uma imagem espelhada, Esquema 2.4, ao pico de absorção, ou seja, tem perfis semelhantes e intensidade de absorção da mesma grandeza, com modificações relevantes apenas no comprimento de onda (o de emissão com menor energia ao de absorção). Esse padrão bastante notório se dá devido ao fato de que os níveis vibracionais no estado fundamental serem similares aos do estado excitado.³



Esquema 2.4. Representação esquemática de um deslocamento de Stokes em um espectro de fluorescência. (Adaptado da ref. 48)

Já o rendimento quântico (Q) é definido em função do caminho de relaxação preferencial. Pode-se definir o rendimento quântico como sendo a razão entre os fótons emitidos (f_E) e os fótons absorvidos (f_A):

$$Q = \frac{f_E}{f_A}, \quad (3.1)$$

que, uma vez que em uma situação ideal, a molécula emite tudo que absorve (fluorescência perfeita) a razão é 1, ou seja, rendimento de 100%.⁴⁷

Porém na situação ideal, uma molécula não emite o mesmo número de fótons que absorveu, e uma razão óbvia é os diversos caminhos de dispersão de energia que uma molécula pode tomar. Porém para simplificar, especificaremos apenas os caminhos de dissipação envolvidos diretamente entre a fluorescência e a fosforescência, enquanto todos os outros caminhos de dissipação energética (vibracionais e reacionais) serão tomados como dissipação não-radioativa (cuja constante de velocidade é $k_{\tilde{n}-Rad.}$). Logo os caminhos de dissipação são a conversão interna (mudança de estados de excitação sem mudar os momentos de *spin*, cuja constante de velocidade é $k_{C.I.}$), o cruzamento entre estados (mudança de multiplicidade de *spin*, cuja a constante de velocidade é $k_{C.E.}$), e o caminho de interesse, a emissão por fluorescência e a emissão por fosforescência (cuja a constante de velocidade é $k_{Flour.}$ e $k_{Fosf.}$ respectivamente).^{3, 43}

Logo o rendimento quântico para a fotoluminescência (Q) é dada pelo rendimento quântico de fluorescência ($Q_{Flour.}$), tal que:

$$Q_{Flour.} = \frac{k_{Flour.}}{k_{Flour.} + k_{C.I.} + k_{\bar{n}-Rad.}}, \quad (3.2)$$

somado ao rendimento quântico de fosforescência ($Q_{Fosf.}$), dado por: ^{3, 47}

$$Q_{Fosf.} = \frac{k_{Fosf.}}{k_{Fosf.} + k_{C.I.} + k_{C.E.} + k_{\bar{n}-Rad.}}. \quad (3.3)$$

Sendo a meia vida da fluorescência ($\tau_{Flour.}$) e da fosforescência ($\tau_{Fosf.}$) como a razão entre a constante de velocidade do processo (seja fluorescência ou fosforescência) e o seu respectivo rendimento quântico: ³

$$\tau_{Flour.} = \frac{k_{Flour.}}{Q_{Flour.}}, \quad (3.4)$$

$$\tau_{Fosf.} = \frac{k_{Fosf.}}{Q_{Fosf.}}. \quad (3.5)$$

2.1.2. Transição Eletrônica

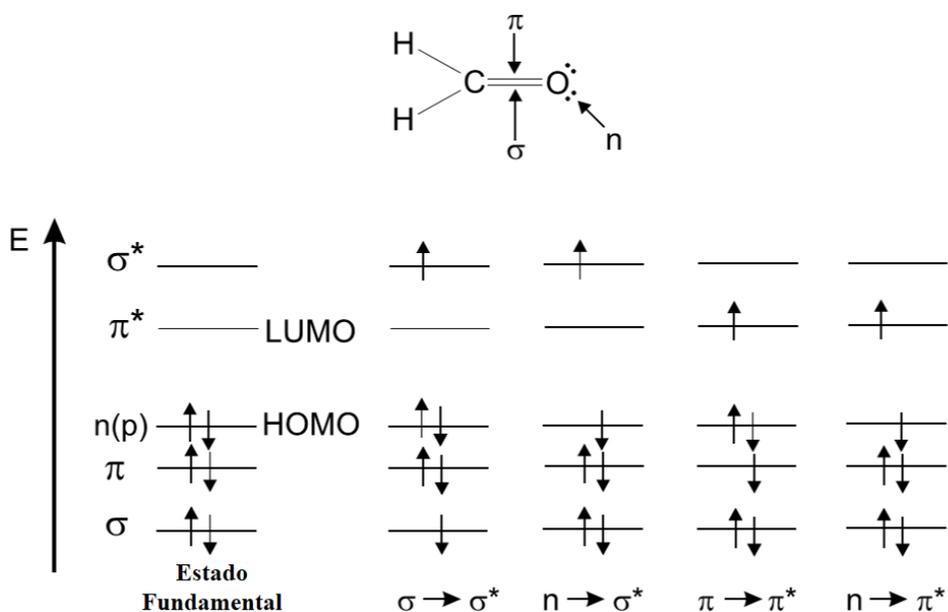
O estudo sobre transição eletrônica em orbitais moleculares é de importância fundamental na análise e *design* de compostos para aplicação de luz, pois, uma transição eletrônica ou um *band gap* pode definir a natureza do composto luminescente, ou se ele é luminescente ou não.

No estudo de orbitais moleculares, dois orbitais são facilmente destacados quanto ao quesito transição eletrônica, os orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*), respectivamente o Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia e o Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia, conseqüentemente HOMO-1, o orbital logo abaixo (em nível energético) do HOMO e o LUMO -1, o orbital, energeticamente, logo acima do LUMO. ⁴⁹ Outra nomenclatura importante no estudo de orbitais moleculares (combinação linear de orbitais atômicos) é a da simetria dos orbitais, sendo um orbital σ um orbital formado pela

superposição frontal de orbitais atômicos, um orbital π , pela aproximação lateral de orbitais atômicos, e um orbital n qualquer orbital não-ligante da molécula.⁵⁰

Como o número de orbitais deve ser preservado, o número de orbitais atômicos deve ser igual à soma do número de orbitais moleculares ligantes (interferência construtiva das funções de onda) com orbitais não-ligantes (interferência destrutiva das funções de onda), isso implica que, para cada orbital molecular ligante, haja um orbital molecular antiligante (simbolizado por um * ao lado do tipo de orbital), sendo σ^* um orbital sigma antiligante e um π^* como um orbital π antiligante⁵⁰. Geralmente um par de orbitais moleculares ligante/antiligante possui o orbital ligante com menor energia que o orbital antiligante, devido à natureza das interferências construtivas (que reduzem a energia dos O.M. ligantes) e das destrutivas (que aumentam a energia dos O.M. antiligantes) das funções de onda dos orbitais atômicos.⁵¹

Sendo uma transição eletrônica, exemplificado pela transição eletrônica de um formaldeído, conforme mostrado na Esquema 2.5, a promoção de um elétron de um orbital preenchido ou semipreenchido para um orbital desocupado ou semipreenchido, através de uma absorção energética, geralmente entre os orbitais HOMO (geralmente σ , π ou n) para um orbital LUMO (σ^* e π^*).³



Esquema 2.5. Energia dos orbitais moleculares no formaldeído e as possíveis transições eletrônicas, em fase gás e baixas pressões (Adptado da ref. 3)

Apesar de diversas transições serem possíveis em umas moléculas, nem todas são prováveis, devido ao *gap* de energia ou *band gap* (diferença energética entre os dois níveis eletrônicos onde ocorre a transição eletrônica) que envolvem essas transições, geralmente os *band gaps* seguem a ordem ⁴⁹:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^* \text{ }^3.$$

Logo, uma vez que o *gap* de energia de transições do tipo $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$ e $\sigma \rightarrow \sigma^*$ são muito altos, essas transições ficam praticamente proibidas (muito raramente observadas) em sistemas de fluorescência e fosforescência orgânica, isso porque a energia envolvida nesse tipo de transição é prejudicial à maioria dos sistemas orgânicos. Logo, as transições eletrônicas que geram luminescência ficam entre $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, dependendo apenas da qual é mais energeticamente favorável. ¹⁵

Diferenças de transição eletrônica podem estar associadas ao tipo de luminescência; para sistemas orgânicos com conjugação π -estendidos, a fluorescência é mais comum são transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (maior rendimento quântico), enquanto que para a fosforescência $n \rightarrow \pi^*$, uma das explicações pode estar ligada à absorvidade molar de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, que é até 1000 vezes maior do que de uma $n \rightarrow \pi^*$, ou seja, o tempo de vida para uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é muito menor do que o de uma $n \rightarrow \pi^*$. Logo, se o tempo de vida de uma transição $n \rightarrow \pi^*$ é muitas vezes maior que o de uma $\pi \rightarrow \pi^*$, a probabilidade de um cruzamento entre sistemas é consideravelmente maior, aumentando a probabilidade de fosforescência. ¹⁵

2.2. Métodos de Cálculos Teóricos

A química quântica é uma aplicação da mecânica quântica aos problemas da química. Tendo esse fato em mente é necessário entender que um problema químico pode tanto representar uma aproximação de um próton a um fragmento molecular ou o comportamento de um fármaco no sítio ativo de uma enzima. Portanto é incoerente supor que um único método de cálculo teórico poderia suprir todos os problemas da química, sendo mais lógico afirmar que dentre os diversos métodos de cálculos de química teórica, cada um tem sua especificidade e seu *range* de aplicabilidade. ⁵²

Mesmo com um incrível e crescente número de métodos teóricos para predição de propriedades moleculares, não é presunção dizer que a química quântica teve seu nascimento e seu desenvolvimento graças à equação de Schrödinger, representada por:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (3.6)$$

em que Ψ representa a função de onda do sistema, E representa a energia do sistema e \hat{H} representa o operador hamiltoniano.

Porém a mesma, na maioria dos sistemas moleculares, não tem solução analítica conhecida, logo, desde sua proposição (no ano de 1925), ela vem servindo de alicerce a novo métodos, cada vez com um formalismo matemático e aproximações mais apropriados para o sistema molecular de interesse.^{52, 53}

Dentre os métodos de cálculos teóricos, os mais populares estão os métodos Semiempíricos, Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock, além dos métodos de Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*, DFT).

2.2.1. Métodos Hartree-Fock (HF)

Tendo em vista que, apenas, para o átomo de hidrogênio a função de onda é conhecida e que para os átomos de Hélio e Lítio pode-se estimar sua função de onda com certa precisão, todos os outros átomos com números atômicos maiores que 3 ficam defasados em relação a resolução da Equação de Schrödinger. Portanto certas aproximações precisam ser feitas para sistemas com muitos elétrons, e uma dessas aproximações é a separação de Born-Oppenheimer.⁵²

Na forma geral, pode-se definir o Hamiltoniano molecular como:⁵⁴

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}, \quad (3.8)$$

em que os termos podem ser definidos como m_e sendo a massa do elétron, M_A e M_B a massa dos núcleos A e B, enquanto Z_A e Z_B o número atômico dos núcleos A e B, r_{ij} e r_{iA} o raio de interação entre dois elétrons e entre elétron e o núcleo, enquanto R_{AB} o raio de interação entre os dois núcleos atômicos, e a carga do elétron e $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ sendo h a constante de Planck.

Logo, de forma simplificada, o Hamiltoniano molecular pode ser representado por: ⁵⁴

$$\hat{H} = \hat{K}_e + \hat{K}_N + \hat{V}_e + \hat{V}_N + \hat{V}_{eN}, \quad (3.9)$$

em que \hat{K}_e é a energia cinética eletrônica, \hat{K}_N a energia cinética nuclear, \hat{V}_e a energia potencial de interação eletrônica, \hat{V}_N a energia potencial de interação nuclear e \hat{V}_{eN} a energia potencial de interação elétron-núcleo.

Na separação de Born-Oppenheimer, os movimentos eletrônicos são desacoplados do movimento nucleares. Considera-se que os núcleos atômicos são extremamente massivos em relação aos componentes eletrônicos, logo, eles se movem muito lentamente, podendo considerar que os mesmos estão “parados” em relação à nuvem eletrônica. Desta forma, despreza-se a energia cinética nuclear no Hamiltoniano molecular, simplificando o Hamiltoniano do sistema em Hamiltoniano Eletrônico (\hat{H}_e):

54

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} \quad (3.10)$$

ou

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (3.11)$$

Ficando a energia total do sistema simplificada em energia eletrônica e a repulsão eletrostática entre os núcleos, dada por: ⁵⁴

$$E = E_e + \sum_{A=1}^N \sum_{B>1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}. \quad (3.12)$$

Uma das aproximações feitas no método Hartree-Fock é a descrição da função de onda de sistemas multieletrônicos como um produto de n funções de onda monoelétrônicas, levando em consideração o princípio da exclusão de Pauli, ou seja, as funções de onda como antissimétricas, e aplicando o determinante de Slater, assegurando a antissimetria na permutação dos elétrons: ⁵⁵

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad (3.13)$$

em que $\Psi(x_1, x_2 \dots x_n)$ é a função multieletrônica do sistema, $\phi_N(x_N)$ é o n -ésimo *spin*-orbital monoelétrônico ortogonal com coordenadas de *spin* e coordenadas espaciais.

Um dado peculiar acerca do método Hartree-Fock é que sua energia total (ou a energia de Hartree-Fock) é superestimada em relação à energia exata do sistema, gerando uma diferença que é comumente denominada como energia de correlação eletrônica.⁵⁶ A energia de correlação eletrônica pode ser contabilizada a partir de métodos chamados pós-Hartree-Fock, tais como: MP2 (Møller-Plesset com correção em segunda ordem, dentre outras ordens), *Coupled Cluster* e CI (do inglês: *Configuration Interaction*). Outros formalismos matemáticos são aplicados ao método Hartree-Fock como a forma de se tratar a multiplicidade de *spin*, tais casos particulares são o método Hartree-Fock Irrestrito (UHF, do inglês: *Unrestricted Hartree-Fock*) o método Hartree-Fock Restrito (RHF, do inglês: *Restricted Hartree-Fock*) e o método Hartree-Fock restrito de camada aberta (ROHF, do inglês: *Restricted open-shell Hartree-Fock*). Tais maneiras de se tratar as coordenadas de *spin* eletrônica foram adotados por diversos métodos posteriores ao Hartree-Fock.⁵¹

2.2.1.1. Hartree-Fock Restrito, Irrestrito e o Restrito de Camada Aberta

O número de elétrons de determinado átomo, assim como sua configuração eletrônica, influencia no formalismo empregado nos cálculos teóricos de sistemas químicos. O tratamento da multiplicidade de *spin* é tão importante na escolha de métodos teóricos para cálculos químicos quanto a configuração eletrônica dos sistemas, inicialmente, esse formalismo matemático foi aplicado nos métodos Hartree-Fock, sendo posteriormente transferidos para diversos métodos, dentre eles os métodos de Teoria de Funcional de Densidade, métodos Semi-Empíricos e métodos Pós-HF.⁵¹

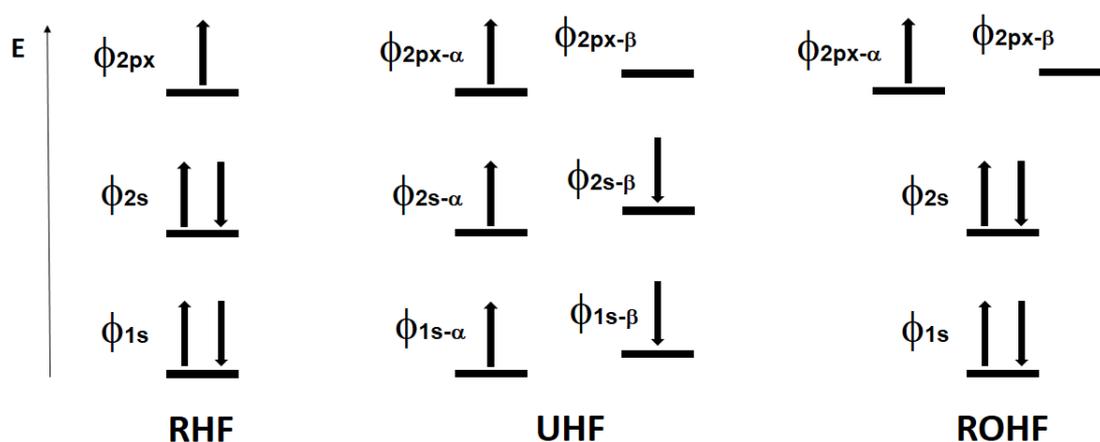
A multiplicidade de *spin*,

$$MS = 2S + 1, \quad (3.14)$$

em que MS é a multiplicidade de *spin*, que pode ser singlete (quando a multiplicidade é igual a 1), duplete (quando a multiplicidade é igual a 2), tripleto, quadruplete e assim em diante; S (momento angular de *spin* total, $S = \sum_{i=1}^n s_i$) que é o somatório dos números quânticos de *spin* (s , que pode assumir valores de $1/2$ ou $-1/2$) de todo o estado

eletrônico. Logo se um átomo está com todos os orbitais ocupados preenchidos (com seus $s = 1/2$ e $s = -1/2$ em todos os orbitais), seu somatório de *spin* dará 0, indicando que seu estado é singlete, se esse átomo tem dois orbitais com elétrons desemparelhado, seu somatório de *spin* será 1, indicando um estado do tipo tripleto.⁵⁰

O método RHF, Esquema 2.6, trata com o mesmo formalismo os elétrons de um mesmo orbital, não interessando se o mesmo está desemparelhado, ou seu momento de *spin*, ele considera todos iguais. O método ROHF aplica o mesmo formalismo do RHF para orbitais totalmente preenchidos, enquanto aplica um formalismo especial para os orbitais semipreenchidos, tratando esses elétrons, de forma independente, com seus respectivos momentos de *spin*. Já o método UHF trata todos os elétrons da configuração separadamente, cada qual com seu nível energético e seu momento de *spin*.⁵⁷



Esquema 2.6. Representação Esquemática do tratamento dado para a configuração eletrônica dos três métodos RHF, UHF, ROHF.

Para métodos com multiplicidade singlete, ou seja, todos os orbitais com elétrons estão totalmente preenchidos, o uso de um método RHF é viável, devido ao seu baixo custo computacional em relação ao método UHF, e quando todos orbitais ocupados estão preenchidos, a perda de qualidade de cálculo não é tão significativa, provocando um custo benefício razoável. Já o método UHF é essencial quando temos excitação eletrônica com mudança de multiplicidade, uma vez que ele tratará todos os elétrons de forma individual, com seus respectivos orbitais e momentos de *spin*. Já o método ROHF é um método intermediário, bastante útil quando se trata de átomos dupletos e átomos tripletos.⁵⁸

2.2.2. Métodos DFT

Os métodos de Teoria de Funcional de Densidade (DFT) são fundamentados nos fatos de que um único funcional de densidade eletrônica engloba informações acerca da energia total de um sistema, bem como suas interações.⁵⁹ Sua popularidade provém da sua capacidade de ser adaptável para sistemas moleculares grandes e pequenos, enquanto os métodos *ab initio* se baseiam na aproximação de Hartree-Fock (HF) para o tratamento de seus *spin*-orbitais que mesmo sendo resultados muito confiáveis, têm um custo computacional pesado, limitando seu uso a determinados sistemas.⁶⁰ Em geral, os métodos de DFT provem resultados comparáveis a métodos perturbativos, como o método MP2, Møller-Plesset com correção em segunda ordem.⁶¹

Matematicamente a densidade eletrônica é expressa como uma combinação linear de funções de base, os *spin*-orbitais de Kohn-Sham (ψ), e o determinante formado da combinação linear dessas funções é chamado de Matrix de *spin*-orbitais de Kohn-Sham ou Matriz Densidade ($\rho(r)$), tal que:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2, \quad (3.15)$$

semelhantemente ao tratamento matemático encontrado nos métodos HF. A densidade eletrônica desse determinante que é usada nas equações de Kohn-Sham para calcular a energia do sistema.^{61, 59}

As equações de Kohn-Sham são notavelmente semelhantes às equações de HF, e são formadas pela soma das contribuições energéticas conforme:⁶²

$$V^{DF} = V^{core} + V^{nuclear} + E^{Coulomb} + E_{XC}(\rho), \quad (3.16)$$

em que E^{DF} representa a energia do método de funcional de densidade, E^{core} representa a energia de um único elétron com seu núcleo, $E^{nuclear}$, a energia de repulsão interna ao núcleo na dada configuração, $E^{Coulomb}$ representa a energia de repulsão eletrostática dos elétrons e $E_{XC}(\rho)$ representa a correlação de *spin*.

A energia de correlação de *spin* é dada por:⁶²

$$E_{XC} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (3.17)$$

e correlaciona a matriz densidade com a energia de correlação e troca ($\epsilon_{XC}[\rho(r)]$) por unidade de volume de um gás homogêneo, com densidade constante.

As funções de onda dos *spin*-orbitais de Kohn-Sham podem ser obtidas, para um sistema com n elétrons, correlacionando o laplaciano eletrônico (∇_i^2), a energia do *spin*-orbitais de Kohn-Sham (ϵ_i) e potencial de correlação e troca (V_{XC}):^{60, 63}

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^A \frac{Z_A}{r_{A,i}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} + V_{XC}(r_1) \right\} \psi_1(r_1) = \epsilon_i \psi_i \quad (3.18)$$

2.2.2.1. Potencial de Correlação e Troca:

A forma de se obter o potencial de correlação e troca varia de acordo com o método de Funcional. Alguns funcionais são apenas para a correlação eletrônica, como B95, LYP e o VMN, outros apenas para a o termo de troca, como é o caso do wPBEh, G96 e o BRx, enquanto os funcionais híbridos são mais populares, como o PBE1PBE, o B3LYP, o mPW1LYP e o mPW1PBE.⁶⁴

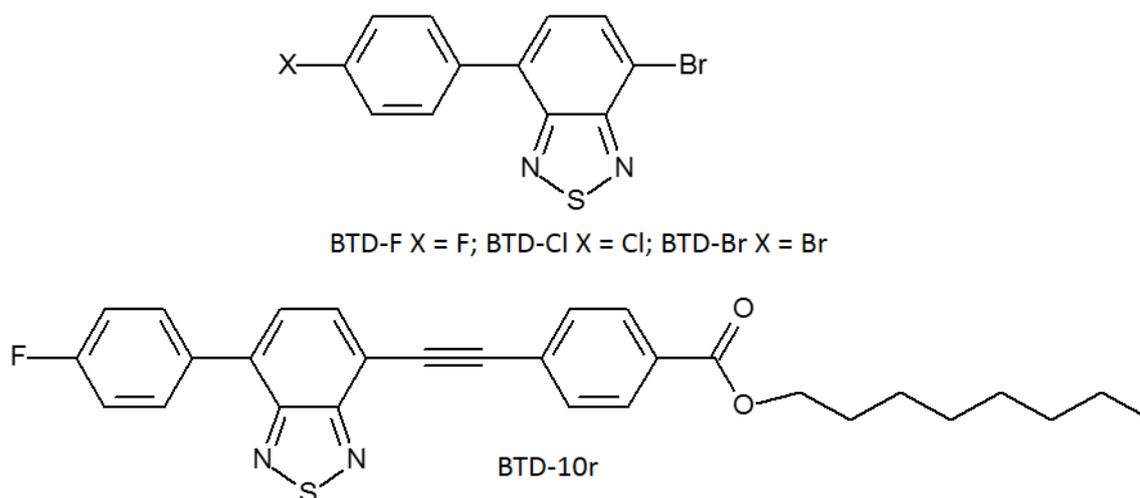
Capítulo 3

3. Resultados e Discussão

Uma vez feita a Fundamentação Teórica, partiremos para os resultados obtidos. Primeiramente entenderemos os compostos estudados, bem como os detalhes computacionais envolvidos nos cálculos realizados. As geometrias otimizadas, tanto no estado S_0 , quanto no estado S_1 , que foram utilizadas nos cálculos subsequentes, serão discutidas. Faremos uma análise sistemática dos orbitais moleculares envolvidos na transição eletrônica, bem como a diferença da taxa de densidade eletrônica entre os estados S_1 e S_0 . Uma discussão acerca dos resultados obtidos da progressão vibrônica sobre os espectros de absorção e de emissão e do deslocamento de Stokes. E por último, apresentaremos os detalhes da síntese, realizada pelos grupos de pesquisa dos professores Dr. Brenno A. D. Neto e Dr. Alexandre A. M. Lapis.

3.1. Compostos estudados e Detalhes Computacionais

Quatro derivados do núcleo 2,1,3-Benzotiadiazola (BTD), Esquema 3.1, candidatos à aplicação em tecnologias de luz, foram estudadas com Teoria de Funcional de Densidade (DFT).



Esquema 3.1. Esquema representativo das moléculas estudadas.

Para o início do estudo teórico foram feitas otimizações de geometrias de todos os compostos estudados neste trabalho sem a inclusão de nenhum vínculo de simetria. As otimizações das geometrias, nos estados fundamentais (S_0) foram feitas utilizando a DFT com um funcional híbrido B3LYP, usando um conjunto de função de base de valência

dividida de qualidade *triple-zeta* do tipo Pople 6-311G(d,p). Já para as otimizações geométricas dos estados excitados (S_1), a vertente dependente do tempo da DFT (TD-DFT) foi utilizada com o mesmo conjunto de função de base: TD-B3LYP/6-311G(d,p). Cálculos de frequência, no mesmo nível de cálculo das otimizações de geometrias, foram feitos com a finalidade de verificar se as estruturas correspondiam a mínimos de energia e, também, para a obtenção da progressão vibrônica nos cálculos dos espectros de absorção e emissão. Partindo da estrutura pré-otimizada em B3LYP/6-311G(d,p), foram realizados cálculos *single point* utilizando o nível de cálculo TD-PBE1PBE/6-311+G(2d, p). Espectro de absorção em bom acordo com resultados experimentais têm sido obtidos utilizando este nível de cálculos.⁶⁵ Todos os cálculos foram realizados usando o programa Gaussian® 09 A.02.

3.2. Geometrias Otimizadas

A Figura 3.1 mostra as geometrias otimizadas de cada composto estudado nos estados S_0 e S_1 , enquanto a Figura 3.2 mostra a sobreposição das geometrias das estruturas S_0 e S_1 .

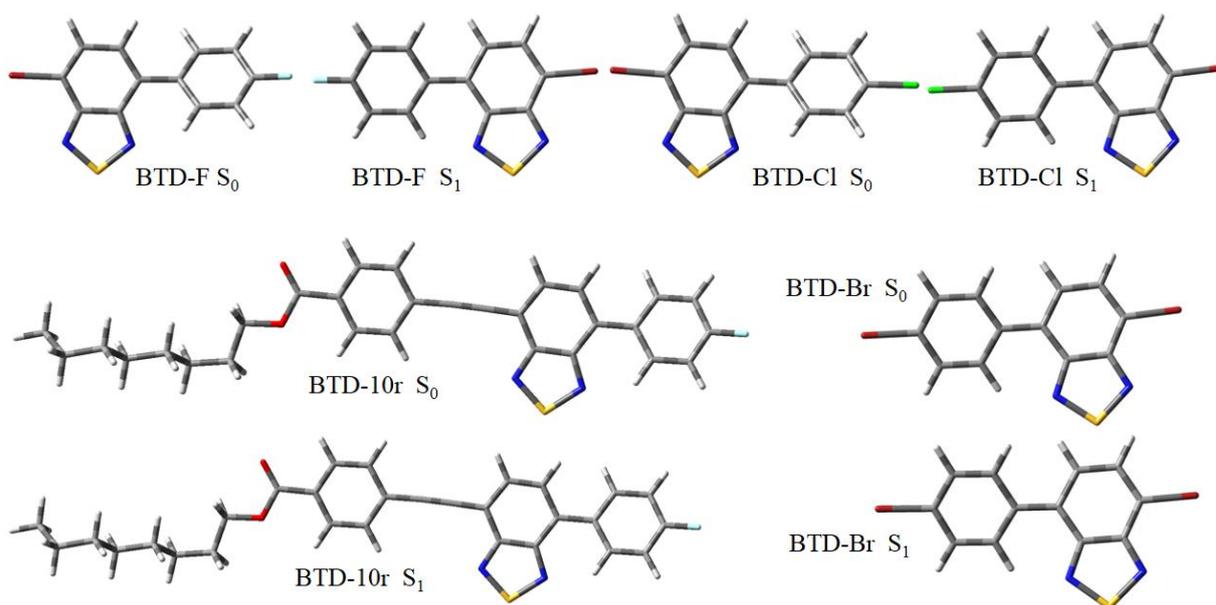


Figura 3.1. Geometrias otimizadas em (TD-) B3LYP/ 6-311G (d, p) de todas as estruturas planejadas. Note que todas as estruturas tem um *para*-halogênio-fenil (florídrico para a BTDF e BTDr, clorídrico para a BTDCl e bromídrico para a BTDBr) em um lado do anel de 2,1,3-benzotriazola.

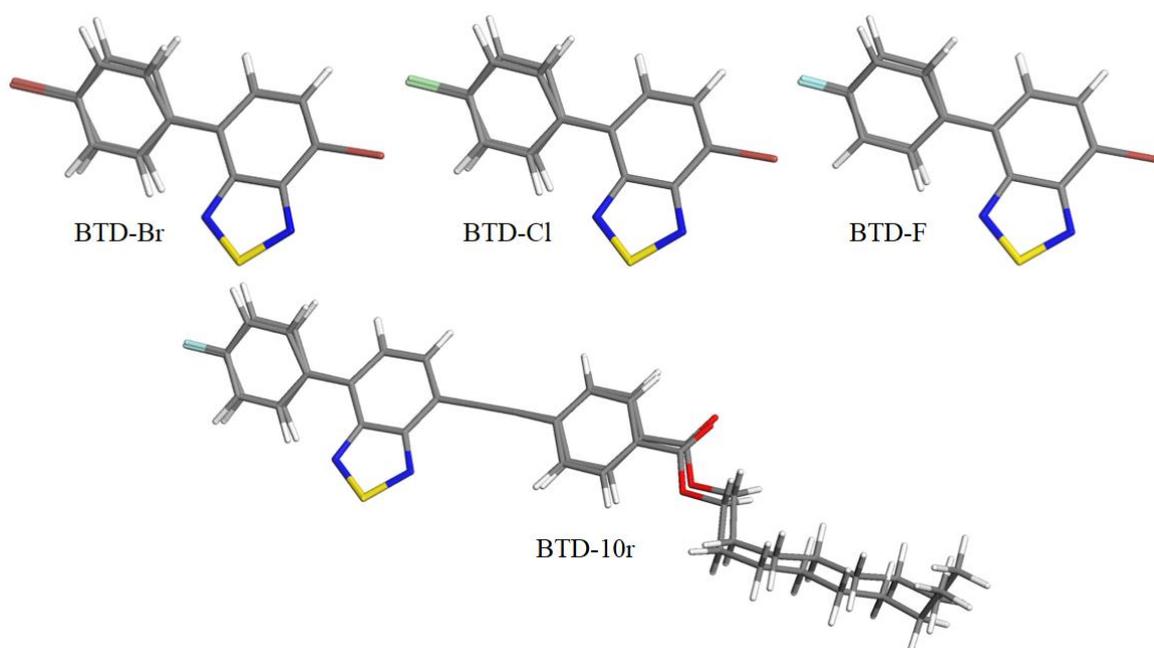


Figura 3.2. Superposição (*overlay*) das estruturas otimizadas em S_0 (posterior) e S_1 (anterior).

Nota-se que todas as estruturas exibem geometrias semelhantes, independentemente do substituinte halogênico ligado ao anel fenil de um dos lados do núcleo BTD, tanto para o estado fundamental quanto no estado excitado. Além disso, as estruturas BTD-F, BTD-Cl e BTD-Br têm um bromo (grupo retirador) do outro lado do núcleo BTD, podendo ser ainda mais substituído por um grupo diferente, por meio de uma reação direta acoplamento cruzado.

Os cálculos mostraram que a BTD-10r tem uma geometria semelhante, no que se refere ao lado do substituinte fluoro-fenílico, aos demais derivados do núcleo BTD. Outra observação pertinente pode ser feita em relação à comparação das estruturas nos dois estados eletrônicos (S_0 e S_1), em que podem ser facilmente apontadas como muito semelhantes (do ponto de vista geométrico) nos estados S_0 e S_1 , indicando uma elevada estabilidade destas estruturas, durante a excitação eletrônica. A principal diferença estrutural foi observada no ângulo diedral entre o anel BTD e o substituinte contendo halogênio, sendo a geometria no estado excitado com uma característica mais planar do que as do estado fundamental. O valor quadrático médio (RMSD, *Root Mean Square Distance*) entre as conformações S_0 e S_1 é de 0,0016 Å para a BTD-F, 0,0016 Å para a BTD-Cl, 0,0015 Å para a BTD-Br, e finalmente 0,0013 Å para o derivado BTD-10r. Outro ponto a ser observado, no que tange as conformações otimizadas, está no efeito que

um grupo espaçador $C\equiv C$, evitando qualquer alteração substancial no comprimento das ligações do segundo substituinte.

A BTD-10r foi projetada com o espaçador $C\equiv C$ na segunda extensão π , ligando a unidade BTD com um segundo grupo aromático longo, no caso uma cadeia alquil C_8 . Esta arquitetura molecular específica foi pensada com o objetivo de atingir um comportamento de cristal líquido. O flúor no anel aromático, por outro lado, também se justifica pelas propriedades teóricas calculadas que serão analisadas na Seção 3.3.

3.3. Análise dos Orbitais Moleculares e Diferença de Densidades Eletrônicas

As estruturas BTD-F, BTD-Cl, BTD-Br e BTD-10r tiveram seus orbitais moleculares calculados, assim como mapas de densidade eletrônica dos orbitais HOMO e LUMO plotados (Figura 3.3 e Esquema 3.2). Em geral, não houve diferenças significativas, como pode ser observado a partir dos mapas de densidade eletrônica dos derivados de 2,1,3-benzotiadiazola. Estes derivados, todos do tipo π , têm os orbitais LUMOs centrados, principalmente no anel BTD. As diferenças entre os mapas de densidade eletrônica também foram calculados (Figuras 3.4 a 3.7), isto é, a diferença de densidades eletrônicas ($\Delta\rho$) entre os estados primeiro excitado e fundamental, tal como:

$$\Delta\rho = \rho(S_1) - \rho(S_0). \quad (4.1)$$

Para investigar a eficácia na estabilização dessas estruturas durante a excitação eletrônica, considerando a Transferência Interna de Carga (Internal Charge Transfer, ICT) como um processo de estabilização.

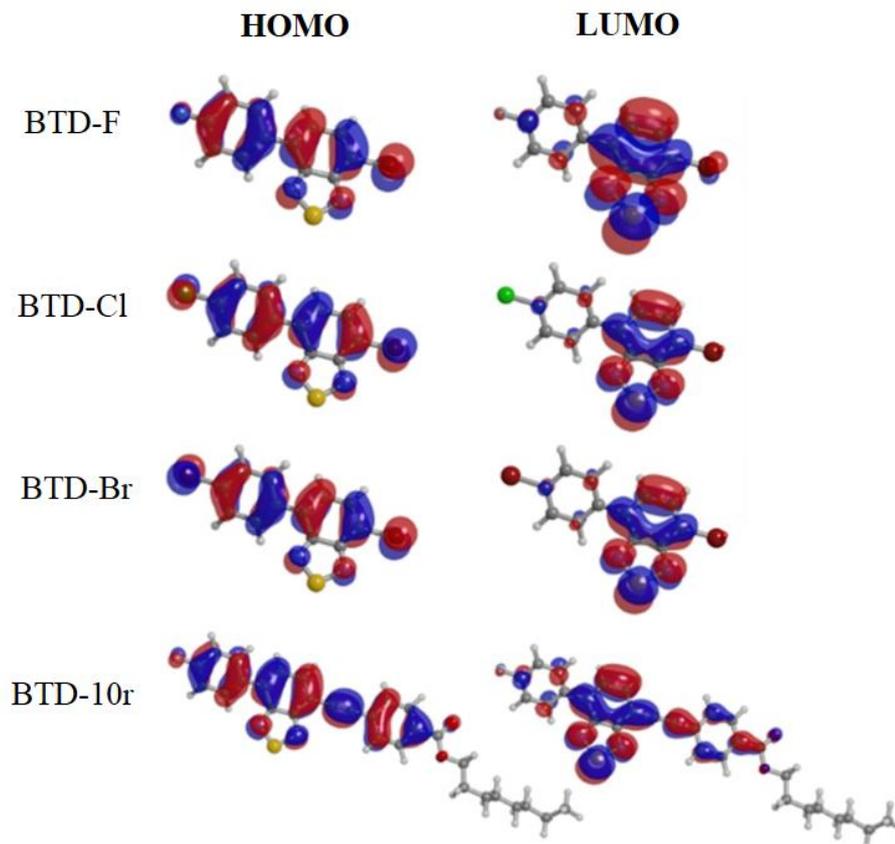
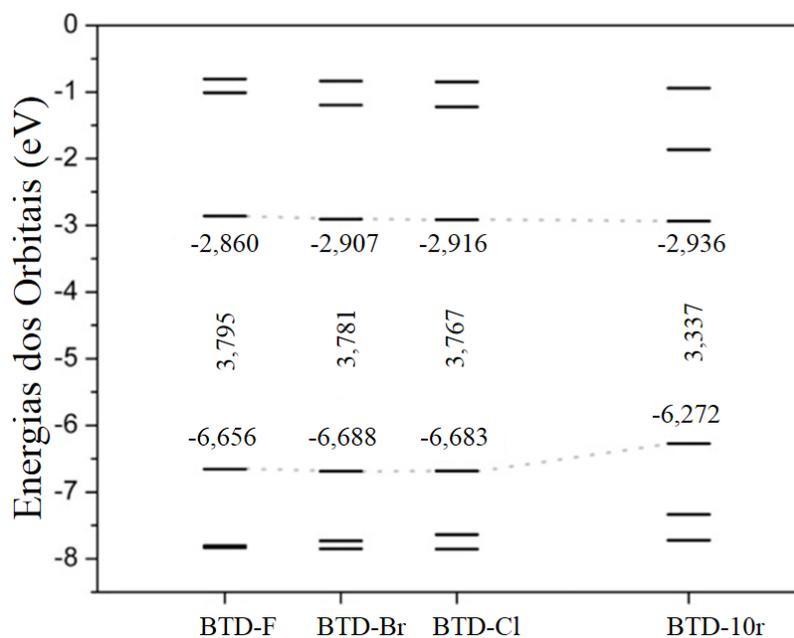


Figura 3.3. Mapa dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, obtidos a um nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p).



Esquema 3.2. Diagrama de energias dos orbitais, obtidos a um nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p).

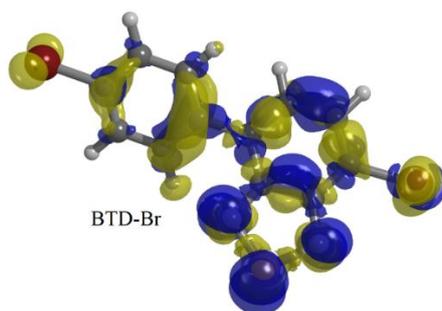


Figura 3.4. Diferença de densidades eletrônicas nos estados S_0 e S_1 da estrutura BTD-Br calculadas usando o nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p) . Amarelo representa o estado antes da ICT, e azul representa o estado depois da ICT.

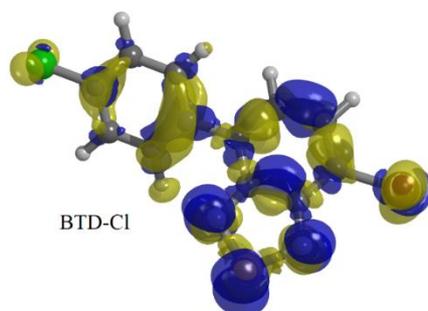


Figura 3.5. Diferença de densidades eletrônicas nos estados S_0 e S_1 da estrutura BTD-Cl calculadas usando o nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p) . Amarelo representa o estado antes da ICT, e azul representa o estado depois da ICT.

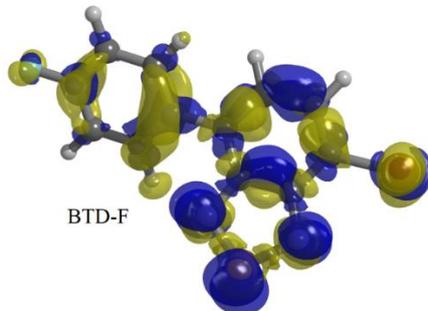


Figura 3.6. Diferença de densidades eletrônicas nos estados S_0 e S_1 da estrutura BTD-F calculadas usando o nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p) . Amarelo representa o estado antes da ICT, e azul representa o estado depois da ICT.

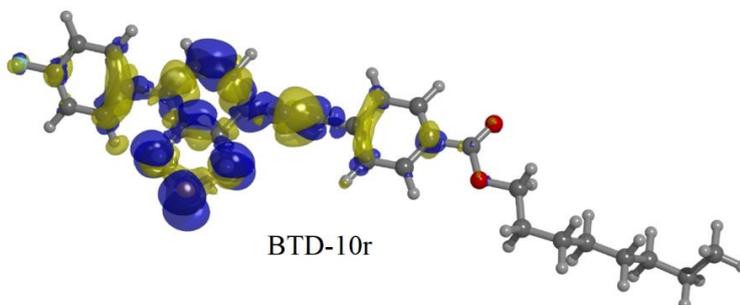


Figura 3.7. Diferença de densidades eletrônicas nos estados S_0 e S_1 da estrutura BTD-10r calculadas usando o nível de cálculo PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d, p) . Amarelo representa o estado antes da ICT, e azul representa o estado depois da ICT.

De forma semelhante, as três estruturas (BTD-F, BTD-Cl e BTD-Br) não demonstraram nenhuma diferença significativa na diferença de densidade de eletrônica, no processo de ICT, portanto, isso torna a seleção de uma dessas estruturas, para a adição de uma segunda extensão π , uma tarefa difícil. Sendo assim, os valores de HOMO, LUMO (também de *band gaps*) e momentos de dipolo, podem ser observados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Valores calculados de HOMO e LUMO, *Band gaps*, momentos de dipolo, absorção máxima ($S_0 \rightarrow S_1$), emissão máxima ($S_1 \rightarrow S_0$) e deslocamento de Stokes dos quatro derivados de BTD.

Derivados BTD	HOMO	LUMO	<i>Band-gap</i>	Momento de Dipolo	Absorção Máxima	Emissão Máxima	Deslocamento de Stokes
BTD-F S_0	-6,656 eV	-2,860 eV	3,795 eV	1,261 Debye	388 nm	500 nm	112 nm
BTD-F S_1	-6,025 eV	-3,244 eV	2,780 eV	1,203 Debye			
BTD-Cl S_0	-6,687 eV	-2,907 eV	3,781 eV	1,161 Debye	393 nm	508 nm	115 nm
BTD-Cl S_1	-6,097 eV	-3,316 eV	2,781 eV	1,087 Debye			
BTD-Br S_0	-6,683 eV	-2,916 eV	3,767 eV	1,152 Debye	395 nm	492 nm	97 nm
BTD-Br S_1	-6,086 eV	-3,314 eV	2,771 eV	1,069 Debye			
BTD-10r S_0	-6,272 eV	-2,935 eV	3,337 eV	1,135 Debye	493 nm	525 nm	32 nm
BTD-10r S_1	-5,737 eV	-3,252 eV	2,485 eV	0,964 Debye			

Os valores calculados dos Orbitais Moleculares, *Band gap*, momentos de dipolo, absorção e emissão obtidos no nível de cálculos (TD-)PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//(TD-)B3LYP/6-311G(d,p)

O derivado que demonstrou variações mais significativas foi o BTD-F, como observado pela Tabela 3.1. OS *band-gaps* das três BTD iniciais, BTD-BR, BTD-F e BTD-Cl foram muito próximos, mantendo as três na disputa para a inserção do segundo substituinte. Já em relação ao Deslocamento de Stokes para BTD-Br foi suficiente para eliminá-la da disputa para um base na adição do segundo substituinte, enquanto a diferença entre BTD-F e BTD-Cl, ser insignificante. O que deslocou a balança para o lado da BTD-F foram os valores de Momento de Dipolo, substancialmente melhor para a BTD-F. Com estes dados preliminares, escolhemos o derivado contendo flúor (BTD-F), como o melhor candidato para a adição da segunda extensão π , devido ao seu alto momento de dipolo, em ambos os estados primeiro excitado e fundamental. Logo, a BTD-10r foi concedida, e teve as mesmas propriedades calculadas.

É interessante destacar os valores de *band gaps* como uma das características mais desejáveis no planejamento racional de novos cristais líquidos (quanto menor o *band-*

gap, menor será a energia necessária para a excitação eletrônica) os valores de *band gaps* estão em conformidade com diversos BTDs já publicados.⁶⁶

A análise de orbitais moleculares (Figura 3.6), demonstrou que o substituinte aromático contendo flúor tem um papel na distribuição de orbitais (HOMO e LUMO de tipo π e π^*). Observa-se também uma influência direta sobre a diferença de densidade eletrônica para os processos de estabilização por ICT. Nesse sentido, parece que a seleção de um substituinte contendo flúor de um lado do anel conjugado tem um efeito benéfico para a concebida estrutura BTD-10r.¹³

3.4. Progressão Vibrônica

As Absorções e Emissões Vibrônicas entre os estados fundamental e primeiro excitado (respectivamente, $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$) foram calculadas a um nível TD-PBE1PBE/6-311+G(2d, p) nível da teoria (Figuras 3.8). A Figura 3-9 também mostra os espectros de absorção para todas as estruturas (BTD-F, BTD-Cl, BTD-Br e BTD-10r) calculadas em TD-PBE1PBE/6-311+G (2d, p), pré-otimizados no nível de cálculos B3LYP/6-311G (d, p).

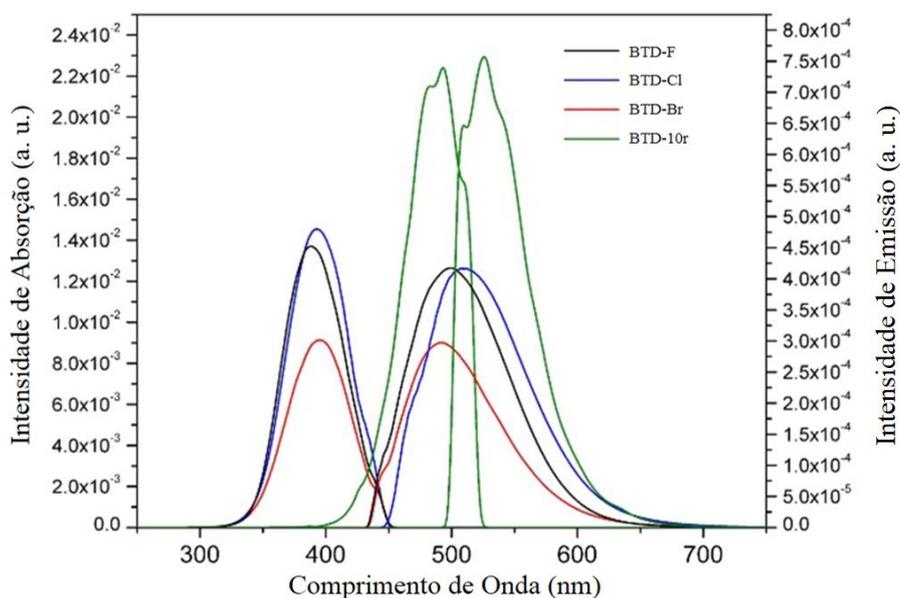


Figura 3.8. Absorções e emissões vibrônicas entre os estados fundamentais e primeiro excitado obtidos no nível de cálculo TD-PBE1PBE/6-311+G (2d, p) // B3LYP/6-311G (d, p). Resultados para os quatro derivados de BTD.

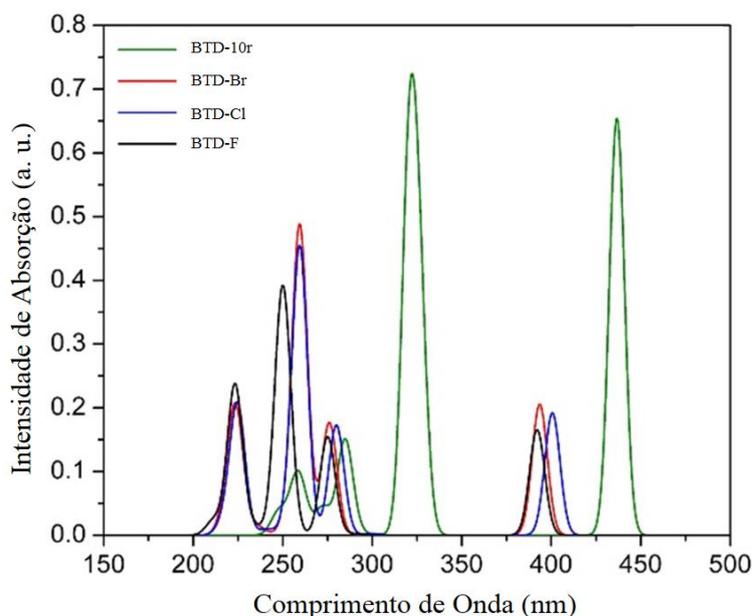


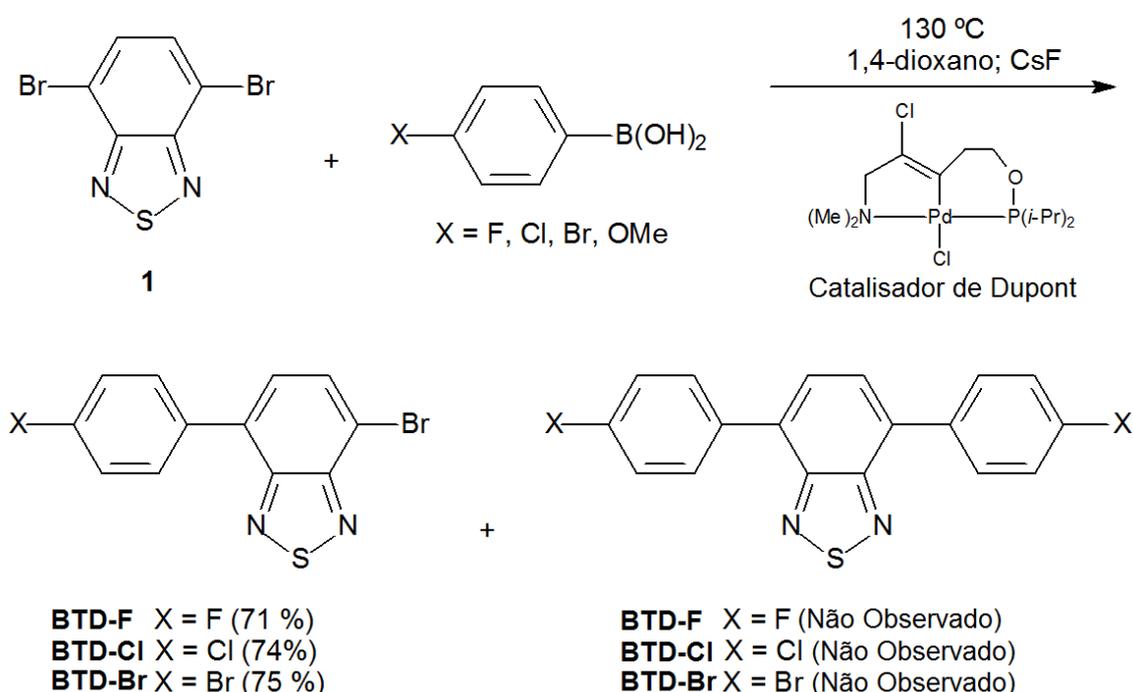
Figura 3-9. Espectro de absorção UV-Vis obtido no nível de cálculo TD-PBE1PBE/6-311+G(2d,p) // B3LYP/6-311G (d, p), para os quatros derivados de BTB.

A progressão vibrônica foi computada com o objetivo de investigar o impacto do acoplamento elétron-fóton nos espectros de absorção e emissão, que tem se mostrado pequeno para esses sistemas. Ou seja, as superfícies de energias potenciais entre os estado S_0 e S_1 estão apenas ligeiramente deslocadas, com uma pequena energia de reorganização, que ocorre quando o sistema vai de S_0 para S_1 e de S_1 para S_0 . A consequência desse pequeno relaxamento é a ausência de uma pronunciada progressão vibrônica nos espectros de absorção e emissão.

Outras duas características interessantes podem ser observadas a partir da comparação entre os espectros de absorção e emissão. Primeiro, uma pequena progressão vibrônica que reflete em uma pequena reorganização geométrica, tanto na transição $S_0 \rightarrow S_1$, quanto na $S_1 \rightarrow S_0$. Também é descrito que substituinte halogênio, na posição 4 dos substituinte arila no anel BTB, não tem influência direta sobre os máximos de absorção e emissão, porém a intensidade é menor para o derivado BTB-Br (contendo bromo). Mais uma vez, o efeito principal do halogênio é no momento dipolo, justificando, assim, o uso de estruturas fluoradas. Uma grande extensão- π presente na BTB-10r, justifica o deslocamento para o vermelho observado em ambos os espectros de absorção e de emissão.

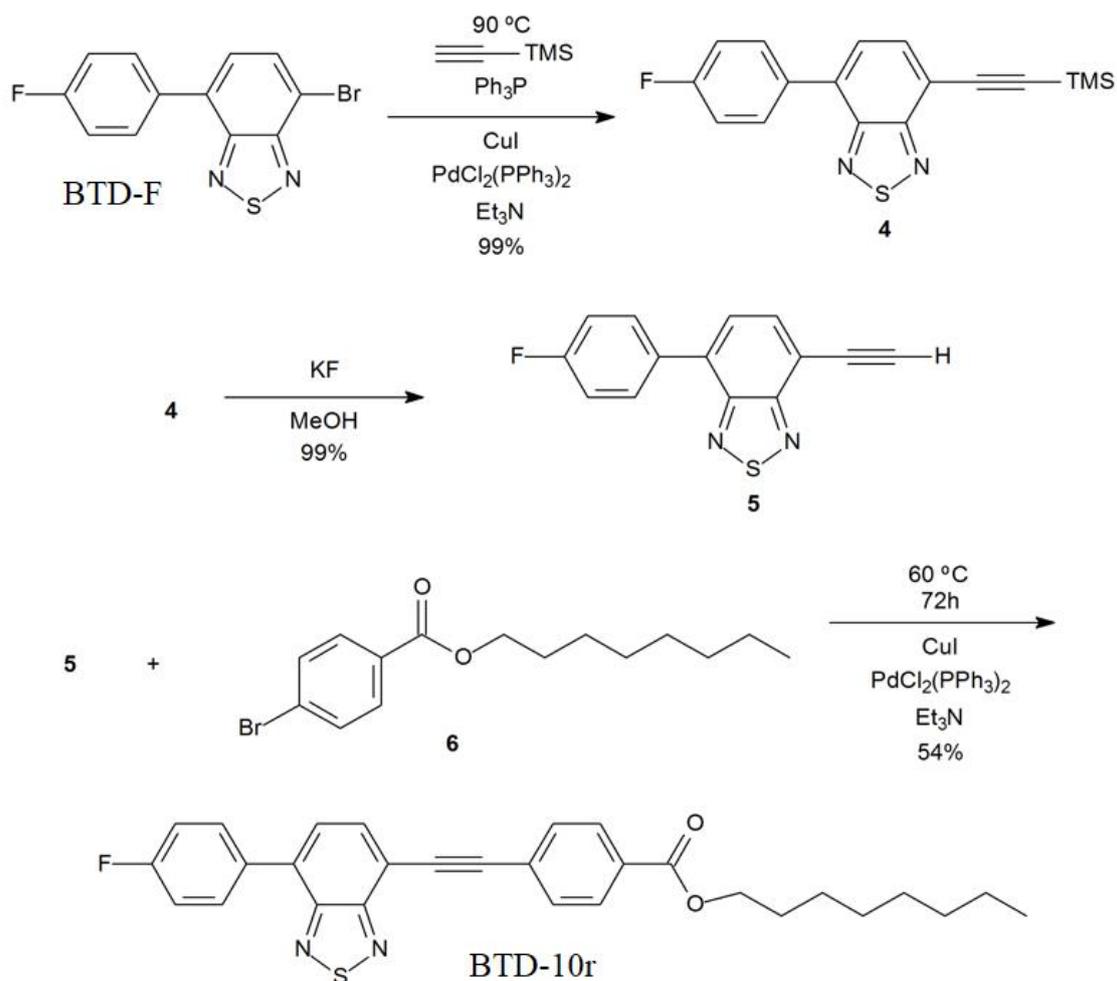
3.5.A Síntese dos Derivados

Uma vez que a investigação teórica indicou a alta estabilidade desses candidatos, as sínteses destas estruturas foram iniciadas. As sínteses dos três derivados BTD não-simétricos (BTD-F, BTD-Br e BTD-Cl e BTD-10r) foram realizadas nos grupos dos professores Brenno A. D. Neto e Alexandre A. M. Lapis através de reações de acoplamentos cruzados. As reações de Suzuki utilizaram o catalisador de Dupont⁶⁷ (Esquema 3.3) como fonte ativa de paládio.



Esquema 3.3. Reação de acoplamento-cruzado de Suzuki para alcançar derivados BTD não-simétricos. Com a relação entre BTD-1 (1; 4,7-bibromo-2,1,3-benzotiazola) e ácido borônico 1:1.

O Catalisador de Dupont provou ser muito eficaz para a síntese de BTD não-simétricas, como os BTD-F, BTD-Cl e BTD-F, obtendo um bom rendimento (71-75 %). Considerando-se que há um substituinte muito deficiente em elétrons no grupo fenil do derivado BTD-F, de um lado do anel BTD, resultando em uma maior polarização da estrutura (alto momento de dipolo, coerente com o calculado), logo a incorporação, pelo lado oposto de um grupo alquil de cadeia longa (C8) foi uma estratégia de tentar observar o comportamento de um possível cristal líquido (Esquema 3.4).



Esquema 3.4. Esquema de síntese do derivado BTD-10r.

A adição de uma extensão π do derivado BTD-F, foi realizada usando paládio para promover a reação de acoplamento cruzado de Sonogashira, com trimetil-silil-acetileno, proporcionando o composto BTD-4. Composto BTD-4 (4) foi tratado diretamente com Fluoreto de Potássio (KF) para gerar o composto BTD-5 (5), que foi imediatamente submetido a um segundo acoplamento cruzado de Sonogashira, uma reação com bromo-éster (6), gerando um composto final não-simétrico BTD-10r com 54% de rendimento (considerando as três etapas). O derivado BTD-10r exibiu uma cadeia lateral alquil longa e um núcleo rígido polar, nos dando ferramentas para estimar uma possível arquitetura molecular de cristal líquido.

As estruturas intermediárias na síntese da BTD-10r, não foram caracterizadas. O comportamento de cristal líquido ainda será testado.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, uma série de novos derivados de BTB foi planejada, calculados, e em seguida sintetizados. Os cálculos DFT revelaram características muito interessantes sobre as novas estruturas (BTB-F, BTB-Cl e BTB-Br), permitindo um projeto reacional de um candidato a ser aplicado como material com características de cristal líquido ou, até mesmo, para ser usado em aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Na análise de diferença de mapa de densidade eletrônica tivemos certa semelhança entre as três moléculas estudadas, todas apresentando o mesmo padrão comparativo entre os estados fundamental (S_0) e primeiro excitado (S_1), ou seja, o objetivo de selecionar a melhor, entre as três, molécula luminescente falhou nessa etapa, porém serviu para apontar a eficiência do anel BTB em estabilizar a molécula, durante a excitação.

Na análise dos orbitais moleculares dos estados fundamental (S_0), tivemos uma grata surpresa com duas das moléculas, a BTB-F e a BTB-10r. Enquanto a molécula BTB-F se destacava por apresentar o maior momento de dipolo 1,261 D e 1,203 D, em S_0 e S_1 , respectivamente, cerca de 0,1 eV maior que os outros estados, a BTB-10r se destacava-se pelos baixos *band gaps* entre os estado S_0 e S_1 .

A presença de um átomo de flúor na estrutura do intermediário BTB-F aumentou o momento dipolo da estrutura, portanto, um efeito benéfico para o comportamento de cristal líquido. Uma vez que todas as estruturas de interesse foram calculadas e tiveram suas propriedades eletrônicas e geométricas investigadas, via cálculos teóricos DFT, sua síntese foi realizada, através de reações de acoplamento cruzado (Suzuki e Sonogashira).

As estruturas BTB-F, BTB-Cl e BTB-Br e BTB-10r tiveram excelentes rendimentos sintéticos e além dos resultados teóricos, já citados, porém mais estudos precisam ser feitos, como os das propriedades fotofísicas experimentais.

Referências Bibliográficas

- (1) Abrams, B. L.; H., H. P. *Chemical reviews* **2004**, *104*, 5783.
- (2) Ingle, J. D.; Crouch, S. R. *Spectrochemical analysis*; Prentice Hall, 1998.
- (3) Valeur, B. *Molecular fluorescence : principles and applications*; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 2002.
- (4) Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Organic Letters* **2003**, *5*, 4245.
- (5) ©lighting.com; Lighting (Disponível em: <http://lighting.com/history-oled-lighting/>): 01 de Janeiro de 2013.
- (6) Neto, B. A. d. S., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- (7) Facchetti, A. *Chemistry of Materials* **2010**, *23*, 733.
- (8) Gao, Z. Q.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T.; Wu, S. K.; Yan, Z. L.; Zhang, X. H. *Synthetic Metals* **1999**, *105*, 141.
- (9) Cui, Y. T.; Zhang, X. J.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3824.
- (10) Kim, D. Y.; Lee, S. K.; Kim, J. L.; Kim, J. K.; Lee, H.; Cho, H. N.; Hong, S. I.; Kim, C. Y. *Synthetic Metals* **2001**, *121*, 1707.
- (11) Holdcroft, S. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1753.
- (12) Robin, M. P.; Wilson, P.; Mabire, A. B.; Kiviahio, J. K.; Raymond, J. E.; Haddleton, D. M.; O'Reilly, R. K. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 2875.
- (13) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; da Silva Júnior, E. N.; Dupont, J. *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2013*, 228.
- (14) Lopes, T. O.; da Silva Filho, D. A.; Lapis, A. A. M.; de Oliveira, H. C. B.; Neto, B. A. D. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2013**, n/a.
- (15) Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; Pasquini, C.; Da Unicamp, E. *Princípios de análise instrumental*; 6ª Edição ed.; Bookman: Porto Alegre, 2009.
- (16) Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 6791.
- (17) Liu, J.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 957.
- (18) Jegou, G.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7926.
- (19) Ishi-i, T.; Sakai, M.; Shinoda, C. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 9475.
- (20) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Velusamy, M.; Tao, Y. T.; Chuen, C. H. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 83.
- (21) Amacher, A.; Luo, H. W.; Liu, Z. T.; Bircher, M.; Cascella, M.; Hauser, J.; Decurtins, S.; Zhang, D. Q.; Liu, S. X. *Rsc Advances* **2014**, *4*, 2873.
- (22) Netz, P. A. *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 3296.
- (23) Kohler, A.; Wilson, J. S.; Friend, R. H.; Al-Suti, M. K.; Khan, M. S.; Gerhard, A.; Bassler, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9457.
- (24) Beaujuge, P. M.; Tsao, H. N.; Hansen, M. R.; Amb, C. M.; Risko, C.; Subbiah, J.; Choudhury, K. R.; Mavrinskiy, A.; Pisula, W.; Bredas, J. L.; So, F.; Mullen, K.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8944.
- (25) Bloking, J. T.; Han, X.; Higgs, A. T.; Kastrop, J. P.; Pandey, L.; Norton, J. E.; Risko, C.; Chen, C. E.; Bredas, J. L.; McGehee, M. D.; Sellinger, A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5484.
- (26) Polander, L. E.; Pandey, L.; Barlow, S.; Tiwari, P.; Risko, C.; Kippelen, B.; Bredas, J. L.; Marder, S. R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23149.

- (27) Ko, S. W.; Mondal, R.; Risko, C.; Lee, J. K.; Hong, S. H.; McGehee, M. D.; Bredas, J. L.; Bao, Z. A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6685.
- (28) Yang, X. H.; Jaiser, F.; Neher, D.; Lawson, P. V.; Bredas, J. L.; Zojer, E.; Guntner, R.; de Freitas, P. S.; Forster, M.; Scherf, U. *Adv. Funct. Mat.* **2004**, *14*, 1097.
- (29) Zhang, X.; Steckler, T. T.; Dasari, R. R.; Ohira, S.; Potscavage, W. J.; Tiwari, S. P.; Coppee, S.; Ellinger, S.; Barlow, S.; Bredas, J. L.; Kippelen, B.; Reynolds, J. R.; Marder, S. R. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 123.
- (30) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- (31) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- (32) Cho, N.; Song, K.; Lee, J. K.; Ko, J. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 11433.
- (33) Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M.; Suresh, P.; Balraju, P.; Sharma, G. D. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1320.
- (34) Li, W. W.; Du, C.; Li, F. H.; Zhou, Y.; Fahlman, M.; Bo, Z. S.; Zhang, F. L. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5327.
- (35) Jin, S. H.; Jang, M. S.; Suh, H. S.; Cho, H. N.; Lee, J. H.; Gal, Y. S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 643.
- (36) Tan, S. T.; Zou, Y. P.; Zhu, W. G.; Jiang, C. Y. *Opt. Mater.* **2006**, *28*, 1108.
- (37) Kato, S.; Matsumoto, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Ishi-i, T.; Mataka, S. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 2303.
- (38) Lin, L. Y.; Tsai, C. H.; Lin, F.; Huang, T. W.; Chou, S. H.; Wu, C. C.; Wong, K. T. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7509.
- (39) Pop, F.; Amacher, A.; Avarvari, N.; Ding, J.; Daku, L. M. L.; Hauser, A.; Koch, M.; Hauser, J.; Liu, S.-X.; Decurtins, S. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 2504.
- (40) Moro, A. V.; Ferreira, P. C.; Migowski, P.; Rodembusch, F. S.; Dupont, J.; Ludtke, D. S. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 201.
- (41) Li, Y.; Li, A. Y.; Li, B. X.; Huang, J.; Zhao, L.; Wang, B. Z.; Li, J. W.; Zhu, X. H.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Ma, D. G.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5318.
- (42) Sakurai, H.; Ritonga, M. T. S.; Shibatani, H.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2754.
- (43) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Journal of Chemical Education* **2011**, *88*, 731.
- (44) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited states and photochemistry of organic molecules*; VCH: New York, 1995.
- (45) Sun, W.; Li, S.; Hu, R.; Qian, Y.; Wang, S.; Yang, G. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 5888.
- (46) Olympus®; OLYMPUS MICROSCOPY RESOURCE CENTER (Disponível em <http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/fluorescence/fluorescenceintro.html>): 13 de Janeiro de 2014.
- (47) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*; 3rd ed.; Springer: New York, 2006.
- (48) Behlke, M. A.; Huang, L.; Bogh, L.; Rose, S.; Devor, E. J.; Integrated DNA Technologies: 2005.
- (49) Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure*; 2d ed.; Van Nostrand: New York, 1950; Vol. 3.
- (50) Atkins, P. W.; Jones, L. *Chemical principles : the quest for insight*; 5th ed.; W.H. Freeman: New York, 2010.
- (51) Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*; 4th ed.; OUP Oxford: Nova York - E.U.A, 2011.

- (52) Levine, I. N. *Quantum chemistry*; 5th ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J., 2000.
- (53) Lykos, P.; Nesbet; Sinanoglu; Slater; Pratt, G. W.; Delbruck; Lowdin; Harris, G. M. *Reviews of Modern Physics* **1963**, *35*, 496.
- (54) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, 1996.
- (55) Sherrill, C. D. In *Notes on Quantum Chemistry of The Sherrill Group* (Disponível em: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/hf-intro/hf-intro.html>); School of Chemistry and Biochemistry of Georgia Institute of Technology: Atlanta - EUA, 2000: 02 de Janeiro de 2014.
- (56) Hinchliffe, A. *Molecular Modelling for Beginners*; 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: Londres - UK, 2008.
- (57) Pratt, G. W. *Physical Review* **1956**, *102*, 1303.
- (58) Adams, W. H. *Physical Review* **1962**, *127*, 1650.
- (59) ALCÁCER, L. *Introdução à Química Computacional*; IST PRes: Lisboa, 2007.
- (60) Mueller, M. P. *Fundamentals of quantum chemistry: molecular spectroscopy and modern electronic structure computations*; Kluwer Academic Publishers, 2001.
- (61) Young, D. C. *CHEMISTRY COMPUTATIONAL CHEMISTRY A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*; John Wiley & Sons Inc., 2001; Vol. 9.
- (62) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*; Wiley-VCH, 2000.
- (63) Cohen, A. J.; Mori-Sanchez, P.; Yang, W. T. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 289.
- (64) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, user's reference, Revision A.02*, 2009.
- (65) Fonseca, T. L.; de Oliveira, H. C. B.; Castro, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 119.
- (66) Vasconcelos, U. B.; Dalmolin, E.; Merlo, A. A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1027.
- (67) Rosa, G. R.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Synthesis* **2003**, *2003*, 2894.
- (68) Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1970**, *7*, 629.

Anexo 1: Métodos de Síntese dos quatro derivados

Informações Gerais

Todos os produtos químicos foram adquiridos a partir de fontes comerciais e utilizados sem purificação adicional. Os produtos sintetizados foram purificados por cromatografia em coluna de sílica gel (200-400 Mesh), com diferentes proporções de misturas dos solventes hexano/acetato de etila, ou com éter etílico puro.

Os espectros de RMN foram registrados num instrumento de 7,05 T, utilizando uma sonda de diâmetro interno 5 milímetros operando a 300 MHz para ^1H e a 75 MHz para ^{13}C . Os desvios químicos foram expressos em partes por milhão (ppm) e referenciado pelos sinais de trimetil-silano (TMS) ou de átomos de hidrogênio residual dos solventes deuterados (CDCl_3 , $\text{DMSO-}d_6$), dependendo do caso, tal como indicado.

Sínteses dos derivados BTD-F, BTD-Cl e BTD-Br

Num tubo de Schlenk, carregado com N_2 ou Argônio, adicionado de 1,70 mmol da **BTD 3**⁶⁸, 1,87 mmol do ácido borônico, 1,87 mmol (284 mg) CsF , 3 mol% de catalisador de Dupont⁶⁷ e 5 ml de 1,4-dioxano anidro. A mistura foi deixada a reagir a 130 °C durante 18 h. O solvente é removido e o material bruto foi purificado por coluna cromatográfica (éter de etilo puro).

BTD-F. 71% de rendimento. ^1H RMN (CDCl_3 - 300 MHz): δ ppm 7.94-7.84 (m, 2H), 7.73 (d, $J = 6.5$ Hz), 7.54 (d, $J = 6.5$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3 - 75 MHz): δ ppm 164.7, 164.5, 161.4, 161.3, 153.8, 153.0, 152.9, 133.3, 132.9, 132.6, 132.5, 132.3, 132.2, 130.9, 130.8, 128.1, 127.9, 115.8, 115.7, 115.6, 115.5.

BTD-Cl. 74% de rendimento. ^1H RMN (CDCl_3 - 300 MHz): δ ppm 7.98-7.39 (m, 6H). ^{13}C RMN (CDCl_3 - 75 MHz): δ ppm 153.8, 152.9, 134.9, 134.8, 132.3, 132.2, 130.4, 128.9, 128.4, 128.1, 113.9, 113.5.

BTD-F. 75% de rendimento. ^1H RMN (CDCl_3 - 300 MHz): δ ppm 7.72-7.20 (m, 6H). ^{13}C RMN ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ 3:1 v/v - 75 MHz): δ ppm 152.2, 135.4, 134.7, 131.0, 130.1, 129.8, 127.6, 124.1, 122.2, 113.0, 112.7.

Síntese do bromo-éster (6)

Em um frasco de 100 ml foi adicionado, sob atmosfera inerte, 4,97 mmol de ácido 4-bromobenzóico, 7,46 mmol de octanol, 7,46 mmol de DMAP, 7,46 mmol de DCC e 20 mL de CH₂Cl₂ anidro. A mistura foi agitada durante 5 dias a 30 °C. O sólido formado foi filtrado e a fase orgânica evaporada. O produto bruto foi então purificado por coluna cromatográfica com misturas de hexano/acetato de etila (85:15 v / v). 81% de rendimento.

¹H RMN (CDCl₃ - 300 MHz): δ ppm 7.58 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.43 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 3.63 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz), 1.81-1.75 (sl, 2H), 1.65-1.46 (m, 2H), 1.43-1.15 (m, 8H), 0.88 (t, 3H, *J* = 5.8 Hz). ¹³C RMN (CDCl₃ - 75 MHz): δ ppm 158.9, 131.6, 131.6, 131.0, 128.4, 118.4, 62.9, 32.7, 31.8, 29.4, 29.3, 25.7, 22.6, 14.1.

Síntese da planejada BTD-10r

Num tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, uma mistura de 0,65 mmol de BTD-F, 1,30 mmol de trimetilsililacetileno, iodeto cuproso (4 mg), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (4 mg) e trifetilfosfina (4 mg) foram suspensos em trietilamina anidra (4mL). A mistura foi aquecida a 90 °C, durante 4 horas. O solvente foi removido e o produto bruto filtrado através de sílica em éter etílico puro. O solvente foi removido e o sólido permaneceu (BTD-4) imediatamente dissolvido em metanol (15 mL). 1,28 mmol de KF foi adicionado e deixado a reagir durante 18 h a 25 °C. O solvente foi removido e o produto bruto filtrado através de sílica com éter etílico puro. O solvente é então removido e o sólido (BTD-5) foi imediatamente submetidos a um segundo método de Sonogashira. A BTD-5, foi então dissolvida em 5 ml de trietilamina anidra. Adicionou-se 0,64 mmol de bromo-éster (6), iodeto cuproso (5 mg), e Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5 mg). A mistura foi aquecida durante 72 h a 60 °C. O solvente foi então removido e o produto bruto purificado, usando misturas de éter etílico/hexano (25:75 v/v). O composto BTD-10r final foi isolado em 54%, considerando os três passos.

¹H RMN (CDCl₃ - 300 MHz): δ ppm 7.99-7.88 (m, 5H), 7.75-7.56 (m, 4H), 7.29-7.25 (m, 1H), 4.31 (t, 2H, *J* = 8.3 Hz), 1.80-1.26 (m, 12H), 0.89 (t, 3H, *J* = 5.8 Hz). ¹³C RMN (CDCl₃ - 75 MHz): δ ppm 165.9, 164.6, 161.3, 153.8, 133.3, 132.4, 131.6, 131.1, 131.0, 130.9, 129.6, 127.9, 127.8, 115.8, 115.5, 77.8, 65.4, 31.8, 29.7, 29.2, 29.1, 28.6, 25.9, 22.6, 14.1. Anal. Calcd para C₂₉H₂₇FN₂O₂S: C, 71.58; H, 5.59; N, 5.76. Encontrado: C, 71.73; H, 5.72; N, 5.89.

Anexo 2: Coordenadas Cartesianas das Estruturas Otimizadas

Tabela A.1. Coordenadas cartesianas da BTB-Br no estado fundamental

Orientação Otimizada em S_0				
Número do Centro	Número Atômico	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-3,734001	1,567938	1,198134
2	6	-3,224617	0,765329	0,680993
3	6	-1,920700	-1,301907	-0,646407
4	6	-1,835377	0,707846	0,672687
5	6	-3,952883	-0,218392	0,020095
6	6	-3,310348	-1,253853	-0,650120
7	6	-1,156510	-0,330496	0,017595
8	1	-1,274493	1,478223	1,182973
9	1	-3,883516	-2,005885	-1,176405
10	1	-1,424330	-2,094731	-1,193620
11	6	0,320073	-0,431909	0,039009
12	6	3,206769	-0,714619	0,061583
13	6	0,960185	-1,647433	0,143652
14	6	1,176069	0,719327	-0,054776
15	6	2,625619	0,581197	-0,047884
16	6	2,376210	-1,795712	0,153549
17	1	0,365577	-2,547068	0,248382
18	1	2,795848	-2,789206	0,245998
19	7	0,781153	1,989605	-0,173822
20	7	3,274698	1,739099	-0,156187
21	16	2,134093	2,907333	-0,261194
22	35	-5,867410	-0,139191	0,022161
23	35	5,096883	-0,909488	0,081949

Tabela A.2. Coordenadas cartesianas da BTB-Br no primeiro estado excitado.

Orientação Otimizada em S_1				
Número do Centro	Número Atômico	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	3,700299	1,860851	-0,554000
2	6	3,194919	0,934572	-0,314120
3	6	1,919591	-1,470284	0,304617
4	6	1,815032	0,878040	-0,305636
5	6	3,936550	-0,210823	-0,007464

6	6	3,296907	-1,416485	0,311215
7	6	1,122391	-0,330485	-0,008482
8	1	1,233882	1,763099	-0,517877
9	1	3,880436	-2,291430	0,565765
10	1	1,447749	-2,402196	0,582464
11	6	-0,328658	-0,408410	-0,024415
12	6	-3,155800	-0,714262	-0,039517
13	6	-0,957927	-1,686769	-0,089921
14	6	-1,181687	0,750543	0,011499
15	6	-2,611249	0,593340	0,023923
16	6	-2,329809	-1,845682	-0,109044
17	1	-0,348886	-2,575623	-0,174418
18	1	-2,770434	-2,830376	-0,179465
19	7	-0,776813	2,033829	0,068287
20	7	-3,323171	1,727816	0,100899
21	16	-2,187282	2,964875	0,136247
22	35	5,829898	-0,132920	-0,010357
23	35	-5,023275	-0,945184	-0,035433

Tabela A.3. Coordenadas cartesianas da BTd-F no estado fundamental.

Orientação Otimizada em S_0					
Número do Centro	Número Atômico	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z	
1	1	-4,818062	1,449494	1,206101	
2	6	-4,274338	0,664710	0,695297	
3	6	-2,934410	-1,381544	-0,634123	
4	6	-2,884844	0,633103	0,685205	
5	6	-4,973079	-0,334487	0,035305	
6	6	-4,324352	-1,359686	-0,635388	
7	6	-2,188458	-0,394244	0,028900	
8	1	-2,335259	1,412784	1,193166	
9	1	-4,903920	-2,112462	-1,154769	
10	1	-2,421642	-2,164122	-1,180490	
11	6	-0,710072	-0,468134	0,047990	
12	6	2,182529	-0,695748	0,060662	
13	6	-0,045915	-1,670758	0,152470	
14	6	0,124405	0,698762	-0,050303	
15	6	1,576597	0,588680	-0,047484	
16	6	1,372810	-1,792036	0,156316	

17	1	-0,622780	-2,581419	0,260956
18	1	1,811763	-2,777274	0,247838
19	7	-0,295068	1,961148	-0,169845
20	7	2,202997	1,758734	-0,158384
21	16	1,039651	2,904730	-0,261672
22	9	-6,322998	-0,304369	0,038848
23	35	4,076621	-0,855264	0,074081

Tabela A.4. Coordenadas cartesianas da BTDF no primeiro estado excitado.

Orientação Otimizada em S_1				
Número do Centro	Número Atômico	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	4,783490	1,737456	-0,580921
2	6	4,239975	0,833946	-0,335052
3	6	2,920468	-1,544455	0,310959
4	6	2,859482	0,803636	-0,324806
5	6	4,944641	-0,323981	-0,016259
6	6	4,298520	-1,515737	0,315776
7	6	2,146583	-0,391113	-0,013782
8	1	2,291414	1,695052	-0,544605
9	1	4,886662	-2,386409	0,576305
10	1	2,428613	-2,462654	0,598706
11	6	0,694034	-0,442502	-0,027932
12	6	-2,136763	-0,696709	-0,040471
13	6	0,042001	-1,709667	-0,094652
14	6	-0,137757	0,731512	0,010697
15	6	-1,567413	0,601770	0,024482
16	6	-1,332620	-1,843529	-0,112649
17	1	0,635320	-2,608915	-0,181469
18	1	-1,791640	-2,819703	-0,184243
19	7	0,293840	2,007798	0,070336
20	7	-2,260157	1,748141	0,105769
21	16	-1,099726	2,964670	0,141848
22	9	-4,006887	-0,892429	-0,034038
23	35	6,282234	-0,296125	-0,019179

Tabela A.5. Coordenadas cartesianas da BTd-Cl no estado fundamental.

Orientação Otimizada em S_0					
Número do Centro	Número Atômico	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z	
1	1	-4,428152	1,511515	1,201180	
2	6	-3,907306	0,714749	0,686188	
3	6	-2,586016	-1,342118	-0,638974	
4	6	-2,518160	0,671024	0,676257	
5	6	-4,626725	-0,276930	0,028544	
6	6	-3,975463	-1,307103	-0,640423	
7	6	-1,830147	-0,362221	0,022322	
8	1	-1,963917	1,447672	1,184074	
9	1	-4,546512	-2,063384	-1,163147	
10	1	-2,082805	-2,131080	-1,185298	
11	6	-0,352683	-0,449799	0,042101	
12	6	2,536686	-0,705587	0,060892	
13	6	0,298962	-1,659242	0,146306	
14	6	0,492521	0,709295	-0,052994	
15	6	1,943322	0,584737	-0,047900	
16	6	1,716317	-1,794309	0,154177	
17	1	-0,286968	-2,564421	0,252205	
18	1	2,145293	-2,783850	0,246211	
19	7	0,085625	1,975841	-0,171654	
20	7	2,581385	1,748652	-0,157136	
21	16	1,429818	2,906185	-0,260826	
22	35	4,428546	-0,883019	0,078528	
23	17	-6,384120	-0,222127	0,033650	

Tabela A.6. Coordenadas cartesianas da BTd-Cl no primeiro estado excitado.

Orientação Otimizada em S_1					
Número do Centro	Número Atômico	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z	
1	1	4,393731	1,804509	-0,553448	
2	6	3,875090	0,884903	-0,315555	
3	6	2,577792	-1,508456	0,300037	
4	6	2,495086	0,842105	-0,306545	
5	6	4,605525	-0,267359	-0,011274	
6	6	3,955062	-1,466841	0,305711	
7	6	1,791185	-0,360593	-0,010938	

8	1	1,922057	1,732678	-0,517435
9	1	4,534905	-2,344996	0,557971
10	1	2,097627	-2,436326	0,576707
11	6	0,340036	-0,425220	-0,026264
12	6	-2,489740	-0,705444	-0,039239
13	6	-0,301111	-1,698611	-0,091186
14	6	-0,503019	0,741536	0,010099
15	6	-1,933229	0,597413	0,023402
16	6	-1,673899	-1,844925	-0,109122
17	1	0,299876	-2,592826	-0,176077
18	1	-2,123788	-2,825463	-0,179065
19	7	-0,086048	2,021034	0,067025
20	7	-2,635418	1,737974	0,100854
21	16	-1,488078	2,965040	0,135544
22	35	-4,358207	-0,919738	-0,033397
23	17	6,343509	-0,213616	-0,015199

Tabela A.7. Coordenadas cartesianas da BTD-10r no estado fundamental.

Orientação Otimizada em S_0					
Número do Centro	Número Atômico	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z	
1	1	-10,620824	1,747979	1,409261	
2	6	-10,122666	0,918018	0,923976	
3	6	-8,901111	-1,244016	-0,333913	
4	6	-8,737168	0,856595	0,833805	
5	6	-10,877224	-0,109413	0,378889	
6	6	-10,287651	-1,192256	-0,255096	
7	6	-8,098306	-0,229110	0,212446	
8	1	-8,144888	1,658343	1,251037	
9	1	-10,910325	-1,966536	-0,685402	
10	1	-8,436887	-2,073645	-0,853416	
11	6	-6,624632	-0,333938	0,149835	
12	6	-3,713040	-0,634274	0,012078	
13	6	-5,977581	-1,548399	0,272382	
14	6	-5,771528	0,806606	-0,048898	
15	6	-4,328685	0,657863	-0,121508	
16	6	-4,571143	-1,701475	0,204214	
17	1	-6,569341	-2,437502	0,455150	
18	1	-4,150398	-2,693031	0,318232	

19	7	-6,170325	2,072661	-0,203700
20	7	-3,681290	1,804495	-0,322988
21	16	-4,821401	2,977062	-0,415099
22	9	-12,223738	-0,050542	0,460125
23	6	-2,309426	-0,782927	-0,048234
24	6	-1,105670	-0,904513	-0,098080
25	6	0,307575	-1,019918	-0,158782
26	6	1,103988	0,124590	-0,356025
27	6	0,936984	-2,272393	-0,022816
28	6	2,484934	0,018040	-0,414688
29	1	0,622074	1,088684	-0,460981
30	6	2,317076	-2,371889	-0,082341
31	1	0,330022	-3,156415	0,128950
32	6	3,103161	-1,230655	-0,278115
33	1	3,093328	0,899561	-0,565959
34	1	2,811766	-3,329498	0,021233
35	6	4,582940	-1,403993	-0,331898
36	8	5,147637	-2,467298	-0,215667
37	8	5,230845	-0,236864	-0,526135
38	6	6,675358	-0,311889	-0,589975
39	1	6,956395	-0,955454	-1,428663
40	1	7,038026	-0,783217	0,325322
41	6	7,198095	1,103818	-0,768994
42	1	6,717520	1,537056	-1,651981
43	1	6,886244	1,709854	0,088822
44	6	8,724453	1,173277	-0,931959
45	1	9,028598	0,551491	-1,783735
46	1	8,992308	2,201342	-1,200296
47	6	9,527007	0,763467	0,310810
48	1	9,323821	-0,283826	0,563531
49	1	9,186050	1,355806	1,169917
50	6	11,039547	0,946817	0,137663
51	1	11,370717	0,364972	-0,730239
52	1	11,250597	1,997742	-0,100554
53	6	11,844359	0,541380	1,379155
54	1	11,660771	-0,518459	1,599281
55	1	11,462728	1,100282	2,242302
56	6	13,358777	0,778535	1,270539
57	1	13,541703	1,836945	1,047126
58	1	13,811085	0,594672	2,251432

59	6	14,067407	-0,092940	0,227572
60	1	13,715098	0,113699	-0,786357
61	1	13,901478	-1,156789	0,426142
62	1	15,146880	0,080988	0,239293

Tabela A.8. Coordenadas cartesianas da BTD-10r no primeiro estado excitado.

Orientação Otimizada em S_1				
Número do Centro	Número Atômico	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-10,553862	2,055402	0,798486
2	6	-10,058564	1,126970	0,542995
3	6	-8,856952	-1,302385	-0,117875
4	6	-8,678393	1,037603	0,488967
5	6	-10,820596	0,000323	0,258212
6	6	-10,236021	-1,216465	-0,080784
7	6	-8,030175	-0,183884	0,169095
8	1	-8,072597	1,908912	0,685595
9	1	-10,865901	-2,065083	-0,316132
10	1	-8,411374	-2,242585	-0,412564
11	6	-6,577799	-0,303100	0,140484
12	6	-3,722628	-0,684489	0,063230
13	6	-5,975600	-1,591146	0,257833
14	6	-5,696672	0,827123	0,002359
15	6	-4,273205	0,633230	-0,053121
16	6	-4,613321	-1,780615	0,230131
17	1	-6,606862	-2,453089	0,422047
18	1	-4,197828	-2,774052	0,342463
19	7	-6,072900	2,113459	-0,118812
20	7	-3,544723	1,743305	-0,221850
21	16	-4,657247	3,003265	-0,292964
22	9	-12,16061	0,086333	0,302381
23	6	-2,347748	-0,885139	0,013875
24	6	-1,136026	-1,040213	-0,032981
25	6	0,260288	-1,144516	-0,098528
26	6	1,043314	0,022158	-0,280701
27	6	0,911950	-2,396806	0,012330
28	6	2,421142	-0,065686	-0,350043
29	1	0,541535	0,977902	-0,364826
30	6	2,289163	-2,472246	-0,057960
31	1	0,316817	-3,290607	0,152010

32	6	3,056488	-1,311874	-0,239876
33	1	3,018829	0,824808	-0,489699
34	1	2,802318	-3,421978	0,024927
35	6	4,539282	-1,463092	-0,309178
36	8	5,115160	-2,522217	-0,210576
37	8	5,165284	-0,285909	-0,495516
38	6	6,612097	-0,334988	-0,576618
39	1	6,892403	-0,974693	-1,418267
40	1	6,991802	-0,799636	0,335182
41	6	7,106427	1,089660	-0,762581
42	1	6,605580	1,513826	-1,638618
43	1	6,796445	1,690155	0,099709
44	6	8,628795	1,186194	-0,947979
45	1	8,931518	0,569772	-1,804081
46	1	8,873111	2,218795	-1,220724
47	6	9,457295	0,792492	0,282898
48	1	9,279101	-0,258813	0,538277
49	1	9,117244	1,378063	1,146951
50	6	10,963016	1,006386	0,086984
51	1	11,292796	0,431111	-0,785780
52	1	11,148781	2,061274	-0,154447
53	6	11,795000	0,618454	1,316148
54	1	11,637518	-0,444968	1,539147
55	1	11,414886	1,169646	2,184879
56	6	13,302109	0,887706	1,183764
57	1	13,458955	1,949295	0,955670
58	1	13,773286	0,715824	2,157892
59	6	14,013039	0,029136	0,131728
60	1	13,639104	0,223935	-0,876789
61	1	15,088201	0,228012	0,124673
62	1	13,875247	-1,037552	0,336533

Anexo 3: Trabalhos e Resumos Publicados