UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS INSTITUTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - DOUTORADO

Antônio Carlos Ferreira de Abreu

Efeitos solvatocrômicos e térmicos em compostos orgânicos contendo grupos doadores e receptores de elétrons

Maceió - Brasil Março - 2021 Antônio Carlos Ferreira de Abreu

Efeitos solvatocrômicos e térmicos em compostos orgânicos contendo grupos doadores e receptores de elétrons

Tese apresentada no Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito necessário para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Maceió - Brasil Março - 2021

Catalogação na Fonte Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto - CRB-4 - 1767

A162e Abreu, Antônio Carlos Ferreira de.

Efeitos solvatocrômicos e térmicos em compostos orgânicos contendo grupos doadores e receptores de elétrons / Antônio Carlos Ferreira de Abreu. – 2021.

80 f. : il.

Orientador: Italo Marcos Nunes de Oliveira. Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 74-80.

1. Fluorescência. 2. Absorção. 3. Dansilcloreto. 4. Corantes fluorescentes. I. Título.

CDU: 535.37

Á minha esposa Laine e filhos: Thiago, Gabriely e Manuely

Agradecimentos

Agradeço a Deus por permitir que mais este objetivo seja atingido em minha vida. Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Italo Marcos Nunes, pela contribuição que deu para que este trabalho fosse concluído e também pelas excelentes aulas que ajudaram em minha formação. Agradeço ao grupo de Física teórica e computacional da UFAL na pessoa do prof. Vinícios Manzoni. Agradeço ao grupo de Química liderado pela professora Dra Adriana Ribeiro pela síntese das moléculas. Agradeço ao grupo do prof. Dr. Amando Ito. Agradeço as meus colegas da Física da Ufal que contribuíram direta ou indiretamente para a finalização deste trabalho. Agradeço à CAPES pelo patrocínio financeiro. Agradeço ao IFPI pelo patrocínio e por fazer a parceria DINTER com a UFAL, gerando assim a oportunidade de cursar o doutorado.

"Transformai-vos pela renovação do vosso entendimento...", diz a Bíblia.

Resumo

Nas últimas décadas, estudos sobre as propriedades espectroscópicas de compostos orgânicos têm despertado um grande interesse devido à enorme possibilidade de aplicações destes sistemas na identificação das condições físicas de microambientes, bem como no desenvolvimento de dispositivos eletro-ópticos. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo a análise de efeitos da polaridade de solventes sobre os espectros de emissão e absorção de duas moléculas orgânicas fluorescentes, denominadas de 2- (3-tienil) etil dansilglicinato (TEDG) e 5-(dimetilamino) -N-fenilnaftaleno-1-sulfonamida (DNFS), ambas derivadas do grupo dansila. Estes tipos de compostos possuem grupos doadores e receptadores de elétrons, exibindo uma rica fenomenologia ligada aos processos de transição eletrônicas, tais como transições eletrônicas locais, transições eletrônicas com transferência de carga e transições eletrônicas com torção molecular. Neste trabalho, foi investigado como a polaridade dos solventes afeta as propriedades espectroscópicas dos compostos, tais como o deslocamento de Stokes e variação do momento de dipolo entre os estados fundamental e excitado. Além disso, é determinado o tempo de vida do estado excitado para diferentes valores de polaridade do solvente. Os resultados mostram que o aumento da polaridade do solvente desloca a banda de emissão para grandes comprimentos de onda(red shift), indicando que o estado excitado possui uma polaridade maior que no estado fundamental. Isto é verificado pelo aumento no tempo de de vida do estado excitado à medida que a polaridade do solvente cresce.

Palavras-chave: 1. Fluorescência 2. Absorção 3. dansilcloreto 4. fluoróforos

Abstract

In the lats decades, the studies about the spectroscopic properties of organic compounds have attracted a great interest due to the enormous possibility of the application of such systems in the identification of the physical conditions of microenviromenments, as well as in the development of electro-optical devices. In this context, this work aims to analyze the effects of solvent polarity on the emission and absorption spectra of two uorescent organic molecules, namely 2-(3-thienyl)ethyl dansylglycinate (TEDG) and 5- (dimethylamino) -N-phenylnaphthalene-1-sulfonamide, both derived from the dansil groups. This kind of compound presents danor and electron acceptor groups, exhibiting a rich phenomenology assocoated with electonic transition processes, such as local electron transition, electron transition with charge transfer and electron transitions with molecular torsion. In this study, it was investigated how the polarity of the solvent affect the spectroscopic properties of the compounds, such as the Stokes shift and variation of the dipoles moment between the fundamental and excited states. In addition, the excited state lifetime is obtained for distict values of the solvent polarity. Our results show that the enhancement in the polarity of the solvent leads to red shift emission and absorption bands, indicating that he excited state exhibits a larger dipole moment than the ground state. This is verified by the increase in the life of the excited state as polarity of the solvent is enhanced.

Keywords: 1. Fluorescense. 2. Absorption. 3. Dansylchloride 4. Fluorophores

SUMÁRIO

.

.

1	INTRODUÇÃO
1.1	Composto orgânicos
1.2	Visão geral do estudo de fluorescência em compostos orgânicos
1.3	Orbitais moleculares
1.3.1	Orbitais atômicos
1.3.2	Orbitais moleculares
1.4	Fluoróforos derivados da dansila
1.5	Noção geral sofre o efeito solvatocrômico
1.6	Tempo de vida de fluorecência e eficiência quântica
1.7	Objetivo do Trabalho
2	FORMALISMO
2.1	Absorção e emissão de radiação
2.2	Interação da onda eletromagnética com um sistema molecular
2.2.1	Coeficientes de Eintein
2.3	Lei de Beer-Lambert e a força do oscilador
2.4	Regras de seleção
2.4.1	A regra de seleção de spin
2.4.2	Regra de seleção por simetria
2.5	Principio de Frank-Condon
2.6	Mais detalhes sobre o processo de Fluorescência
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS
3.1	Compostos Investigados
3.1.1	Síntese e Caracterização do Dansilglicinato de Tiofeno - TEDG
3.2	Síntese e Caracterização do Dansilanilina
3.3	Solventes
3.4	Cálculos Teóricos do TEDG
3.5	Medidas Espectroscópicas no TEDG
3.5.1	Absorção e Fluorescência Estacionária
3.5.2	Fluorescência Resolvida no Tempo
3.6	Medidas Espesc troscópicas no DNFS
3.7	Medidas de Absorção
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES
4.1	Propriedades Espectroscópicas do TEDG $\ \ldots \ \ldots$
4.1.1	Absorção do TEDG
4.1.2	Fluorescência Estacionária do TEDG
4.1.3	Fluorescência Resolvida no Tempo $\ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ .$
4.1.4	Efeitos Térmicos no TEDG

4.2	Propriedades Espectroscópicas do DFNS	65
4.2.1	Absorção do DNFS	66
4.2.2	Fluorescência Estacionária do DNFS	68
4.3	Fluorescência Resolvida no Tempo	70
5	CONCLUSÕES	72
	Referências	74

Lista de Figuras

3.6	Esquema simplificado de um aparato para medida de absorção. A) É uma fonte de luz, B) fibra óptica e C) caixa onde é colocada uma cubeta. \ldots	56
4.3	Espectros de fluorescência normalizados de TEDG em solventes com polaridades diferentes: hexano (linha contínua preta) e acetonitrila (linha tracejada vermelha). As linhas pontilhadas verticais representam as previsões teóricas para os compri- mentos de onda de emissão usando o método TD-DFT. Um desvio para o vermelho pronunciado ocorre no espectro de fluorescência do TEDG no solvente polar, em comparação com o TEDG no líquido apolar. A caixa superior mostra a imagem da fluorescência TEDG em diferentes solventes: (1) Hexano, (2)tolueno, (3)clorofór-	
4.4	mio, (4)diclorometano, (5)acetona e (6)acetonitrila	61
	vente E_T^N . A linha tracejada representa a regressão linear dos dados, com uma inclinação de regressão $m = 4.95$ e coeficiente de correlação $R = 0.94$	63
4.5	Intensidade transiente normalizada de fluorescência TDGE para solventes com po- laridades distintas: Havano (linha proto) o Acetonitrilo (linha vermelho). O detelho	
4.6	mostra a dependência do tempo de vida do estado excitado, τ , no parâmetro de polaridade do solvente E_T^N	64
4.7	fluorescência é observado conforme a temperatura da amostra é aumentada. (b) Intensidade transiente normalizada de emissão TEDG para diferentes temperaturas: T = 297 K (linha preta) e $T = 315$ K (linha vermelha). Observe que o tempo de vida da fluorescência não é afetado pela temperatura da amostra (consulte a inserção). Absorbância normalizada do fluoróforo DNFS nos solventes hexano e acetonitrila. Note que há um pequeno deslocamento na banda de absorção em solvente polar, indicando uma redução no gap de energia entre o estado fundamental e o estado	66
	localmente excitado.	67

Lista de Tabelas

1.1	A correspondência entre as transições eletrônicas e a região de absorção, de acordo com a referencia [25]	11
3.1	algumas propriedades físicas de dez solventes usados nas medidas de fluores- cências das moléculas orgânicas, onde ϵ é a constante dielétrica, n o índice de refração, E_T^N a polaridade normalizada [45] e T_E é a temperatura de ebulição.	53
4.1	Parâmetros de solventes e dados solvatocrômicos do TEDG: ϵ é a constante dielétrica do solvente e E_T^N é o parâmetro de solvente de Reichardt [9]. λ_g (ν_g) e λ_f (ν_f) são os picos dos comprimentos de onda (número de onda) de absorção e fluorescência, respectivamente. ($\nu_g - \nu_f$) è o deslocamento de Stoks. λ_g^{Th} and λ_f^{Th} , são os picos dos comprimentos de absorção e fluorescência obtidos	
4.2	do cácilos TD-DFT, enquanto $(\nu_g - \nu_f)^{Th}$ é o deslocamento de Stokes teórico. tabela com os valores dos comprimento de onda de absorção (λ_A) , de emissão de Fluorescência (λ_F) , número de ondas de absorção e emissão $(\nu_A e \nu_F)$ e	60
	deslocamento de Stokes $(\nu_A - \nu_F)$ referente ao fluoróforo dansil cloreto $\ . \ . \ .$	69

INTRODUÇÃO

Nas seções deste capítulo introdutório, apresentamos algumas propriedades dos compostos orgânicos, noções básicas do processo de fluorescência e alguns resultados ou propriedades de compostos derivados do grupo dansil que já foram relatados por outros trabalhos. Apresentamos também uma noção geral do efeito do solvente sobre as propriedades das moléculas fluorescente, que é conhecido na literatura como efeito solvatocrômico.

1.1 Composto orgânicos

Em química, os compostos orgânicos são geralmente aqueles que contêm ligações carbono-hidrogênio. Devido à capacidade do carbono formar cadeias com outros átomos de carbono, milhões de compostos orgânicos são conhecidos. Por razões históricas, algumas classes de compostos contendo carbono (por exemplo, sais de ânion carbonato e sais de cianeto), juntamente com outras exceções (por exemplo, dióxido de carbono), não são classificados como compostos orgânicos e são considerados inorgânicos [1].

A síntese de novos compostos orgânicos com ligações π conjugadas tem atraído interesse bastante considerado nas últimas décadas, principalmente pelo fato desses materiais serem fortes candidatos na fabricação de novos dispositivos eletro-ópticos[2, 3, 4]. Diferentemente dos materiais inorgânicos, que são formados por ligações covalentes ou iônicas de átomos sobre toda a expansão do sólido, compostos orgânicos são baseados em moléculas independentes e caracterizadas por interações intermoleculares fracas. Ainda, do ponto de vista da resposta óptica não linear na presença do campo elétrico intenso da luz laser, existe uma diferença básica entre materiais orgânico e inorgânicos. Esta consiste em como ocorre a interação da radiação com a matéria. Para moléulas orgânicas, a resposta óptica deve-se principalmente a forte deformação dos orbitais moleculares de cada molécula, já em materiais inorgânicos a resposta está associada a transições entre os níveis de energia de um átomo. Os materias orgânicos utilizados na eletrônica são normalmente na forma de filmes finos, obtidos por várias técnicas tais como *spin coating* [5], deposição a vácuo e deposição eletroquímica[6]. Muitos trabalhos na literatura têm mostrados que os compostos orgânicos altamente conjugados podem ser uma excelente alternativa na aplicação de sensores químicos e biológicos, pois suas propriedades fluorescentes são dependentes das condições do meio, tais como a polaridade e a temperatura[7, 8, 9].

Apresentaremos nas seções seguintes uma visão geral, com histórico, do estudo da fluorescência em compostos orgânicos, as propriedades espectroscópicas de derivados da dansila e o objetivo do trabalho.

1.2 Visão geral do estudo de fluorescência em compostos orgânicos

Durante os últimos 20 anos, houve um crescimento notável no estudo da fluorescência nas áreas de ciências biológicas, bioquímica e medicina, tanto do ponto de vista experimental, como do ponto de vista teórico[10, 11, 12]. E é nesse contexto que técnicas tais com a espectroscopia de fluorescência aumentam a possibilidade de investigar processos associados a mudanças na mobilidade de moléculas e complexos e permite aos pesquisadores estudar agregação de partículas, ligação de moléculas fluorescentes com complexos supramoleculares [10], vesículas lipídicas, etc. Nos estudos usando a espectroscopia de fluorescência, o tamanho dos objetos em estudo varia de alguns angstroms para moléculas de corante, a centenas de nanômetros para nanopartículas. Apesar da espectroscopia de fluorescência ser principalmente uma ferramenta de pesquisa em bioquímica e biofísica, essa ênfase mudou e o uso da fluorescência se expandiu. A fluorescência é agora uma metodologia dominante amplamente usada em biotecnologia [13], citometria de fluxo [14], diagnósticos médicos, sequenciamento de DNA [15, 16] e área forense [17, 18].

A fluorescência é um fenômeno associado com a emissão de luz. No processo de inte-

1.2. VISÃO GERAL DO ESTUDO DE FLUORESCÊNCIA EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

ração luz -matéria, fótons podem ser absorvidos e as moléculas excitadas podem relaxar para o estado fundamental emitindo outros fótons. Esse fenônemo de emissão de fótons é conhecido como luminescência. A palavra luminescência (do latim Lumen = luz) foi introduzida pela primeira vez como luminescenz pelo físico e historiador da ciência Eilhardt Wiedemann em 1888, para descrever todos aqueles fenômenos de luz que não estão condicionados pelo aumento da temperatura, em oposição à incandescência [19]. A luminescência é formalmente dividido em duas categorias, que são a fluorescência e a fosforescência, classificação que depende da natureza do estado excitado. Na fluorescência(em estados singletos excitados), o elétron no orbital excitado é emparelhado (por spin oposto) com o segundo elétron no orbital do estado fundamental. Consequentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton. As taxas de emissão de fluorescência são tipicamente $10^8 s^{-1}$, de modo que uma vida útil típica de fluorescência é próxima de 10ns [19].

George Gabriel Stokes, um físico e professor de matemática de Cambridge, em meados do século dezenove, foi o primeiro que empregou o termo fluorescência, num artigo publicado em 1853 [19, 20]. Um ano antes, em outro trabalho no qual mostrava que a luz emitida tinha comprimento de onda maior do que o da luz absorvida, usara a expressão reflexão dispersiva.

A fluorescência ocorre tipicamente em moléculas aromáticas, que são aquelas que contêm um ou mais anéis com elétrons π deslocalizados. Algumas substancias orgânicas fluorescentes são mostradas na figura 1.1 [19]. Uma substancia fluorescente (fluoróforo) comumente encontrada é a quinina, que está presente na água tônica e tem coloração azulada. A primeira observação da fluorescência em soluções de quinina para luz solar foi relatada por John Frederick em 1845 [21], onde quinino na água tônica foi excitado pela luz ultravioleta do sol e, ao retornar ao estado fundamental, emitiu luz azul com um comprimento de onda próximo a 450 nm.

A obervação da fluorescência em solução de quinina foi muito importante para o desenvolvimento de um espectrofluorímetro. Durante a Segunda Guerra Mundial, o Departamento de Guerra estava interessado em monitorar drogas antimaláricas, incluindo o **Figura 1.1:** Estruturas de algumas substâncias orgânicas fluorescentes- a) POPOP ou 1,4-bis (5-feniloxazol-2-il) benzeno. b) fluoresceína. c) rodamina B. d) quinina. e) laranja de acridina. f) piridina 1



Fonte: Adaptado de Lakowicz, [19] (2006)

quinino. Esse teste precoce de medicamento resultou em um programa subsequente no National Institutes of Health para desenvolver o primeiro espectrofluorímetro prático, em 1950 [19].

A outra categoria que vem da divisão formal da luminescência é a fosforescência. A fosforescência é a emissão de luz a partir de estados excitados tripletos, nos quais o elétron no orbital excitado tem a mesma orientação de spin que o elétron no estado fundamental [19]. As transições para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são lentas, de modo que os tempos de vida da fosforescência são tipicamente milissegundos a segundos. No geral, a fosforescência não é observada em soluções fluidas à temperatura ambiente. Isso ocorre porque existem muitos processos de desativação que competem com

a emissão, como os processos de decaimento e extinção não radiativos [22].

Conforme afirmamos anteriormente, os estudos relacionados à fluorescência têm crescidos nos últimos anos, onde grandezas como tempo de vida e rendimento quântico têm sidos obtidas para diversas substancias fluorescentes. De acordo com trabalhos da literatura, a quantificação de moléculas fluorescentes em termos de rendimento quântico e tempo de vida teve início em 1976 [19]. Posteriormente, Richard A. Keller detectou a rodamina 6G(figura 1.2), um dos primeiros compostos a ser intensamente estudado [23], cuja faixa de emissão está no intervalo de 500 a 700nm.

Figura 1.2: Estrutura da rodamina 6G



Fonte: Adaptado de Hirschfeld, [23] (1976)

Conforme mencionamos mo inicio da seção, a técnica da fluorescência tem sido muito utilizada nas áreas da química, bioquímica e medicina, trazendo numerosas contribuições em análise de proteínas, membranas, ácidos nucleicos e complexos macromoleculares. Um motivo pelo qual dessa extensa aplicação deve-se em grande parte a fatores como sensibilidade e a escala de tempo favorável em que o fenômeno da fluorescência ocorre. Durante este período de tempo, várias transições eletrônicas podem ocorrer, alterando as características espectrais do composto fluorescente.

1.3 Orbitais moleculares

A teoria dos orbitais moleculares ajuda a entender as propriedades dos compostos orgânicos fluorescentes e o processo de interação da onda eletromagnética com tais materiais. Assim, apresentamos uma discussão sucinta da teoria dos orbitais atômicos e moleculares, começando com os orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. O estudo dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio apresenta resultados analíticos exatos.

1.3.1 Orbitais atômicos

De acordo com a equação de Schrödinger, a função de onda de um elétron do átomo de hidrogênio sujeito a um potencial de Coulomb tem a forma do tipo:

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta,\phi) \tag{1.1}$$

Na equação acima, $R_{n,l}(r)$ é uma função que dá a dependência radial da função de onda, n é um número quântico associado ao nível de energia do elétron e l é um número que representa o momento angular orbital. A dependência angular da função de onda é dada pelos harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$, onde m é um número quântico associado à componente z do momento angular orbital. A parte angular da função de onda é responsável pela simetria e paridade do orbital. Esses três números quânticos satisfazem as relações: $l < n \in |m| \leq l$.

O estado fundamental do átomo de hidrogênio corresponde a n = 1, implicando que l = 0 e m = 0. O orbital atômico possui simetria esférica, com a função de onda da forma:

$$\psi_{1,0,0}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{\frac{-r}{a_0}}$$
(1.2)

Na equação 1.2, a_0 é o raio de Bohr e o orbital é denominado 1s. No geral, todos os orbitais com simetria esférica são chamados de orbitais s.

O primeiro estado excitado do átomo de hidrogênio corresponde a n = 2, cuja função

de onda é dada por:

$$\psi_{2,0,0}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{\frac{-r}{2a_0}}$$
(1.3)

O orbital correspondente a equação 1.3 é real e possui simetria esférica, sendo denominado de orbital 2s. Para $r < 2a_0$ a função de onda é positiva e para $r > 2a_0$ a função será negativa. Em $r = 2a_0$ a função se anula, correspondendo assim a um nodo.

Acontece uma mudança na simetria dos orbitais quando l = 1, com m assumindo os valores -1, 0 e 1. A função de onda agora é complexa, apresentado uma dependência angular. O orbital, portanto, não é esfericamente simétrico, apresentando a forma parecida com um halteres, com regiões de alta probabilidade de encontrar o elétron sobre lados opostos do núcleo, como pode ser visto na figura 1.3 (c). O orbital é denominado orbital tipo p.

Figura 1.3: Geometria dos orbitais do átomo de hidrogênio: (a) é o orbital 1s, (b) é o orbital 2s e (c) são orbitais tipo p



Fonte: Autor.

As soluções da equação 1.1 para o caso não simétrico são:

$$\psi_{2,1,1}(r,\theta,\phi) = \frac{-1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}} sen(\theta) e^{i\phi}$$
(1.4)

$$\psi_{2,1,0}(r,\theta,\phi) = \frac{-1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}} \cos(\theta)$$
(1.5)

$$\psi_{2,1,-1}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}} sen(\theta) e^{-i\phi}$$
(1.6)

Estas três soluções representam os orbitais $p_z, \ p_x$
e $p_y.$ São orbitais que possuem a

mesma energia e são mutualmente perpendiculares.

Os elétrons se distribuem nos orbitais atômicos obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. Os elétrons, que tem spin semi-inteiros e portanto são férmios, podem estar presente num orbital simultaneamente numa quantidade máxima de 2 elétrons por orbital.

1.3.2 Orbitais moleculares

O fato de uma molécula ser formada pela junção de vários átomos, significa que o orbital molecular é a sobreposição dos orbitais atômicos, ou em outras palavras, é a combinação linear dos orbitais. Vamos supor dois átomos de hidrogênio nos estados fundamentais $a \, e \, b$, cujas funções de onda são, respectivamente, $\psi_a(1s) \, e \, \psi_b(1s)$. A combinação linear dos orbitais atômicos podem ser esquematizados na figura 1.4:





Fonte: Autor.

Na figura 1.4 (a), a sobreposição dos orbitais simétricos ψ_a e ψ_b resulta num orbital molecular com uma maior probabilidade de encontrar o elétron entre os núcleos. A formação deste tipo de orbital ocorre na formação da molécula de H_2 , que apresenta uma maior estabilidade e energia menor do que cada átomo individual. Já a sobreposição dos dois orbitais não simétricos, figura 1.4 (b), o orbital molecular resultante apresenta uma menor densidade de encontrar o elétron entres os núcleos dos átomo de hidrogênio. É, portanto, um orbital menos instável e com energia maior do que os átomos de hidrogênio. Esses dos orbitais são denominados, respectivamente, de orbital ligante e anti-ligante.

O estado fundamental da molécula de H_2 corresponde ao orbital ligante, que é o de menor energia. Já o estado excitado corresponde ao orbital antiligante [24]. A figura 1.5 apresenta o diagrama de níveis de energia da molécula de H_2 com os orbitais ligante e anti ligante:

Figura 1.5: diagrama do nível de energia da molécula H_2 mostrando orbital molecular OM ligante menos energético do que o orbital antiligante; $H_a \in H_b$ são os átomos nos estados fundamentais $a \in b$



Fonte: Autor.

Em situações nas quais as moléculas são formadas por muitos átomo e elétrons, os orbitais moleculares podem ser três tipos, onde a literatura os denomina de: σ , π e n [25]. Um orbital σ é formado pela superposição simétrica de dois orbitais atômicos, ou pela superposição de um orbital híbrido sp com um orbital s, ou ainda pela superposição colinear de dois orbitais híbridos sp.

O estado excitado do orbital ligante σ é representado pelo símbolo σ^* , que é o orbital antiligante. Os orbitais moleculares tipo π , que são formado pela sobreposição lateral de orbitais atômicos, têm orbitais correspondentes ao estado excitados representados por π^* . A figura 1.6 esquematiza a formação de orbitais moleculares OM ligante e antiligante a partir de ligações laterais de orbitais atômicos.

Figura 1.6: Formação dos orbitais moleculares ligantes (π) e antiligantes (π^*) a partir da ligação lateral de orbitais atômicos



Fonte: Autor.

Os orbitais tipo n são formados em estruturas que possuem heteroátomos, que são átomos que apresentam elétrons não compartilhados, tais como oxigênio, enxofre e fósforo [22]. Esses orbitais apresentam a mesma energia dos átomos isolados que originam o orbital molecular. É comum este tipo de orbital aparecer em moléculas orgânicas.

As faixas de energia de transição eletrônica, especificamente as relativa à absorção, são mostradas na tabela 1.1 [25]:

Uma molécula formada por muitos átomos acomoda seus elétrons nos orbitais ligantes ($\sigma \in \pi$) e não ligante (n) numa configuração de menor energia, que é o estado fundamental. O estado fundamental da molécula é comumente representado por S₀. Ao absorver radi-

Tabela 1.1: A correspondência entre as transições eletrônicas e a região de absorção, de acordo com a referencia [25]

Transição eletrônica	Região de absorção (nm)
$\sigma ightarrow \sigma^*$	100 - 200
$n \to \sigma^*$	150 - 250
$\pi \to \pi^*$ (ligações isoladas)	180 - 250
$\pi \to \pi^*$ (ligações conjugadas)	220 - IR
$n \to \pi^* $ (grupos isolados)	220 - 320

ação eletromagnética, um elétron é promovido para um dos orbitais antiligante π^* ou σ^* , passando então para o estado excitado. O Estado excitado da molécula é representado por S_1 . Dos orbitais moleculares ocupados, o de maior energia é chamado de HOMO. Dos orbitais antiligantes desocupados, o de mais baixa energia é chamado de LUMO. Apesar de em principio todas as transições eletrônicas discutidas acima sejam possíveis, veremos mais na frente que essas transições obedecem certas regras seleção. A figura 1.7 mostra as possíveis transições eletrônicas moleculares e a representação HOMO LUMO [25].

1.4 Fluoróforos derivados da dansila

Há um grupo de fluoróforos que tem sido estudado nos últimos anos e que é derivado do 5-dimetilamino-1-naftaleno sulfonamida, usualmente conhecido pelo nome dansila. Por exemplo, a figura 1.8 [26] mostra a estrutura do grupo dansil. Quando o radical R corresponde ao cloro, a molécula é comumente chamada de dansil cloreto ou cloreto de dansila, que é um pó amarelado. Conforme pode ser visto no capítulo 3, a combinação molécula dansil cloreto com o monômero anilina gera um dos fluoróforos objeto de estudo deste trabalho. Os compostos derivados do cloreto de dansila emitem normalmente na faixa do verde ao azul quando exposto a luz ultravioleta, apresentando alto rendimento quântico e exibindo bandas de absorção intensa no ultravioleta próximo [27]. O dansil cloreto é um composto bastante usado para modificar sequência de proteínas e análise de aminoácidos[28]. O fluoróforo dansila apresenta em sua estrutura duas partes, nomeadas de parte doadora e aceitadora de elétrons, unidas através de uma ligação simples. A porção dimetilamino funciona como uma parte doadora e sulfonil naftaleno como uma parte **Figura 1.7:** a) diagrama de das possíveis transições eletrônicas de uma molécula orgânica. b) Representação do mais energético orbital ocupado (HOMO) e o menor orbital desocupado (LUMO)



Fonte: Schnabel [25] (2007)

aceitadora de elétrons [26].

Alguns trabalhos têm mostrado que fluoróforos que têm como base o (Dimetilamino) naftalenos, quem também está presente na estrutura do grupo dansil, pode apresentar um fenômeno físico conhecido como Transferência de Carga Intra-molecular por Torção (TICT) [30, 31]. Quando excitada, a parte doadora do fluoróforo pode rotacionar em torno do eixo da ligação e transferir um elétron para a parte aceitadora. Como resultado, **Figura 1.8:** Estrutura molecular do fluoróforo dansil: R = Cl (dansil cloreto) or $R = NHCH_2COOH(dansilglicina)$



Fonte: Autor. adaptado de Ribeiro, [26] (2013)

a estrutura molecular do fluoróforo muda da conformação planar para uma perpendicular, exibindo dois estados excitados. Um é o estado TICT. O outro é um estado cuja transição eletrônica não acarreta transferência de carga. Para que ocorra o fenômeno de transferência de carga por torção, a molécula precisa possuir uma parte que seja doadora de elétrons, caracterizada pela presença de heteroátomos (tipo os elementos O, N, S), e outra parte receptora de elétrons. O papel do solvente no caso de soluções líquidas do fluoróforo é que a sua polaridade permite estabilizar o estado torcionado da molécula. A torção molecular reduz a lacuna de energia entre os estados fundamental e excitado.

No trabalho de Moody et al [33], é mostrado que compostos como o ácido 1- (dimetilamino) -5-naftilenossulfônico pode apresentar dois estados localmente excitados, denominado ${}^{1}L_{a}$ e ${}^{1}L_{b}$. Esses estados correspondem, respectivamente, aos estados polarizados de eixo curto e longo em compostos fluorescentes onde está presente o grupo amino-naftaleno [33]. O estado localmente excitado de maior energia tem comportamento apolar, enquanto que o de menor energia tem comportamento polar. Conforme veremos no capítulo 04, as duas moléculas objetos de estudo desse trabalho apresentam esses estados localmente excitados. Outra aplicação dos derivados do grupo dansil é a fabricação de nano fibras fluorescentes para uso como sensores biológicos e na investigação forense [17, 34, 35]. No trabalho de Mazzine et al [17], uma polímero denominado Policaprolactona(PCL) foi combinado com a dansilglicina (DnsGly) e dansil cadaverina(DnsCad), produzindo então nano fibras pela técnica eletrofiação, que consiste em utilizar um campo elétrico para produzir micro e nano fibras a partir de uma solução polimérica. Tanto o DnsCad quanto o DnsGly são conhecidos como sondas fluorescentes para a determinação de certas proteínas humanas, aminoácidos livres e compostos halogenados biologicamente gerados, uma vez que são capazes de reagir prontamente com tais compostos com esgotamento de sua fluorescência intrínseca. Essa propriedade de esgotamento da fluorescência intrínseca pode então ser utilizada na investigação forense, como pode ser vista na imagem digital da 1.9 [17] . Pela figura, é possível observar regiões fluorescentes brilhantes e padrões mais escuros, indicando que os derivados dansil são capazes de interagir com os componentes do resíduo da impressão digital por extinção de fluorescência.

Figura 1.9: Imagens de impressões digitais reveladas por eletrofiação (a) PCL / DnsCad 2% em folha de alumínio, (b) PCL / DnsCad 2% na caixa do cartucho, (c) PCL / DnsGly 2% na caixa do cartucho e suas imagens ampliadas e (d) PCL / DnsCad 2% na lâmina de aço inoxidável sob luz ultravioleta (366 nm).



Fonte: Imagem retirada do trabalho de Mazzine et al, [17]

Um fluoróforo derivado do grupo dansila exibe bandas de absorção na região do UV próximo e uma forte intensidade de fluorescência na região do visível com bom rendimento quântico [36]. As medidas de fluorescência desses fluoróforos são feitas na maioria das vezes em soluções liquidas e são altamente dependentes da polaridade do solvente e da temperatura[37, 38]. Entretanto, é possível fazer medidas de fluorescências em soluções sólidas de um fluoróforo. Como exemplo, foi mostrado que as soluções do fluoróforo dansilglicina podem ser aplicadas na formação de filmes finos imobilizados em substratos polimérico os quais exibem propriedades condutoras [26, 37] e, além disso, fluorescem na presença de luz ultravioleta. Isso significa que é possível construir um dispositivo que combina as propriedades ópticas do fluoróforo dansila com as propriedades elétricas de um polímero condutor[37] e, ainda, um dispositivo com propriedades fluorescentes dependente da polaridade do meio e da temperatura, conforme relatado por Almeida el al [37].

A figura 1.10 mostra os espectros de absorção e fluorescência de um monômero de dansila na presença de solventes com polaridade cada vez maior [39]. Percebe-se que a polaridade praticamente não afeta a banda de absorção do fluoróforo. Além disso, a segunda banda do espectro de emissão fluorescente é deslocada para maiores comprimentos de onda, enquanto que a primeira banda permanece quase fixa, mas diminuindo a intensidade da fluorescência. Atribui-se à primeira banda um estado excitado local e à segunda banda o estado TICT que é afetado pelo solvente.

1.5 Noção geral sofre o efeito solvatocrômico

Conforme mencionado em seções anteriores, o solvente exerce forte influência nas propriedades de fluorescência dos fluoróforos. O efeito do solvente sobre as moléculas orgânicas fluorecente é denominado de efeito solvatocrômico. As energias dos estados fundamental e excitado de uma molécula fluorescente sem a presença do solvente são alteradas para novos valores de energia, as energias de solvatação (E_{S0} para estado fundamental e E_{Nf} para o estado excitado). A diferença energética $\Delta E_S = E_{Sf} - E_{S0}$ é chamada deslocamento solvatocrômico, a qual é importante na análise do momento de dipolo e da polarizabilidade das moléculas [40].

Ao receberem energia da luz externa, as moléculas fluorescente alteram seu momento de dipolo μ_g (estado fundamental) para uma valor μ_e (estado excitado). Após um tempo de absorção da ordem de $10^{-15}s$ as moléculas do solvente recebem uma parcela de energia do fluoróforo alterando então seu momento de dipolo e a molécula fluorescente agora vai para um estado excitado relaxado. A figura 1.11 esquematiza a mudança no gap de **Figura 1.10:** Espectro de absorção e de emissão de um monômero da dansila: os números 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 identificam o tipo de solvente do trabalho de [39]. Note que a banda de absorção menos energética não é alterada pelo solvente, enquanto que a posição da banda de emissão menos energética é deslocada com a mudança do solvente.



Fonte: retirado do Artigo de Biey Ren, [39]

energia entre os estados fundamental e excitado após uma relaxação das moléculas do soluto(representado por esferas azuis) ao interagirem com o soluto(elipses amarelas).

O deslocamento solvatocrômico pode ser dividido em dois tipos: o deslocamento hipsocrômico(blue shift), o qual está relacionado ao deslocamento da banda de emissão para comprimentos de ondas menores, e o deslocamento batocrômico, que é o deslocamento para maiores comprimento de onda. O solvatocronismo tem relação com as propriedades **Figura 1.11:** Esquema que mostra a relaxação das moléculas do soluto após a excitação do fluoróforo ao absorver energia, com diferença energética no processo de emissão menor do que no processo de absorção



fonte: Autor

físicas dos fluoróforos e das moléculas do solvente, pois as interações inter moleculares, que são altamente dependentes das estruturas internas das substancias interagentes, afetam os estados fundamental e excitado do fluoróforo. As interações inter moleculares são forças elétricas que podem ser do tipo: íon-íon, íon-dipolo, dipolo-dipolo. Esses dipolos são permanentes. Entretanto, é possível existir interações com estruturas dipolares induzidas, tais como íon-molécula apolar, dipolo-molécula dipolar ou duas moléculas apolares. Além dessas possibilidades, é possível ocorrer interações do tipo pontes de hidrogênio entre íons não doadores de prótons, denominados apróticos, e os que doam, chamados de próticos[40].

As cargas elétricas de um sistema físico podem se arranjarem para formar um quadrupolo elétrico(dois dipolos opostos). Na interação do soluto com o solvente é também possível que ocorra interação do tipo soluto quadrupolo-solvente dipolo ou soluto dipolo-

17

solvente quadrupolo [40]. Com relação à segunda possibilidade, espera-se que os hidrocarbonetos perfluorados sejam altamente quadrupolares, mas eles se comportam como solventes não polares comuns no deslocamento solvatocrômico. Parece, portanto, que a interação soluto dipolo-solvente quadrupolo é bastante fraca.

O estudo quantitativo do efeito do solvente sobre as propriedades espectroscópicas dos compostos orgânicos é feito em diferentes abordagens. Uma bastante conhecida é a que faz uso da equação de Lippert-Mataga[41] para tratar como a polaridade do solvente afeta os espectros de emissão e absorção do fluoróforo. Para derivar a equação de Lippert-Mataga, é necessário fazer algumas suposições iniciais. Uma delas é que durante as transições eletrônicas os elétrons das moléculas do solvente podem se redistribuir em torno do novo estado excitado. Neste caso, os núcleos moleculares se movem mais lentamente que os elétrons, conforme o estabelecido na aproximação de Bohr-Openheirmer. Além disso, a molécula do fluoróforo será representada por um dipolo imerso em meio dielétrico contínuo definido pelo solvente. A energia do dipolo em um campo elétrico é dada por:

$$E_{dipolo} = -\vec{\mu}.\vec{R} \quad , \tag{1.7}$$

onde μ é o momento de dipolo elétrico e R é campo elétrico reativo que é induzido pelo dipolo no dielétrico. Este campo tem direção paralela à do dipolo é dado por uma expressão proporcional ao momento de dipolo da molécula:

$$\vec{R} = \frac{2\vec{\mu}}{a^3}f \quad , \tag{1.8}$$

Sendo f a polarizabilidade do solvente e a é o raio da cavidade de Önsager para a molécula do soluto, definido pela expressão:

$$a^3 = \frac{3V}{4\pi} \quad , \tag{1.9}$$

V é volume de van der Waals da molécula do soluto. Na figura 1.12 temos uma ilustração simplificada de uma casca esférica ou cavidade de Önsager representando a molécula do soluto imersa num meio dielétrico contínuo.

Figura 1.12: Cavidade de Önsager, onde a é o raio de cavidade e μ_e é o momento de dipolo da molécula de soluto no estado excitado. O volume da esfera de raio a é chamado de volume de van der Waals



fonte: Autor

A polarizabilidade está associada à mobilidade dos elétrons das moléculas solvente e seus momentos de dipolo. Esta é uma função do índice de refração (n) e da constante dielétrica (ϵ) conforme as equações:

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad , \tag{1.10}$$

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad , \tag{1.11}$$

A diferença Δf entre as duas equações acima é chamada reorientação de polarizabilidade dada por:

$$\Delta f = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} - \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad , \tag{1.12}$$

Consideremos que os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado sejam, respectivamente $\vec{\mu_g} \in \vec{\mu_e}$. As interações do fluoróforo com o solvente podem fornecer o conjunto de quatro equações distintas para o campo reativo. Duas se referem ao movimento dos elétrons no solvente, cujos campos reativos vamos representar por $\vec{R_{el}^g} \in \vec{R_{el}^e}$. Outras duas são devido à reorientação molecular do solvente, com os campos sendo representado por $\vec{R_{or}^{g}} \in \vec{R_{or}^{e}}$. As equações para o campo reativo são dadas por:

$$\vec{R_{el}^g} = \frac{2\vec{\mu_g}}{a^3} f(n) \quad , \tag{1.13}$$

$$\vec{R_{el}^e} = \frac{2\vec{\mu_e}}{a^3} f(n) \quad , \tag{1.14}$$

$$\vec{R_{or}^g} = \frac{2\vec{\mu_g}}{a^3} \Delta f \quad , \tag{1.15}$$

$$\vec{R_{or}^e} = \frac{2\vec{\mu_e}}{a^3} \Delta f \quad , \tag{1.16}$$

Numa transição, os momentos de dipolo das moléculas do fluoróforo mudam de $\mu_g^{\vec{r}}$ para $\mu_e^{\vec{r}}$. Entretanto, os dipolos elétricos do meio líquido não se reorientam, conforme o que foi mencionado acerca do princípio de Bohr-Oppenheimer, que diz que os núcleos praticamente não se movem durante uma transição eletrônica. A energia de absorção dos estados fundamental e excitado podem ser escritos em termos das energias dos dipolos nestes dois estados por:

$$E_{abs}^{g} = E_{v}^{g} - \vec{\mu_{g}}.\vec{R_{or}^{g}} - \vec{\mu_{g}}.\vec{R_{el}^{g}} \quad , \qquad (1.17)$$

е

$$E^{e}_{abs} = E^{e}_{v} - \vec{\mu_{e}} \cdot \vec{R^{g}_{or}} - \vec{\mu_{e}} \cdot \vec{R^{e}_{el}} \quad , \qquad (1.18)$$

onde $E_v^g \in E_v^e$ representam os níveis de energia das moléculas do fluoróforo sem a presença do dielétrico (solvente). O cálculo da diferença energética é:

$$\Delta E = E^e_{abs} - E^g_{abs} \quad , \tag{1.19}$$

Substituindo as equações 1.17 e 1.18, temos:

$$\Delta E = (E_v^e - E_v^g) + (\vec{\mu_g} - \vec{\mu_e}) \cdot \vec{R_{or}^g} + (\vec{\mu_g} \cdot \vec{R_{el}^g} - \vec{\mu_e} \cdot \vec{R_{el}^e}) \quad , \tag{1.20}$$

Podemos usar a definição do número de onda médio de absorção $\bar{\nu_A} = \frac{\Delta E}{\hbar c}$ e reescrever a

equação anterior da forma:

$$\bar{\nu_A}\hbar c = \hbar c (\bar{\nu_A})_v + (\bar{\mu_g} - \bar{\mu_e}) \cdot \vec{R_{or}^g} + (\bar{\mu_g} \cdot \vec{R_{el}^g} - \bar{\mu_e} \cdot \vec{R_{el}^e}) \quad , \tag{1.21}$$

As equações para as energias de emissão do fluoróforo após a relaxação do solvente são dadas por expressões semelhantes às da absorção:

$$E_{em}^{g} = E_{v}^{g} - \vec{\mu_{g}} \cdot \vec{R_{or}} - \vec{\mu_{g}} \cdot \vec{R_{el}} \quad , \qquad (1.22)$$

е

$$E^{e}_{em} = E^{e}_{v} - \vec{\mu_{e}} \cdot \vec{R^{e}_{or}} - \vec{\mu_{e}} \cdot \vec{R^{e}_{el}} \quad , \tag{1.23}$$

Essas duas equações podem ser subtraídas gerando a diferença energética correspondente ao processo de emissão conforme o procedimento para gerar as equações 1.13 e 1.14. Fazendo uso da definição do número de onda médio de emissão ou fluorescência $\bar{\nu_F} = \frac{\Delta E}{\hbar c}$, chegamos à seguinte equação:

$$\bar{\nu_F}\hbar c = \hbar c (\bar{\nu_F})_v + (\vec{\mu_g} - \vec{\mu_e}) \cdot \vec{R_{or}^e} + (\vec{\mu_g} \cdot \vec{R_{el}^g} - \vec{\mu_e} \cdot \vec{R_{el}^e}) \quad , \tag{1.24}$$

A diferença entre as equações 1.21 e 1.24 corresponde à diferença entre as energias de absorção e emissão, a qual é constante para as moléculas que foram submetidas à relaxação vibracional. Essa diferença é dada por:

$$\hbar c(\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F) = \hbar c[(\bar{\nu}_A)_v - (\bar{\nu}_F)_v] + (\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g).\vec{R}_{or}^{\vec{e}} - (\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g).\vec{R}_{or}^{\vec{g}} , \qquad (1.25)$$

$$= \hbar c[(\bar{\nu}_A)_v - (\bar{\nu}_F)_v] + (\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g).(\vec{R}_{or}^{\vec{e}} - \vec{R}_{or}^{\vec{g}})$$

$$= -(\vec{R}_{or}^{\vec{g}} - \vec{R}_{or}^{\vec{e}}).(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g) + const$$

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = -\frac{1}{\hbar c}(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g).(\vec{R}_{or}^{\vec{g}} - \vec{R}_{or}^{\vec{e}}) + const \qquad (1.26)$$

Substituindo a equações 1.15 e 1.16 na equação 1.26 chegaremos a um resultado chamado equação de Lippert-Mataga, a qual explica parcialmente o efeito da polaridade do solvente sobre as propriedades espectroscópicas de compostos orgânicos em solução:

$$\bar{\nu_A} - \bar{\nu_F} = \frac{2\Delta f}{a^3 \hbar c} (\bar{\mu_e} - \bar{\mu_g})^2 + const$$
(1.27)

A diferença $\bar{\nu_A} - \bar{\nu_F}$ é também conhecido como o deslocamento de Stokes e é dependente da polaridade do meio solvente.

A equação de Lippert-Mataga não funciona satisfatoriamente para interações do tipo ligações de Hidrogênio e também quando há trocas de cargas entre grupos doadores aceitadores, o que motivou o surgimento de outros modelos de equação na tentativa de relacionar a dependência dos espectros de emissão-absorção à polaridade do solvente [42, 43, 44].

Um modelo empírico proposto por Reichard e Ravi correlacionou de forma eficiente a dependência da polaridade do solvente e os efeitos de ligações de Hidrogênio ao deslocamento espectral. Neste modelo, é usada uma função de polaridade normalizada E_T^N (ou $E_T(30)$), que é baseada sobre o número de onda de absorção $\bar{\nu}_A$ de um corante padrão denominada betaína, medido a 25^0C sobre pressão de 1*bar* [45]:

$$E_T(30)(kcal/mol) = \hbar c \bar{\nu}_A N_A = 2,859.10^{-3} \bar{\nu}_A \tag{1.28}$$

onde \hbar é constante de Planck, c é a velocidade da luz e N_A é o número de Avogrado. Com o objetivo de evitar problemas de dimensão da função, utiliza-se o valor normalizado definido por:

$$E_T^N = \frac{E_T(solvente) - E_T(TMS)}{E_T(agua) - E_T(TMS)}$$
(1.29)

Esta função tem como referência um solvente menos polar (tetrametil
silano $E_T^N = 0, 0$) e um mais polar (água, $E_T^N = 1, 0$).

A expressão que correlaciona o deslocamento espectral, observados nos resultados experimentais em função da polaridade normalizada E_T^N proposta por Reichard e Ravi é dada por:

$$\bar{\nu_A} - \bar{\nu_F} = 11307, 6[(\frac{\Delta\mu}{\Delta\mu_D})^2(\frac{a_D}{a})^3]E_T^N + const$$
 (1.30)

Onde $\Delta \mu_D$ é a mudança no momento de dipolo sob excitação e a_D é o raio de cavidade de Onsager, ambos do corante betaina. $\Delta \mu$ e *a* são as quantidades referentes para moléculas de soluto de interesse [45]. Conhecendo o momento de dipolo do estado fundamental $\vec{\mu}_g$, é possível calcular o momento de dipolo do primeiro estado excitado da molécula pelo uso da equação 1.30. O momento de dipolo do estdao fundamental pode ser calculado por [46]:

$$\mu_g^2 = \frac{27k_B T}{4\pi N_A} \frac{1}{d(\epsilon+2)^2} (A_D - A_n) M_n \tag{1.31}$$

onde k_B é constante de Boltzmann, T é temperatura absoluta, N_A o número de Avogadro, ϵ a constante dielétrica do soluto, d é densidade do solvente, A_D a constante dielétrica do soluto, A_n é índice de refração do soluto e M_n é massa molar do soluto.

A polaridade do solvente é um dos principais parâmetros físicos que influencia a emissão de um fluoróforo, porém, outros parâmetros podem influenciar os espectros de emissão. A figura 1.13 mostra os parâmetros físicos químicos que podem influenciar fluorescência de uma molécula.



Figura 1.13: Os vários parâmetros que podem influenciar a emissão de fluorescência

23

1.6 Tempo de vida de fluorecência e eficiência quântica

Num instante inicial t = 0, um pulso de luz leva um certo número N de moléculas para o estado excitado S_1 por absorção de fótons. Essas moléculas então retornam ao estado fundamental S_0 . A taxa de desaparecimento de moléculas excitadas será dada pela equação diferencial:

$$\frac{dN}{dt} = -K_{ef}N\tag{1.32}$$

onde K_{ef} é a taxa de desativação efetiva, que é a soma da taxa de desativação radiativa K_r^S com a taxa de desativação não radiativa K_{nr}^S . A equação anterior será integrado de 0 a t supondo uma concentração inicial de moléculas excitadas igual a N_0 . Assim, temos:

$$\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = -K_{ef} \int_{0}^{t} dt$$
$$\ln \frac{N}{N_0} = -K_{ef} t$$
$$N(t) = N_0 e^{\frac{-t}{\tau_S}}$$
(1.33)

Onde τ_S é o tempo de vida do estado excitado S_1 definido por $\tau_S = [K_r^S + K_{nr}^S]^{-1}$.

A intensidade de fluorescência é definida como a quantidade de fótons emitidos por unidade de tempo e por unidade de volume e é proporcional à taxa instantânea de moléculas no estado excitado. A constante de proporcionalidade é constante de desativação radiativa K_r^S . A expressão da intensidade de fluorescência, que é um decaimento exponencial, é dada por:

$$I_F(t) = K_r^S N(t)$$

= $K_r^S N_0 e^{\frac{-t}{\tau_S}}$
 $I_F(t) = I_0 e^{\frac{-t}{\tau_S}}$ (1.34)

Na maioria das vezes, os decaimentos observados são multi-exponenciais, sendo ajus-
tados por uma soma de exponenciais do tipo:

$$I_F(t) = \sum_i \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \tag{1.35}$$

onde τ_i é o tempo de vida da componente i do decaimento e α_i é um fator exponencial. O tempo de vida médio é dado por:

$$\langle t \rangle = \frac{\sum_{i} \alpha_{i} \tau_{i}^{2}}{\sum_{i} \alpha_{i} \tau_{i}}$$

$$(1.36)$$

Uma curva típica de I_F pode ser dada tanto pela exponencial quanto pela curva logarítmica da exponencial, conforme a figura 1.14:

Figura 1.14: curva decaimento exponencial e logarítmica da intensidade de fluorescência



Fonte: Valeur (2001)

r

Uma grandeza física importante chamada eficiência quântica (Φ_F) e que está relacionada com o tempo de vida do estado excitado é dada por:

$$\Phi_F = \frac{K_r^S}{K_r^S + K_{nr}^S} = K_r^S \tau_S \tag{1.37}$$

A eficiência quântica é a fração de moléculas excitadas que retornam ao estado fundamental S_0 com emissão de fótons. Em outras palavras, a eficiência quântica é razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos.

Maiores detalhes no que diz respeito ao efeito do solvente sobre o fluoróforo com as

equações para ajustes de curvas experimentais serão apresentadas no capítulo 2. É neste capítulo que há uma fundamentação teórica mais detalhada dos processos de transição eletrônica e quais regras devem ser obedecidas no contexto da Mecânica Quântica.

1.7 Objetivo do Trabalho

Este trabalho objetiva investigar as propriedades fluorescentes de novos compostos derivados do fluoróforo dansilcloreto (DNFS) e do grupo dansil (TEDG) sintetizados pelo Grupo de Pesquisa de Polímeros Condutores Eletrocrômicos e Fluorescentes, do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, variando a polaridade do solvente. Especificamente, investigamos os espectros de absorção e emissão do fluoróforo bem como o tempo de vida de fluorescência do fluoróforo em função da polaridade das moléculas do solvente. Determinamos a variação do momento de dipolo das moléculas fluorescentes devido à transição eletrônica e estudamos a influencia da temperatura nas propriedades de fluorescência.

No próximo capítulo, apresentamos o processo de interação da radiação eletromagnética com a matéria (a absorção e emissão), usando para isto os fundamentos da mecânica quântica. Além disso, fizemos uma abordagem sobre a de Ber-Lamber e apresentamos as bases das regras de seleção.

$\overline{2}$

FORMALISMO

Os objetos de estudo desse trabalho são duas moléculas orgânicas fluorescentes e, portanto, medidas de absorção e fluorescência serão fundamentais. Dessa forma, o estudo com mais detalhes do fenômeno de absorção e emissão com base na teoria quântica é importante, e o mesmo é feito aqui. Fizemos também uma abordagem sobre as bases da Lei de Ber-Lamber e as regras de seleção nos processos de transição eletrônica.

2.1 Absorção e emissão de radiação

Uma parte da espectroscopia é dedicada à absorção da energia da radiação eletromagnética, levando um sistema físico de um estado estacionário a outro por influência da perturbação externa, que é a onda eletromagnética. É, portanto, importante analisar como a onda perturba o sistema para que ocorra uma transição estimulada.

No geral, qualquer sistema atômico ou molecular tem muitos níveis de energia correspondentes aos estados estacionários do sistema. Por simplicidade, consideremos um sistema com estado de energia inferior representado pelo autoestado ψ_l e um estado de energia superior representado por ψ_m , onde $l \in m$ são diferentes valores de números quânticos do sistema.

Apliquemos então a equação de Schrödinger unidimensional dependente do espaço e do tempo para o sistema. A equação de Schrödinger é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + U(x)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad , \tag{2.1}$$

onde \hbar é a constante de Planck
e m_e a massa do elétron, que sofre transição de um estado

estacionário para outro.

A solução da equação de Schrödinger é dada supondo que a função de onda pode ser escrita como um produto de uma parte espacial e uma parte temporal:

$$\Psi = \psi(x)\phi(t) \quad . \tag{2.2}$$

A consideração de que o sistema é formado somente pelos estados $\psi_l \in \psi_m$ e a substituindo da equação 2.2 em 2.1 resulta:

$$\Psi_l = \psi_l e^{-\frac{iE_l t}{\hbar}} \quad , \tag{2.3}$$

е

$$\Psi_m = \psi_m e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}} \quad , \tag{2.4}$$

onde E_l e E_m são as energias dos estados estacionários.

As soluções da equações de Schrödinger formam um conjunto ortonormal de funções. Como o sistema aqui proposto é formado somente pelos estados $l \in m$, pode-se escrever a solução geral como uma combinação linear da forma:

$$\Psi = a_l \psi_l + a_m \psi_m \tag{2.5}$$

onde os coeficientes $a_l e a_m$ não depende da posição x, mas podem depender do tempo. Os dois estados estacionários ainda podem ser entendidos como a expressão geral de $a_l = 1$; $a_m = 0$ ou $a_l = 0$; $a_m = 1$.

Admitindo que a onda eletromagnética atua no sistema físico como uma perturbação, pode-se representar a energia potencial do sistema físico não perturbado por U_0 . Analogamente, o Hamiltoniano não perturbado será representado por H_0 . O Hamiltoniano está relacionado com a energia potencial pela expressão:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0(x) \quad .$$
 (2.6)

A equação de Schrodinger no caso não perturbado é escrita por:

$$H_0 \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad . \tag{2.7}$$

É justamente a equação 2.7 que tem as soluções $\Psi_l \in \Psi_m$ apresentadas anteriormente.

Vamos supor que o sistema se encontra inicialmente no estado de mais baixa energia $l \operatorname{com}$ função de onda Ψ_l e energia E_l . Isso significa que no tempo t = 0, o estado do sistema é descrito pela equação 2.5 com $a_l = 1$ e $a_m = 0$.

Quando a radiação eletromagnética interage com ou perturba o sistema físico, e a energia potencia U tem uma mudança denotada por U' e o Hamiltoniano uma mudança H'. O novo Hamiltoniano é $H_0 + H'$, significando que a equação diferencial inicial é alterada e Ψ_l não satisfaz a a nova equação.

Uma expressão mais geral do tipo [47]:

$$\Psi = a_l(t)\Psi_l + a_m(t)\Psi_m \quad , \tag{2.8}$$

onde $a_l e a_m$ são parâmetros dependentes do tempo, pode ser usada como uma solução da equação de Schrodinger para o caso perturbado. A equação 2.8 pode ser substituída na equação de Schrodinger com o novo Halmiltoniano para o caso perturbado obtendo-se:

$$(H_0 + H')(a_l\Psi_l + a_m\Psi_m) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(a_l\Psi_l + a_m\Psi_m) \quad .$$
(2.9)

Abrindo os termos da equação anterior temos:

$$a_{l}H_{0}\Psi_{l} + a_{m}H_{0}\Psi_{m} + a_{l}H'\Psi_{l} + a_{m}H'\Psi_{m} = i\hbar\Psi_{l}\frac{da_{l}}{dt} + i\hbar\Psi_{m}\frac{da_{m}}{dt} + i\hbar a_{l}\frac{\partial\Psi_{l}}{\partial t} + i\hbar a_{m}\frac{\partial\Psi_{m}}{\partial t} \quad .$$

$$(2.10)$$

Os dois primeiros termos da equação se cancelam com os dois últimos porque $\Psi_l \in \Psi_m$ são soluções da equação de Schrodinger não perturbada. A equação pode ser reescrita da forma:

$$a_l H' \Psi_l + a_m H' \Psi_m = i\hbar \Psi_l \frac{da_l}{dt} + i\hbar \Psi_m \frac{da_m}{dt} \quad . \tag{2.11}$$

Multiplicado a última equação por Ψ_m^* e integrando em todo o espaço, ou seja, entre $x = -\infty$ e $x = +\infty$ e usando as condições de normalização as formas explícitas da equações 2.3 e 2.4, chegamos ao resultado:

$$i\hbar\frac{da_m}{dt} = a_l e^{-\frac{i}{\hbar}(E_l - E_m)t} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* H' \psi_l dx + a_m e^{-\frac{i}{\hbar}(E_l - E_m)t} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* H' \psi_m dx \quad .$$
(2.12)

Como a condição inicial é $a_l = 1$ e $a_m = 0$, o segundo termo do segundo membro da equação 2.12 se anula. Assim, temos:

$$\frac{da_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_l - E_m)t} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* H' \psi_l dx \quad .$$
(2.13)

A equação 2.13 dá a taxa com que o sistema pode mudar de um estado estacionário para outro sobre a influencia de um efeito perturbativo, efeito este representado pelo H'. A taxa com a qual a_m aumenta corresponde a taxa com a qual o sistema muda de ψ_l a ψ_m .

2.2 Interação da onda eletromagnética com um sistema molecular

Quando uma radiação eletromagnética incide sobre uma molécula, o campo elétrico da radiação pode provocar um distúrbio na energia potencial, fazendo o sistema molecular escapar do estado estacionário inicial, assumido aqui como sendo o estado l. Vamos considerar que o campo elétrico da radiação tem uma frequência de oscilação ω . Usando a componente x do campo elétrico na forma exponencial com dependência somente temporal , temos [47]:

$$E_x = E_x^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad .$$
 (2.14)

onde E_x^0 é a amplitude do campo.

Podemos analisar a interação do campo elétrico da radiação com o momento de dipolo da molécula na direção x e no final adicionar as interações nas direções y e z. A interação

da onda com a componente do momento de dipolo na direção x produz uma mudança na energia potencial igual a $E_x \mu_x$, pois a energia de interação do campo elétrico com um dipolo é do tipo $U = -\vec{\mu}.\vec{E}$. Esta mudança na energia adicionada à energia potencial é responsável pela variação no Hamiltoniano que ocorre quando a radiação incide no sistema. Dessa forma, O termo associado com a perturbação é:

$$H' = E_x \mu_x = E_x^0 \mu_x (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad .$$
 (2.15)

Combinando as equações 2.13 e 2.15, temos:

$$\frac{da_m}{dt} = -E_x^0 \frac{i}{\hbar} \left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l + \hbar\omega)t + e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l - \hbar\omega)}} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \mu_x \psi_l dx \quad .$$
(2.16)

Definamos uma integral espacial do tipo:

$$|\mu_{xlm}| = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \mu_x \psi_l dx \quad , \tag{2.17}$$

Assim, equação 2.16 pode ser reescrita da forma:

$$\frac{da_m}{dt} = -|\mu_{xlm}| E_x^0 \frac{i}{\hbar} \left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l + \hbar\omega)t + e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l - \hbar\omega)}} \right) \quad . \tag{2.18}$$

Integrando a equação 2.18 no intervalo de tempo de 0 a t, temos o seguinte resultado:

$$a_m(t) = |\mu_{xlm}| E_x^0 \left[\frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l + \hbar\omega)t}}{E_m - E_l + \hbar\omega} + \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l - \hbar\omega)t}}{E_m - E_l - \hbar\omega} \right] \quad .$$
(2.19)

Um processo de interesse é aquele onde o sistema sofre uma transição do nível de energia E_l mais baixo para outro mais alto, E_m . O denominador do segundo termo da parte da equação entre colchetes tende a se anular quando a diferença energética se aproxima de $\hbar\omega$. Podemos então definir a diferença de energia da transição eletrônica da forma:

$$E_m - E_l = \hbar\omega \tag{2.20}$$

e a transição eletrônica é uma absorção. Em tal condição, o segundo termo é muito

importante para determinar $a_m(t)$. Sobre outro ponto de vista, se o estado de energia E_l for menor, então o primeiro termo da expressão entre colchetes terá maior importância na determinação de $a_m(t)$ e a transição eletrônica é uma emissão estimulada. A figura 2.1 esquematiza os as duas possibilidades, a absorção e a emissão estimulada.

Figura 2.1: diagrama dos níveis de energia para os estados de número quântica $l \in m$ com auto estados, respectivamente iguais $\psi_l \in \psi_m$



Autor (2020)

Vamos escrever a equação 2.19 levando em consideração somente o termo associado com a absorção. O resultado é:

$$a_m(t) = |\mu_{xlm}| E_x^0 \left[\frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_l - \hbar\omega)t}}{E_m - E_l - \hbar\omega} \right] \quad .$$
(2.21)

A integração em todo o espaço do produto escalar da função de onda $\Psi = a_l(t)\Psi_l + a_m(t)\Psi_m$ levando em consideração as condições de ortogonalidades e normalização, produz como resultado uma soma de produtos escalares dos coeficientes, ou seja:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi = a_l^* a_l + a_m^* a_m \quad .$$
 (2.22)

Assim, a importância do estado m na descrição do sistema é dado, portanto, pelo produto escalar $a_m^* a_m$ o qual, de acordo com a equação 2.21 é dado por:

$$a_m^*(t)a_m(t) = 4|\mu_{xlm}|^2 \left(E_x^0\right)^2 \left[\frac{sen^2(\pi/h)(E_m - E_l - \hbar\omega)t}{(E_m - E_l - \hbar\omega)^2}\right] \quad , \tag{2.23}$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

A expressão 2.23 mostra o efeito de uma dada frequência ω da radiação. Para levar em

consideração o efeito de várias frequências da radiação, deve-se efetuar uma integração nas frequências. Desenvolvendo essa integração, considerando E_x^0 constante e sabendo que integrais do tipo $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{sen^2(x)}{x^2} = \pi$, chega-se ao seguinte resultado [47]:

$$a_m^*(t)a_m(t) = \frac{4\pi^2}{h^2} |\mu_{xlm}| \left(E_x^0\right) t \quad . \tag{2.24}$$

Do ponto de vista experimental, é mais adequado trabalhar com a intensidade da radiação que incide no sistema. Assim, podemos relacionar a intensidade do campo elétrico da radiação E_x^0 na equação 2.24 com a densidade de energia ρ irradiada pela radiação eletromagnética. A intensidade da campo da radiação está relacionada com a densidade de energia por uma expressão do tipo $\rho = \frac{6}{4\pi} (E_x^0)^2$. Assim, a equação 2.24 pode ser reescrita para se obter a taxa $d(a_m^*a_m)/dt$ com a qual o número de estados m do sistema aumenta:

$$\frac{d\left(a_{m}^{*}a_{m}\right)}{dt} = \frac{8\pi^{3}}{3h^{2}}|\mu_{xlm}|^{2}\rho \quad .$$
(2.25)

A interação dipolo-radiação foi feita inicialmente no direção x. Entretanto, para uma radiação isotrópica, a interação dipo-radiação é igual nas três direções espacias. Dito isso, a equação 2.25 pode ser reescrita da forma:

$$\frac{d\left(a_{m}^{*}a_{m}\right)}{dt} = \frac{8\pi^{3}}{3h^{2}} \left[(\mu_{xlm})^{2} + (\mu_{ylm})^{2} + (\mu_{zlm})^{2} \right] \rho = \frac{8\pi^{3}}{3h^{2}} |\mu_{lm}|^{2} \rho \quad . \tag{2.26}$$

2.2.1 Coeficientes de Eintein

Um dos pioneiros a descrever com sucesso os processos de emissão e absorção de radiação eletromagnética foi Albert Einstein, em 1917 [48]. Para chegar a esta descrição, Einstein fez uma abordagem fenomenológica, mostrando a existência de dois processos distintos de emissão de radiação eletromagnética que dependem da densidade de energia do sistema, denominados de emissão espontânea e emissão estimulada.

Vamos aqui, usar o estudo da seção 2.2 e definir os coeficientes de Einstein. Pela equação 2.26 vemos que a taxa de mudança de um sistema por causa do efeito perturbativo da onda eletromagética é proporcional à densidade da radiação. O fator que multiplica ρ na equação é o coeficiente de Einstein da Absorção induzida, que será representa por B_{lm} . Assim, o o coeficiente de Einstein da absorção induzida é:

$$B_{lm} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{lm}|^2 \quad , \tag{2.27}$$

de tal forma que a equação 2.26 pode ser escrita da forma:

$$\frac{d\left(a_{m}^{*}a_{m}\right)}{dt} = B_{lm}\rho \quad . \tag{2.28}$$

O termo $|\mu_{lm}|$ é denominado de momento de transição. Na verdade, não é simplesmente um momento de dipolo presente na molécula, mas um momento de dipolo devido à mudança na carga elétrica ao sofrer uma transição de estados eletrônicos.

Além do coeficiente B_{lm} , há ainda os coeficiente de emissão espontânea, denotado aqui por A_{ml} e o coeficiente de emissão estimulada, representada por B_{ml} . No geral, basta determinar um dos coeficientes para que os outros dois sejam determinados. O coeficiente de emissão espontânea é a probabilidade de uma molécula decair de um estado excitado m para um estado fundamental l emitindo um fóton.

A emissão estimulada corresponde à taxa de transição do estado m para o estado l, quando a molécula que já absorveu um fóton é estimulada a emitir um outro fóton de mesma frequência. Este tipo de emissão difere do anterior devido à ocorrência de uma transição adicional, sendo esta proporcional a densidade de energia radiativa [69]. O coeficiente de Einstein da emissão estimulada é igual ao coeficiente de absorção, enquanto que o coeficiente de emissão espontâneo se relaciona com o coeficiente de emissãi estimulada por meio da expressão $A_{ml} = \left(\frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2c^3}\right) B_{ml}$, ode c é a velocidade da luz no vácuo.

2.3 Lei de Beer-Lambert e a força do oscilador

As quantidades físicas usadas em trabalhos experimentais sobre absorção de radiação podem ser introduzidas pela derivação da lei de Beer-Lambert. Nosso objetivo inicialmente é deduzir esta lei. Experimentalmente, a eficiência da absorção de luz em um comprimento de onda λ por um meio absorvente é caracterizada pela absorbância $A(\lambda)$ ou pela transmitância $T(\lambda)$, definidos como [22]:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = -\log T(\lambda) \quad , \tag{2.29}$$

onde $T(\lambda) = \frac{I}{I_0}$. As grandezas I_0 e I são as intensidades luminosas do feixe de luz que entram e saem do meio absorvente, respectivamente.

Vamos supor que cada molécula possui uma área de captura de fótons associada, chamada de seção transversal de absorção σ , que depende do comprimento de onda da radiação. Considere ainda uma fina camada de espessura dl contém dN moléculas, dado por:

$$dN = N_a CS dl \quad , \tag{2.30}$$

onde S é seção de choque de incidência da luz, C é concentração molar de espécie absorvedora e N_a é o número de Avogadro. A seção total de absorção da espessura de amostra é dada pelo produto entre a seção de cada molécula e o número de moléculas na espessura, os seja, $\sigma_{total} = \sigma dN$. A probabilidade de captura de um fóton é dada pela razão entre a seção de absorção total e a seção de choque de incidência da luz $\frac{\sigma_{total}}{S} = \frac{\sigma dN}{S}$. A probabilidade de captura de um fáton é dada pela razão entre a seção de captura dos fótons é igual a fração de luz absorvida -dI/I. Podemos escrever então:

$$-\frac{dI}{I} = \frac{\sigma dN}{S} = \sigma N_a C dl \quad . \tag{2.31}$$

Integrando a equação 2.31 entre a intensidade incidente I_0 e a intensidade após aborção I ao longo da espessura da amostra, temos:

$$-\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = \sigma N_a C \int_0^l dl \quad , \qquad (2.32)$$

onde temos que:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \sigma N_a C l \quad . \tag{2.33}$$

Após uma mudança de a base no logaritmo, temos:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{\sigma N_a C l}{ln 10} = \frac{\sigma N_a C l}{2,303} \quad . \tag{2.34}$$

Usando a definição de absorbância $A(\lambda)$ dada pela equação 2.29 e definindo o coeficiente de absorção molar $\epsilon(\lambda) = \frac{\sigma N_a}{2.303}$, podemos reescrever a equação 2.34 na forma conhecida como a lei de Beer-Lambert:

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda)Cl \quad . \tag{2.35}$$

A seção transversal de absorção molecular pode então ser calculada a partir do valor experimental de ϵ usando a relação $\sigma = \frac{\ln 10\epsilon(\lambda)}{N_a} = 3,82 \times 10^{-19}\epsilon(\lambda).$

O uso prático da lei Beer - Lambert merece atenção. Em geral, a amostra é uma cubeta contendo uma solução. A absorbância deve ser característica apenas da espécie absorvente. Portanto, é importante notar que na lei de Beer- Lambert, I_0 é a intensidade do feixe que entra na solução, mas não a do feixe incidente I_i na cubeta, e I é a intensidade do feixe que sai da solução, mas não a do feixe I_S que sai da cubeta (figura 2.2).

Figura 2.2: Aspectos práticos das medidas de absorbância



Fonte: Adaptado de Valeur [22] (2001).

De fato, existem algumas reflexões nas paredes da cubeta e estas paredes também podem absorver levemente a luz. Além disso, assume-se que o solvente não tem contribuição, mas também pode ser parcialmente responsável por uma diminuição na intensidade devido à dispersão e possível absorção. As contribuições das paredes da cubeta e do solvente podem ser levadas em conta subtraindo a absorbância da solução da absorbância do solvente . A absorbância de toda a amostra (incluindo as paredes da cubeta) é definida como:

$$A_S(\lambda) = \log \frac{I_i}{I_S} \quad . \tag{2.36}$$

Se a solução é substituída pelo solvente, a intensidade da luz transmitida é I_R , e a absorção torna-se:

$$A_R(\lambda) = \log \frac{I_i}{I_R} \quad . \tag{2.37}$$

Subtraindo as duas últimas equações temos:

$$A(\lambda) = A_S(\lambda) - A_R(\lambda) = \log \frac{I_R}{I_S}$$
(2.38)

Como mostrado na Figura 2.2, os espectrofotômetros de feixe duplo registram automaticamente a absorbância verdadeira medindo log $\frac{I_R}{I_S}$, graças a um compartimento duplo contendo duas cubetas, uma preenchida com a solução e outra preenchida com o solvente. Como as duas cubetas nunca são perfeitamente idênticas, a linha de base do instrumento é gravada pela primeira vez (com ambas as cubetas cheias com o solvente) e armazenado. Então, o solvente da cubeta de amostra é substituído pela solução, e o verdadeiro espectro de absorção é registrado.

O coeficiente de absorção molar, $\epsilon(\lambda)$, expressa a capacidade de uma molécula absorver luz de comprimento de onda λ em um determinado solvente. Um coeficiente alto implica uma provável transição. No entanto, como as bandas de absorção nunca são infinitamente estreitas, uma maneira mais rigorosa de definir a força de uma transição envolve a integração do coeficiente de absorção sobre a faixa de comprimentos de onda associados à transição. Na teoria clássica, a absorção molecular da luz pode ser descrita considerando-se a molécula como um dipolo oscilante, o que permite a introdução de uma quantidade conveniente sem dimensão chamada força do oscilador. Fisicamente, a força do oscilador representa a probabilidade de absorção de um fóton da onda incidente na molécula fluorescente e, está diretamente relacionada à integral da banda de absorção (integral do coeficiente de absorção ϵ) como segue [22]:

$$f = \frac{4ln(10)\epsilon_0 mc}{N_a e^2} \int \epsilon(\nu) d\nu = \frac{4ln(10)\epsilon_0 mc^2}{N_a e^2 \lambda_{av}^2} \int \epsilon(\lambda) d\lambda = 1,44 \times 10^{-19} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad , \quad (2.39)$$

onde m e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente, c é velocidade da luz e λ_{av} é o comprimento de onda médio da transição. A força do oscilador é uma grandeza adimensional com valores de 0 a 1.

A força do oscilador está relacionada ao momento de transição μ_{lm} pela expressão:

$$f_{lm} = \frac{2m\omega}{3\hbar e^2} |\mu_{lm}|^2 \quad , \tag{2.40}$$

e usando a equação 2.27, podemos relacionar a força do oscilador com o coeficiente de Einstein da absorção.

$$f_{lm} = \frac{m\hbar\omega}{\pi e^2} B_{lm} \quad . \tag{2.41}$$

2.4 Regras de seleção

2.4.1 A regra de seleção de spin

Transições entre estados de multiplicidades de spin diferentes são invariavelmente proibidas, já que os elétrons não podem mudar seu spin durante uma mudança de níveis de energia. Há obviamente algumas exceções, especialmente quando as interações spin-órbita e spin-spin são relevantes. Essa regra é chamada de regra de seleção de spin.

Considere que o momento de uma transição eletrônica entre os estados $l \in m$ pode ser escrito da forma:

$$\mu_{lm}(Q_{eq}^{l}) = \int \Psi_{l}^{*}(Q_{eq}^{l}) \sum_{i} er_{i} \Psi_{m}(Q_{eq}^{l}) d\tau \quad , \qquad (2.42)$$

onde Q_{eq}^l representa a configuração nuclear no equilíbrio no estado eletrônico inicial l,

 $\Psi_l^*(Q_{eq}^l) \in \Psi_m^*(Q_{eq}^l)$ são as autofunções nos estados $l \in m$ na configuração de equilíbrio do estado l. A somatória em i é o momento de dipolo total da molécula.

Assumindo que não há interação spin-órbita, pode-se escrever a integral acima num produto de duas integrais, sendo uma composta pela contribuição apenas das coordenadas espacias espacial(p) e a outra pela contribuição somente das coordenadas de spin (σ) [47, 49]. Assim, temos:

$$\Psi_l(Q_{eq}^l) = \Psi_{l(espa.)}(Q_{eq}^l)\Psi_{l(spin)}$$
(2.43)

е

$$\Psi_m(Q_{eq}^l) = \Psi_{m(espa.)}(Q_{eq}^l)\Psi_{m(spin)}$$
(2.44)

as substituições das equações 2.43 e 2.44 na equação 2.42 resulta na seguinte integral com a separação das variáveis de spin e espacial:

$$\mu_{lm}(Q_{eq}^m) = \int \Psi_{l(espa.)}^*(Q_{eq}^m) \sum_i er_i \Psi_{m(espa.)}(Q_{eq}^m) dp \int \Psi_{l(spin)}^* \Psi_{m(spin)} d\sigma$$
(2.45)

As auto funções de spin na equação acima são ortogonais. Assim, se $\Psi_{l(spin)}^* \in \Psi_{m(spin)}$ são diferente uma da outra, a segunda integral na equação 2.45 se anula, anulando também o momento de transição μ_{lm} . Uma transição com momento de transição nulo é proibida. Então, para que o momento de transição seja diferente de zero, a variação de spin na transição eletrônica deve ser nula, ou seja, $\Delta S = 0$.

Deve-se notar que a regra de seleção de spin é baseada na suposição de que não há interações spin-órbita e spin-spin. Na verdade, os elétrons podem eventualmente mudar seu spin devido às interações spin-órbita e spin-spin e, portanto, as transições entre estados de multiplicidades de spin diferentes podem ocorrer com probabilidades muito pequenas. A violação da regra de seleção de spin pelas interações spin-órbita pode ser explicada da seguinte forma. As interações spin-órbita são levadas em conta substituindo o Hamiltoniano eletrônico na primeira aproximação, H, por H + H', onde a perturbação H' representa o acoplamento spin-órbita. Como H' envolve tanto o spin do elétron quanto as coordenadas do espaço, os operadores de spin de elétrons S^2 e S_z não são mais comutáveis com o novo hamiltoniano H + H', e autofunções deste Hamiltoniano não podem ser autofunções de S2 e S_z . Os elementos de matriz de H' entre auto-funções Ψ do hamiltoniano H original podem ser diferentes de zero mesmo quando essas funções têm multiplicidades de spin diferentes. Isso significa que o acoplamento spin-órbita resulta na mistura de estados de multiplicidades de spin diferentes.

2.4.2 Regra de seleção por simetria

É possível deduzir outras regras de seleção usando a parte espacial da equação 2.25, discutida na seção anterior. Para isto, vamos considerar o modelo mais simples de um molécula diatômica heteropolar (composta de átomos diferentes). Neste caso, os elétrons são atraídos pelo átomo mais eletronegativo, o que significa que a molécula terá o momento de dipolo permanente, que será denominado D(r). Esse dipolo será expandido em torno da posição de equilíbrio ($r = r_e$) [50]:

$$D(r) = d_0 + d_1(r - r_e) + \dots \quad , \tag{2.46}$$

onde d_0 e d_1 são constantes.

O momento de dipolo é projetado na direção de polarização da radiação incidente, portanto, determinaremos o momento de transição na direção Z, ou seja, determinaremos o valor espera do de $D(r)cos\theta$. Assim, temos:

$$\langle \Psi_{\nu',l',m'} | D(r) \cos \theta | \Psi_{\nu,l,m} \rangle = \int_0^\infty r^2 dr d\Omega \Psi^*_{\nu',l',m'} D(r) \cos \theta \Psi_{\nu,l,m} \quad , \tag{2.47}$$

onde a autofunção é dada em coordenadas esféricas $\Psi(r, \theta, \phi) \in \nu$, $l \in m$ são os números quânticos referentes ao momento angular orbital e a componente z do momento angular orbital.

A forma da autofunção será escolhida como um produto da parte radial pela parte angular, que são os harmônicos esféricos, dada por [50]:

$$\Psi_{\nu,l,m}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{r} u_{\nu}(r) Y_l^m(\theta,\phi)$$
(2.48)

A equação 2.48 substituída na 2.47 resulta na seguinte integral:

$$\langle \Psi_{\nu',l',m'} | D(r) \cos \theta | \Psi_{\nu,l,m} \rangle = \left[\int dr u_{\nu'}^*(r) D(r) u_{\nu}(r) \right] \times \left[\int d\Omega(Y^*)_{l'}^{m'}(\theta,\phi) \cos \theta Y_l^m(\theta,\phi) \right]$$
(2.49)

A expansão do dipolo será truncada, permanecendo somente termos de primeira ordem. Então, o cálculo do valor esperado do momento de dipolo será o valor esperado do observável R para o problema de um oscilador harmônico, conforme pode-se perceber na primeira integral entre colchetes. A segunda integral entre colchetes é calculada usando as propriedades dos harmônicos esféricos. A primeira integral é equivalente a elementos de matriz do tipo [50]:

$$\langle u_{\nu'}|D(r) \sim d_1 r |u_{\nu}\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left[\sqrt{\nu+1}\delta_{\nu',\nu+1} + \sqrt{\nu}\delta_{\nu',\nu-1}\right]$$
(2.50)

Para que o momento de transição não seja nulo, a primeira integral entre colchetes deve ser diferente de zero, o que só é possível se na equação 2.50 os índices da delta se relacionarem da forma:

$$\nu' = \nu + 1 \to \Delta \nu = 1 \tag{2.51}$$

е

$$\nu' = \nu - 1 \to \Delta \nu = -1 \tag{2.52}$$

A regra de seleção $\Delta \nu = \pm 1$ está associada ao modos normais de vibração, com o número quântico $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$

Usando propriedades dos harmônicos esféricos, pode-se obter uma expressão para $\cos \theta Y_l^m$ da forma:

$$\cos\theta Y_l^m(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1}} Y_{l-1}^m(\theta,\phi) + \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{4(l+1)^2 - 1}} Y_{l+1}^m(\theta,\phi)$$
(2.53)

Substituindo a integral acima na segunda integral entre colchetes da 2.49, chega-se à conclusão, baseando-se nas condições de ortogonalidade dos harmônicos esféricos, de que aquela integral é diferente de zero somente se os índices dos harmônicos esféricos satisfazerem as relações:

$$l' = l - 1 \to \Delta l = -1 \tag{2.54}$$

е

$$l' = l + 1 \to \Delta l = 1 \tag{2.55}$$

A regra de seleção $\Delta l = \pm 1$ é uma regra de simetria ou de paridade. É proibida uma transição entre dois estados de mesma paridade. Além disso, temo também que m' = m. Vale salientar que a condição paridade será diferente se o campo óptico induzir um quadrupolo molecular. Neste caso, a regra de seleção se tornará $l' = l \pm 2$ e m = m'.

2.5 Principio de Frank-Condon

Conforme relatado na última subseção, numa transição eletrônica existe também as contribuições dos modos normais de vibração. Há ainda as contribuições dos modos normais rotacionais, que não serão abordadas aqui.

O principio de Fran-Condon contribui no entendimento do processo de transição eletrônica de uma molécula na medida em que propõe separar o momento de dipolo entre contribuição do nucleo e contribuições dos eletros. Devido à grande diferença entre as massas de elétrons e núcleos, as nuvens de elétrons se adaptam instantaneamente às mudanças de configurações nucleares que ocorrem durante as vibrações de uma molécula (aproximação Born - Oppenheimer).

A base do princípio de Franck - Condon é a seguinte: uma transição eletrônica é mais provável de ocorrer sem mudanças nas posições dos núcleos na entidade molecular (e também nas orientações das moléculas de solvente). Isso é razoável pelo fato do tempo de absorção eletrônica ser da ordem de $10^{-15}s$ e o tempo de vibração dos núcleos ser da ordem de $10^{-10} - 10^{-12}s$, conforme foi mencionado no capítulo 1.

Consideremos então uma transição eletrônica entre os estados $|l\rangle \in |m\rangle$. Os estados eletrônicos moleculares serão escritos de forma que apareçam as contribuições dos elétrons

e a dos modos vibracionais da forma:

$$|l\rangle = |l;q\rangle \otimes |\psi_l\rangle \quad , \tag{2.56}$$

е

$$|m\rangle = |m;q\rangle \otimes |\psi_m\rangle \quad , \tag{2.57}$$

onde $|l;q\rangle$ é parte eletrônica parametrizada na coordenada $q \in \psi_l$ é a contribuição da parte vibracional.

O operador momento de dipolo é escrito como uma soma dos momentos de dipolo eletrônicos (μ_e) e nuclear (μ_n):

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_e + \boldsymbol{\mu}_n \tag{2.58}$$

Temos então que o momento de transição entre os dois estados $|l\rangle \in |m\rangle$ é dado por:

$$\langle l | \boldsymbol{\mu} | m \rangle = \langle \psi_l | \otimes \langle l; q | \boldsymbol{\mu}_e | m; q \rangle \otimes | \psi_m \rangle + \langle \psi_l | \otimes \langle l; q | \boldsymbol{\mu}_n | m; q \rangle \otimes | \psi_m \rangle \quad , \qquad (2.59)$$

onde o operador momento de dipolo atua somente no ket da parte eletrônica e o nuclear no ket nuclear. Assim, a equação acima pode ser e reescrita da forma:

$$\langle l | \boldsymbol{\mu} | m \rangle = \langle l; q | \boldsymbol{\mu}_{e} | m; q \rangle \langle \psi_{l} | | \psi_{m} \rangle + \langle l; q | | m; q \rangle \langle \psi_{l} | \boldsymbol{\mu}_{n} | \psi_{m} \rangle \quad , \qquad (2.60)$$

Como os estados $|l\rangle \in |m\rangle$ são ortogonais e $l \neq m$ para que o momento de transição possa está definido entre os estado $l \in m$, o segundo termo no segundo membro da equação 2.60 se anula ($\delta_{l,m} = 0$). assim, temos:

$$\langle l | |\boldsymbol{\mu}|m\rangle = \langle l; q | \boldsymbol{\mu}_e | m; q \rangle \langle \psi_l | | \psi_m\rangle \quad .$$
(2.61)

A última equação mostra claramente que o momento de transição é dado pelo produto enter o momento de dipolo eletrônico e a contribuição vibracional $|\psi\rangle$. O termo $\langle \psi_l | |\psi_m\rangle$ representa a sobreposição instantânea das funções de ondas nucleares. A probabilidade de ocorrer a transição é dada pelo módulo ao quadrado da equação 2.61, ou seja, uma expressão da forma:

$$P = |\langle l; q | \boldsymbol{\mu}_e | m; q \rangle |^2 |\langle \psi_l | | \psi_m \rangle |^2 \quad , \tag{2.62}$$

onde o termo $|\langle \psi_l | | \psi_m \rangle|^2$ é conhecido como fator de Frank-Condon. O fator de Frank-Condon representa a intensidade da transição vibracional [22, 51].

Como nas transições eletrônicas os elétrons têm que passar de um estado excitado ou fundamental com uma coordenada normal q para outro estado com a mesma coordenada, o diagrama de energia de Frank-Condon apresenta setas de transições verticais, conforme é na exemplificado figura 2.3:

Figura 2.3: Diagrama de níveis de energia de Frank-Condon, onde as setas verticais vermelhas representam absorção e azuis representam emissão. A diferença energética entre absorção e emissão corresponde ao deslocamento de Stokes.



Fonte: Autor (2020).

2.6 Mais detalhes sobre o processo de Fluorescência

No capítulo 1 fizemos uma exposição muito sucinta sobre fluorescência de compostos orgânicos. Naquele capítulo apresentamos uma fórmula para a eficiência quântica e uma breve discussão sobre tempo de vida de fluorescência. Nesta seção, faremos um explanação mais detalhada, apresentando algumas fórmulas que relacionam emissão com a absorção.

O diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 2.4) é conveniente para visualizar de maneira simples os possíveis processos: absorção de fótons, conversão interna, fluorescência, cruzamento entre sistemas, fosforescência, fluorescência retardada e transições tripleto-tripleto. Os estados eletrônicos singletos são denotados por S_0 (estado eletrônico fundamental), S_1 , S_2 ,... e os estados tripletos, T_1, T_2, \ldots Níveis vibracionais estão associados a cada estado eletrônico. É importante lembrar que a absorção é muito rápida, da ordem de $10^{-15}s$, em relação a todos os outros processos. Deste modo, não há deslocamento concomitante dos núcleos de acordo com o princípio de Franck-Condon, conforme apresentamos na seção 2.5.

Figura 2.4: Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração das posições relativas dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Setas retas representam processos radiativos, enquanto setas onduladas representam as não radiativas



Fonte: Adaptado de Valeur [22] (2001).

As transições radiativas são destacadas na figura acima (envolve emissão ou absorção de fótons), que são a absorção, a fluorescência e fosforescência. Os demais processos são não radiativos.

Como exemplo de processo não radiativo, pode-se citar a conversão interna. A conversão interna é uma transição não-radiativa entre dois estados de elétrons da mesma multiplicidade de spin. Em solução, esse processo é seguido por um relaxamento vibracional em direção ao nível vibracional mais baixo do estado eletrônico final. O excesso de energia vibracional pode ser efetivamente transferido para o solvente durante as colisões da molécula excitada com as moléculas de solvente circundantes. Quando uma molécula é excitada para um nível de energia maior que o nível vibracional mais baixo do primeiro estado eletrônico, o relaxamento vibracional leva a molécula excitada em direção ao nível vibracional 0 do estado singleto S_1 com uma escala de tempo de 10^{-13} a $10^{-11}s$.

Outro processo não radiativo é denominado cruzamento entre sistemas ou transição cruzada. Nesse caso, o decaimento do estado excitado passa por uma etapa não radiativa correspondente a transição entre dois estados vibracionais de estados eletrônicos com diferentes multiplicidades de spin. Esta transição é mais provável se a transição eletrônica for do tipo $n \to \pi^*$ ou se a molécula excitada têm a presença de átomos pesados que favoreçam o acoplamento spin-órbita [52, 22].

Conforme mencionado no capítulo 1 (seção 1.1), a fluorescência é muito comum em compostos aromáticos, daí o motivo pelo qual estudar neste trabalho moléculas derivadas do fluoróforo cloreto de dansila. Ainda no capítulo 1 foi afirmado que a grandeza eficiência quântica de fluorescência (Φ_F) está relacionado com o tempo de vida do estado excitado (τ_S) pela fórmula $\Phi_F = K_r^S \tau_S$. A figura 2.5 exemplifica uma transição entre os estado singletos $S_1 \to S_0$ (fluorescência) e tripleto-singleto $T_1 \to S_0$ (fosforescência) com as respectivas taxas de desativações radioativas e não radiativas.

Além de ser determinado pele conhecimento do tempo de vida do estado excitado de fluorescência, o rendimento quântico pode ser calculado pelo espectro de emissão fluores**Figura 2.5:** as taxas de desativação para alguns processos de transição: taxa de conversão interna K^S , taxa de conversão não radiativa K_{nr} , taxa de desativação entre sistemas K_{isc} e taxa de desativação radioativa K_r^S



Fonte: Adaptado de Valeur [22] (2001).

cente. A relação entre a eficiência quântica e o espectro de fluorescência é:

$$\Phi_F = \int_0^\infty F(\lambda_F) d\lambda_F \quad . \tag{2.63}$$

O espectro $F(\lambda_F)d\lambda_F$ representa o espectro de fluorescência ou espectro de emissão: reflete a distribuição de probabilidades das várias transições do nível vibracional mais baixo de S_1 para os vários níveis vibracionais de S_0 . O espectro de emissão é característico de um dado composto.

3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os detalhes das rotas de síntese das moléculas (3-tienil) etil dansilglicinato (TEDG) e 5-(dimetilamino) -N-fenilnaftaleno-1-sulfonamida (DNFS), as técnicas espectroscópicas usadas para fazer as medidas, procedimentos para os cálculos teóricos do TEDG e algumas propriedades físicas dos solventes.

3.1 Compostos Investigados

3.1.1 Síntese e Caracterização do Dansilglicinato de Tiofeno -TEDG

Uma molécula investigada neste trabalho foi obtida da funcionalização da dansilglicina com um substituinte tienil, ou seja, o dansilglicinato de 2- (3- tienil) etil, será simplesmente chamada de TEDG. A síntese e a caracterização estrutural desse composto foi realizada pelo Laboratório de Polímeros Condutores Eletrocrômicos e Fluorescentes do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, coordenado pela professora Adriana Santos Ribeiro. A rota de síntese para obter o TEDG foi dividida em duas etapas, como mostra a Figura 3.1. A rota de síntese realizada pelo grupo da professora Adriana Santos Ribeiro é descrita a seguir.

A primeira etapa envolveu a preparação de derivados de tiofeno, enquanto a segunda foi a esterificação com dansilglicina. Em particular, o 3-(2-bromoetil)tiofeno foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura [53, 54] e foi obtido com um rendimento de 67% (lit. 70%). O 3-(2-iodoetil)tiofeno foi preparado usando um procedimento da literatura, com pequenas modificações. Resumidamente, 40 mL de solução KI (6,46 g, 37,41 mmol) em acetona foram adicionados ao 3-(2-bromoetil)tiofeno bruto (6,57 g, 34,42 mmol). A mistura de reação foi agitada e refluxada por 4h. A seguir, a mistura foi filtrada e a solução resultante foi destilada sob pressão reduzida, que forneceu 6,47 g de 3-(2-iodoetil)tiofeno (79% de rendimento). Os resultados de 1H RMN, FTIR e análise elementar de ambos os derivados de tiofeno corresponderam aos dados mostrados em estudos anteriores.

Figura 3.1: Rota sintética para a preparação de 2- (3-tienil) etil-dansilglicinato (TEDG) ref. [53]



Fonte: Cortesia da Professora Adriana Ribeiro (2020).

O 2-(3-tienil)etil-dansilglicinato (TEDG) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura [53]: 3-(2-iodoetil)tiofeno (0,77 g, 3,24 mmol) e 1,8-bis (dimetilamino) naftaleno (esponja de protões[®], 0,69 g, 3,23 mmol) foram adicionados a uma solução de dansilglicina (0,99 g, 3,23 mmol) em 15 mL de CH₃CN seco. A mistura foi agitada a 50 °C por 1,5 h, e o precipitado branco foi removido por filtração. Adicionou-se CH₃CN (15 mL) ao produto em bruto, que foi seguido por agitação e o precipitado foi removido novamente por filtração. O passo de filtração foi repetido até não se formar mais precipitado. Um sólido laranja ocre foi obtido (0,34 g, 25% de rendimento). m.p. 132-134 °C; ¹H NMR (400 MHz, metanol-d₄, δ): 8,56 (d, J = 8,6 Hz, 1H, ArH), 8,37 (d, J = 8,6 Hz, 1H, ArH), 8,19 (dd, J = 7,3 e 1,2 Hz, 1H, ArH), 7,51 (m,2H, ArH), 7,30-7,26 (m, 2H, ArH e ThH), 6,98 (dd, 1H, ThH), 6,86(dd, 1H, ThH), 3,89 (t, J = 7.1 and 7.8 Hz, 2H, CH₂Th), 3,75 (t, 2H,SO₂NHCH₂), 2,86 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2,56 (t, J = 7.0 and 7.9

Hz, 2H,COOCH₂). ¹³C NMR (400 MHz, metanol-d₄, δ): 167,55, 150,21, 135,98, 134,20, 128,32, 128,16, 127,13, 126,22, 126,13, 123,55, 121,33, 119,62, 117,86, 113,48, 62,10, 42,82, 42,14, 26,98; FTIR (KBr): $\nu = 3276$ (m, ν (N-H)), 3108 (w, ν (C-H_α tiofeno)), 3053 (w, ν (C-H_β tiofeno)), 2940 (w, ν_{as} (C-H)), 2864 (w, ν_{as} (C-H)), 1741 (s, ν (C=O)), 1575 (w, δ (N-H)), 1452 (w, νas (C=C)), 1380 (w, ν_s (C=C)), 1348 (m, δ (C-H, CH₂)), 1238 (m, δ (C-H, naftaleno)), 1203 (m, ν (C-N)), 1160 (m, δ (C-O)), 881 (w, $\delta_{out-of-plane}$ (C-H, naftaleno), 831 (w, $\delta_{out-of-plane}$ (C-H)), 790 (s, $\delta_{out-of-plane}$ C-H_α tiofeno)) cm₇₁. Anal.calcd para C₂₀H₂₂N₂O₄S₂: C 57,39, H 5,30, N 6,69, O 15,29, S 15.32; encontrado: C 57,25, H 5,48, N 6,09, O 15,99, S 15,19.

Para o estudos das propriedades espectroscópicas, o fluoróforo TEDG foi dissolvido em diferentes solventes, numa concentração de 1 mg/ml, obtendo-se uma solução homogênea.

3.2 Síntese e Caracterização do Dansilanilina

O segundo fluoróforo estudado nesse trabalho é derivado do grupamento dansila, especificamente, uma combinação da anilina com dansil cloreto. A nomenclatura do composto é 5-(dimetilamino) -N-fenilnaftaleno-1-sulfonamida, que será abreviado por DNFS. A figura 3.2 mostra a fórmula estrutural do fluoróforo. A síntese e a caracterização estrutural desse composto foi realizada conforme a rota do trabalho de C. Rosanny [55].

Figura 3.2: (a) Fórmula estrutural do fluoróforo 5-(dimetilamino) -N-fenilnaftaleno-1sulfonamida (DNFS). (b) Foto ao ser exposto a luz ultravioleta



Fonte: C. Rosanny, [55] (2017).

A anilina foi adquirida da Synth (Brasil) e destilada antes do uso. Os outros reagentes

químicos e solventes foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados como recebidos. Os compostos foram caracterizados por espectroscopias de 1H e 13C RMN e FTIR. Num balão volumétrico, o cloreto de dansilo (0,25 g, 0,93 mmol) foi dissolvido em 8,0 mL de anilina sob agitação. O balão foi coberto para evitar a interferência da luz e a solução foi agitada por 24 horas a 25°C. O produto bruto foi purificado por cromatografia em sica utilizando acetato de etilo: clorofórmio (1: 4, v: v) como solvente para dar 0,24 g (79 por centos de rendimento) do composto como um pó amarelo fluorescente. m.p. 142-143°C; ¹HNMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.41 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.28 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.49 (t, 1H), 7.34 (t, 1H), 7.09 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.04 (t, 2H), 6.93 (t, 1H), 6.89 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 2.79 (s, 6H); 13C NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 152.1, 136.5, 134.2, 130.8, 130.3, 129.8, 129.6, 129.1, 128.6, 125.2, 123.1, 121.5, 118.15, 115.6, 45.4; FTIR (KBr): 3273 (s, ν (N-H)), 2954 (w, ν_{as} (C-H)), 2875 (w, ν_{as} (C-H)), 2794 (w, ν_{as} (C-H)), 1595(s, ν_{as} (C=C)), 1490 (s, ν_{as} (C=C)), 1407 (m, δ (N-H, amine)), 1325 (s, ν_{as} (S=O, sulfonamide)), 1151 (s, ν_{as} (S=O, sulfonamide)), 925 (m, ν_{as} (S-N, sulfonamide)), 789 (m, δ (C-H, naftaleno)) cm^{-1} .

A figura 3.3 mostra a rota sintética empregada para a preparação de DNSF por um procedimento de um passo. O composto cloreto de dansilo (cloreto de 5-dimetilaminonaftaleno-1-sulfonilo) é bem conhecido como reagente para a marcação fluorescente de aminas, aminoácidos, proteínas e fenóis através de uma chamada reacção de dansilação [?].

O fluoróforo DNFS foi dissolvido em cada solvente com uma concentração de 1 mg/ml, obtendo-se uma solução homogênea. A figura 3.4 mostra o corante dissolvido nos dez solventes exposto a luz ultravioleta, podendo-se observar uma variação na cor da luz emitida.

3.3 Solventes

Conforme mencionado na introdução, o objetivo do trabalho é investigar as mudanças dos espectros de absorção e emissão de fluoróforos derivados de compostos dontendo o grupo dansila, quando dispersos em solventes com diferentes valores de polaridade. De posse do fluoróforo, escolhe-se entre seis e dez solventes com polaridades normalizadas **Figura 3.3:** A rota de síntese do 5-(dimetilamino) N-fenilnaftaleno-1-sulfonamida, abreviado po DNFS



Fonte: C. Rosanny, [55] (2017).

Figura 3.4: Fluoróforo DNFS dissolvido em solventes com diferentes valores de polaridade exposto a luz ultravioleta



Fonte: Autor (2021).

variando de 0,009 (hexano - solvente totalmente apolar) a 0,460(acetonitrila - solvente polar). Algumas propriedades fisico-químicas dos solventes são apresentados na tabela 2.1. Todos os reagentes químicos foram adquiridos na Sigma-Aldrich, Vetec ou Acros e utilizados como recebidos. Os solventes de grau analítico foram secos por procedimentos convencionais e destilados antes do uso. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de RMN de 1H, FTIR e análise elementar.

Tabela 3.1: algumas propriedades físicas de dez solventes usados nas medidas de fluorescências das moléculas orgânicas, onde ϵ é a constante dielétrica, n o índice de refração, E_T^N a polaridade normalizada [45] e T_E é a temperatura de ebulição.

solvente	E_T^N	ϵ	n	$T_E(^{o}C)$	peso molecular (g/mol)
hexano	0,009	$1,\!9$	$1,\!375$	68	68,18
tolueno	0,099	$2,\!38$	$1,497(20^{\circ}C)$	$110,\! 6$	92,14
éter	$0,\!117$	$4,\!33$	$1,353(20^{\circ}C)$	$34,\! 6$	74,12
THF	0,207	$7,\!58$	$1,\!407$	66	72,11
acetato de etila	0,228	6,02	$1,\!372$	77,1	88,11
clorofórmio	$0,\!259$	$4,\!81$	$1,445(20^{\circ}C)$	$61,\!15$	119,37
diclorometano	0,309	$8,\!93$	$1,424(20^{\circ}C)$	$39,\! 6$	84,93
acetona	$0,\!355$	20,7	$1,\!358$	$56,\!05$	58,08
DMF	0,386	36,7	$1,430(20^{\circ}C)$	152	73,10
acetonitrila	0,460	$37,\!5$	1,344	$81,\!3$	$41,\!05$

3.4 Cálculos Teóricos do TEDG

Uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas do TEDG pode ser obtida usando a análise teórica dos orbitais HOMO-LUMO e as energias verticais de absorção e emissão. Para isso, os orbitais moleculares de fronteira e as energias de absorção e emissão foram obtidas usando a teoria funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) no nível CAM-B3LYP / 6-311 + G (d, p) [56].Os efeitos do solvente foram incluídos usando o Modelo de Continuum Polarizável com o formalismo de equação integral (IEF-PCM) [57]. As energias de transição vertical foram calculadas usando a abordagem específica do estado para absorção e emissão e o respectivo deslocamento de Stokes. Todos os cálculos da mecânica quântica foram realizados usando o programa Gaussian 09 [58]. A realização dos cálculos computacionais foi feita pelo grupo do Professor Vinícius Manzoni Vieira.

3.5 Medidas Espectroscópicas no TEDG

As medidas de espectroscopia do TEDG foram realizadas em colaboração com o Departamento de Física da Faculdade de Filosofiaa Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP. As medidas foram realizadas pelo grupo do professor Amando Ito e foram analisadas pelo nosso grupo(Líquidos Anisotrópicos e Polímeros do Instituto de Física da UFAL). A seguir, faço uma breve descrição dos instrumentos usados na caracterização espectroscópica do TEDG.

3.5.1 Absorção e Fluorescência Estacionária

As medidas de absorção foram realizadas usando um espectrômetro UV-Vis Ultrospec 2100 pro, da empresa Amersham Pharmacia. As medidas de fluorescência de fluorescência estacionária foram realizadas com o uso de um espectrômetro Hitachi F-7000. Em todas as meidas, a temperatura das amostras foi controlada um banho térmico externo.

3.5.2 Fluorescência Resolvida no Tempo

Para o estudo dos tempos de vida de emissão do TEDG, foi usado um sistema laser Tsunami da empresa Spectra-Physics, operando na configuração "mode-locked", com pulsos de picossegundos. Este sistema é sintonizável entre comprimentos de onda de 840 m e 980 nm. Usando um separador de pulsos e um dobrador/triplicador de frequências, foram gerados comprimentos de onda entre 420nm e 495 nm (dobra de frequência), bem como comprimentos de onda entre 280nm e 330 nm (tripla de frequência). Os pulsos gerados foram direcionados para um espectrômetro Edinburgh F900 em formato de L, acoplado a um monocromador no canal de emissão. A contagem de fótons foi realizada com o uso de uma fotomultiplicadora Hamamatsu R3890U. Os dados são analisados usando um software comercial (Edinburgh Instruments) baseado no método dos mínimos quadrados não linear. A qualidade do ajuste é avaliada a partir de parâmetros estatísticos, como valores reduzidos de qui-quadrado e distribuição de resíduos

3.6 Medidas Espesctroscópicas no DNFS

As medidas de fluorescência no DNFS foram realizadas usando um espectrofluorímetro no Laboratório de Fotônica do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 342 nm. Todas as medidas foram feitas na temperatura ambiente de $24^{0}C$ e definiu-se uma faixa de comprimento para emissão 380nm e 900nm. Em todas as medidas, foram utilizadas cubetas de quartzo, com um caminho óptico total de 1,0mm. A figura 3.5 mostra o esquema básico de como um espectro de emissão é obtido deste a emissão de luz por uma fonte (lâmpada) à obtenção do sinal no detector.

Figura 3.5: Esquema simplificado do da obtenção do sinal após uma amostra ser excitado por uma fonte e a emissão do fluoróforo é coletada num detector



Autor (2021)

No esquema do espectrofluorímetro acima, a luz emitida(fluorescência) passa através de um monocromador para a análise do comprimento de onda e depois vai para um detector fotossensível (tubo fotomultiplicador). Programas de computador automaticamente varrem os comprimentos de onda detectados e apresentam a intensidade de emissão como uma função do comprimento de onda da luz emitida.

3.7 Medidas de Absorção

A absorção de luz foi medida por um espectrofotômetro com a amostra em uma cubeta de quartzo de faces duplas de caminho óptico total 1,0 mm. A faixa de comprimento de onda para analisar a absorção foi definida entre 200 e 700nm, com a amostra apresentando absorção somente na região do ultravioleta. Pode-se apresentar o mecanismo pelo qual a absorção é medida em um espectrofotômetro de forma sucinta. A luz proveniente de uma fonte emissora passa por uma fenda de entrada, incidindo sobre uma grade de difração, que por sua vez separa e seleciona o comprimento de onda dos feixes que irão incidir sobre a amostra. Um vez selecionado o comprimento de onda, o feixe de incidência passa pela fenda de saída e em seguida por um divisor de feixe, o que permite obter os sinais de referência e da amostra. A figura 3.6 é um esquema simplificado de um espectrômetro.

Figura 3.6: Esquema simplificado de um aparato para medida de absorção. A) É uma fonte de luz, B) fibra óptica e C) caixa onde é colocada uma cubeta.





No próximo capítulo, apresentaremos os principais resultados obtidos no estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos TEDG e DNFS. É importante salientar que estes dois compostos diferem entre si pelos substituintes conectados ao grupo dansila: tienil (TEDG) e anilina (DNFS).

4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, mostramos os resultados referentes a fluorescência das moléculas TEDG e DNFS em função da polaridade do solvente, destacando em especial o deslocamento de Stokes, o qual será usado para determinar a variação do momento de dipolo das moléculas entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Em adição, apresentamos também cálculos teóricos do TEDG e as medidas do tempo de vida de fluorescência do estado excitado do TEDG e DNFS.

4.1 Propriedades Espectroscópicas do TEDG

4.1.1 Absorção do TEDG

Na figura 4.1, apresentamos os espectros de absorção do TEDG dissolvido em hexano e acetonitrila, em temperatura ambiente (T = 297 K). No solvente apolar (acetonitrila), o TEDG apresenta uma banda de alta absorção centrada em $\lambda_h = 235$ nm, correspondendo às transições $\pi \to \pi^*$ de alta energia da grupo funcional amino-naftaleno [59]. Além disso, o TEDG exibe uma banda de absorção moderada em $\lambda_g = 334$ nm, associada a transições $\pi \to \pi^*$ de baixa energia do estado fundamental, S_0 , para os estados localmente excitados, 1L_a e 1L_b . Esses estados localmente excitados correspondem, respectivamente, aos estados polarizados de eixo curto e longo do grupo amino-naftaleno [59], apresentando um pequeno gap de energia, em torno de 0, 1 eV. Em particular, espera-se que 1L_a seja uma mistura da transição $\pi \to \pi^*$ do naftaleno, com uma forte contribuição da transição $n \to \pi^*$ do grupo amino. Como consequência, 1L_a se comporta como um estado polar com uma pequena transferência de carga característica, enquanto 1L_b permanece como uma transição com um comportamento apolar. Neste caso, a banda de absorção centrada em $\lambda = 334$ nm do TEDG em hexano é governada pelo estado de ${}^{1}L_{b}$. No solvente polar, duas modificações importantes podem ser observadas no espectro de absorção do TEDG, com uma banda mais larga centrada em $\lambda_{h} = 225$ nm. Mais especificamente, a banda hé suprimida em solvente polar, indicando a natureza apolar do estado excitado envolvido nessa transição $\pi \to \pi^*$. Por outro lado, um desvio para o vermelho é observado na banda $g(\lambda = 341$ nm), o que é favorecido pela presença do solvente polar. De fato, a banda de absorção em $\lambda = 341$ nm do TEDG em acetonitrila é governada pelo estado de ${}^{1}L_{a}$, devido à natureza polar desse estado. Para confirmar isto, os níveis de HOMO e LUMO do TEDG

Figura 4.1: Espectros de absorção normalizados de TEDG em solventes com diferentes polaridades: Hexano (linha sólida preta) e acetonitrila (linha tracejada vermelha). Linhas pontilhadas verticais correspondem às previsões teóricas para os comprimentos de onda de absorção usando o método TD-DFT. Pode-se notar que o espectro de absorção do TEDG é afetado pela polaridade do solvente, com um desvio perceptível para o vermelho na faixa de energia mais baixa.



Fonte: Autor (2020).

em acetonitrila foram calculados pela teoria do funcional da densidade dependente do tempo no nível CAM-B3LYP / 6-311 + G (d, p), com os resultados do cálculo sendo apresentados na Figura 4.2. Estes resultados foram obtidos pelo prof. Vinícius Manzoni do grupo de Física Teórica e Computacional do Instituto de Física da UFAL.

A partir dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) do TEDG em acetonitrila, pode-se verificar a contribuição do par de elétrons não ligados do grupo dimetilamino na transição **Figura 4.2:** (a) Modelo de bola e bastão para a estrutura molecular do TEDG, com átomos de carbono, oxigênio, enxofre e nitrogênio coloridos em cinza, vermelho, amarelo e azul, respectivamente. (b) Orbitais moleculares de fronteira (MOs) do TEDG em acetonitrila, correspondentes aos níveis de HOMO e LUMO. (c) Potencial de superfície eletrostático (ESP) obtido por CAM-B3LYP / 6-311 + G (d, p) incluindo acetonitrila como solvente.



Autor

de absorção. Além disso, o potencial de superfície eletrostático mostra que o comportamento da retirada de elétrons dos grupos sulfonil e carbonil dá origem a uma polarização molecular significativa, com uma baixa densidade de elétrons nas porções dimetamino naftaleno e tiofeno. Além disso, o potencial de superfície eletrostático mostra que o comportamento de retirada de elétrons dos grupos sulfonil e carbonil dá origem a uma polarização molecular significativa, com uma baixa densidade de elétrons nas porções dimetamino naftaleno e tiofeno.

Os resultados experimentais e teóricos para os parâmetros de absorção do TEDG em diferentes solventes estão resumidos na Tabela 4.1. Pela tabela, percebe-se claramente que o deslocamento de Stokes experimental $(\nu_g - \nu_f)$ e teórico $(\nu_g - \nu_f)^{Th}$ aumenta com o crescimento da polaridade do solvente. Como veremos na próxima seção, o crescimento do deslocamento de Stokes segue um comportamento linear.

Tabela 4.1: Parâmetros de solventes e dados solvatocrômicos do TEDG: ϵ é a constante dielétrica do solvente e E_T^N é o parâmetro de solvente de Reichardt [9]. λ_g (ν_g) e λ_f (ν_f) são os picos dos comprimentos de onda (número de onda) de absorção e fluorescência, respectivamente. ($\nu_g - \nu_f$) è o deslocamento de Stoks. λ_g^{Th} and λ_f^{Th} , são os picos dos comprimentos de absorção e fluorescência obtidos do cácilos TD-DFT, enquanto ($\nu_g - \nu_f$)Th é o deslocamento de Stokes teórico.

Solvente	E_T^N	$\lambda_g \ (\mathrm{nm})$	λ_g^{Th} (nm)	$\lambda_f \ (\mathrm{nm})$	λ_f^{Th} (nm)	$(\nu_g - \nu_f) \ ({\rm cm}^{-1})$	$(\nu_g - \nu_f)^{Th}$ (cm ⁻
Hexano	0,009	334	332	456	439	7894	7403
Tolueno	0,099	340	338	488	451	8920	7390
Clorofórmio	$0,\!259$	344	343	499	486	9030	8614
Diclorometano	0,309	344	345	505	509	9251	9333
Acetona	$0,\!355$	339	345	512	527	10020	10032
Acetonitrila	0,460	340	345	524	534	10371	10248

4.1.2 Fluorescência Estacionária do TEDG

Nosso objetivo agora é analisar os espectros de emissão de fluorescência do TEDG variando a polaridade do solvente e determinar a variação do momento de dipolo entre o estado fundamental e primeiro estado excitado.

A Figura 4.3 mostra os espectros de fluorescência em estado estacionário do TEDG em hexano e acetonitrila. Os espectros de emissão foram registrados à temperatura ambiente. No solvente apolar, observamos que o TEDG apresenta amplo espectro de emissão após uma fotoexcitação em $\lambda_{exc} = 380$ nm, com intensidade máxima em $\lambda_f = 458$ nm. Um pronunciado desvio para o vermelho ocorre no espectro de emissão do TEDG no solvente polar, com a intensidade máxima ocorrendo em $\lambda_f = 524$ nm para uma fotoexcitação em $\lambda_{exc} = 424$ nm. Em ambos os solventes, os espectros de emissão são bastante semelhantes ao reportado para a dansilglicina (não mostrado), que apresenta intensidades máximas de emissão em $\lambda = 455$ nm e $\lambda = 524$ em hexano e acetonitrila, respectivamente. Estes resultados indicam que o grupo tiofeno tem uma contribuição desprezível para o mecanismo de fluorescência do TEDG, contrastando com resultados reportados anteriormente de derivados dansil contendo grupos cíclicos ligados à porção sulfonil, como o cloreto de acriloil [60], ftalimida [61] e macrociclo oxo poli-amina [62]. Na verdade, a ligação direta de grupos cíclicos ao grupo sulfonil tende a reduzir o gap HOMO-LUMO de compostos contendo o grupo dansil, levando assim a um forte desvio para o vermelho e / ou uma extinção de fluorescência do espectro de emissão em comparação com derivados de dansil
funcionalizados com grupos não cíclicos. Como o tienil é adicionado ao grupo dansil por meio de um ligante de etil-glicinato, a transição de emissão de TEDG é muito próxima à observada em dansilglicina. Estes resultados experimentais estão de acordo com estudos anteriores, onde grupos cíclicos foram ligados aos compostos dansil por alquil glicinato e ligações alquil-diamina [53, 63]. Os resultados experimentais e teóricos para os parâmetros

de emissão do TEDG em diferentes solventes são apresentados na Tabela 4.1.

Figura 4.3: Espectros de fluorescência normalizados de TEDG em solventes com polaridades diferentes: hexano (linha contínua preta) e acetonitrila (linha tracejada vermelha). As linhas pontilhadas verticais representam as previsões teóricas para os comprimentos de onda de emissão usando o método TD-DFT. Um desvio para o vermelho pronunciado ocorre no espectro de fluorescência do TEDG no solvente polar, em comparação com o TEDG no líquido apolar. A caixa superior mostra a imagem da fluorescência TEDG em diferentes solventes: (1) Hexano, (2)tolueno, (3)clorofórmio, (4)diclorometano, (5)acetona e (6)acetonitrila



Fonte: Autor (2020).

A dependência dos espectros de emissão e absorção com a polaridade do solvente pode ser usada para determinar a variação do momento dipolar das moléculas TEDG após a excitação da luz. Mais especificamente, analisamos a dependência do deslocamento de Stokes no parâmetro de polaridade empírico E_T^N introduzido por Reichardt. O uso de E_T^N minimiza os eventuais efeitos relacionados a erros na estimativa do raio da cavidade de Onsager da molécula de fluoróforo. Como o parâmetro E_T^N inclui o efeito associado à formação de ligações de hidrogênio e ao mecanismo de transferência de carga intramolecular, tal parâmetro nos permite descrever razoavelmente o microambiente dos dipolos moleculares em solução, ao invés de outras funções de polaridade em massa com base nos índices de refração e permissividades dielétricas de solventes.

O deslocamento de Stokes do TEDG em função do parâmetro de polaridade E_T^N é mostrado na Figura 4.4. Realizando uma regressão linear dos dados (linha tracejada), avaliamos a mudança no momento de dipolo molecular a partir da inclinação da regressão denominada m e comparando com o coeficiente angular da reta da equação 1.30. Dessa forma, a expressão para a variação do momento de dipolo da molécula do fluoróforo é dada por:

$$\Delta \mu = \sqrt{\frac{(\Delta \mu_D)^2 \times m \times a^3}{11307, 6 \times a_D^3}} \quad , \tag{4.1}$$

onde os de $\Delta \mu_D$ e a_D para o corante de referencia betaína são, respectivamente, 9D e 6,2Å. O raio da cavidade de Onsager para a molécula do soluto está relacionado com a densidade ρ_T do TEDG e sua massa molecular M_T , conforme pode ser visto a seguir:

$$a = \left(\frac{3M_T}{4\pi\rho_T N_a}\right)^{\frac{1}{3}} \quad . \tag{4.2}$$

Usando os dados de massa molar e de densidade do composto TEDG, $M_m = 415,50$ g / mol e $\rho_P = 1,21$ g / cm³, estimamos a = 5,00Åe variação do momento de dipolo $\Delta \mu = 4,31$ D para a molécula TEDG, o que está de acordo com os resultados anteriores relatados para derivados dansila semelhantes.

[53, 64]

4.1.3 Fluorescência Resolvida no Tempo

A fim de investigar os efeitos de solvatação na cinética de fluorescência do TEDG, exibimos na Figura 4.5 o transiente da intensidade de emissão do TEDG. Usamos excitações pulsadas em $\lambda_{exc} = 330$ nm e $\lambda_{exc} = 424$ nm para TEDG nos solventes acetonitrila e hexano, respectivamente. Em particular, a cinética de fluorescência de TEDG foi moni**Figura 4.4:** Deslocamento de Stokes de TEDG em função do parâmetro de polaridade do solvente E_T^N . A linha tracejada representa a regressão linear dos dados, com uma inclinação de regressão m = 4,95 e coeficiente de correlação R = 0,94.



Fonte: Autor (2020).

torada no comprimento de onda onde a intensidade de emissão máxima ocorre para cada solvente, conforme resumido na Tabela 4.1. Como se pode notar, a intensidade transiente exibe um único relaxamento exponencial em ambos os solventes, com o tempo de vida da fluorescência apresentando forte dependência com a polaridade do solvente. Mais especificamente, um relaxamento mais rápido é observado para TEDG no solvente apolar do que no polar, reforçando a natureza polar do estado excitado ${}^{1}L_{a}$ envolvido no processo de emissão. No detalhe da Figura 4.5, é mostrado o tempo de vida de fluorescência, τ , como uma função do parâmetro de polaridade do solvente E_T^N . Notamos que τ cresce conforme a polaridade do solvente é aumentada, indicando que o estado excitado é estabilizado em solventes com polaridade moderada. Tais resultados estão de acordo com os dados solvatocrômicos, visto que apenas uma modesta variação é esperada no momento dipolar das moléculas de TEDG sob fotoexcitação. No entanto, uma diminuição abrupta do tempo de vida da fluorescência é verificada para solventes com polaridades elevadas, sugerindo uma contribuição não trivial da polaridade do solvente para a estabilidade do estado excitado do TEDG. Um comportamento não monotônico semelhante foi relatado para o tempo de vida da fluorescência de um composto derivado da dansila em uma mistura de acetonitrila e dioxano [65], onde a polaridade da mistura foi controlada com a concentração de dioxano. Na verdade, a cinética de fluorescência de compostos à base de dansil exibe uma rica fenomenologia associada à transferência de carga intramolecular [65] e à reorientação de moléculas de solvente.

Figura 4.5: Intensidade transiente normalizada de fluorescência TDGE para solventes com polaridades distintas: Hexano (linha preta) e Acetonitrila (linha vermelha). O detalhe mostra a dependência do tempo de vida do estado excitado, τ , no parâmetro de polaridade do solvente E_T^N .



Fonte: Autor (2020).

4.1.4 Efeitos Térmicos no TEDG

Vamos agora analisar os efeitos térmicos nas propriedades de fluorescência do TEDG. Na Figura 4.6 (a), apresentamos os espectros de fluorescência em estado estacionário de TEDG dissolvido em acetonitrila para diferentes temperaturas. Pode-se notar um pequeno aumento na intensidade de fluorescência conforme a temperatura da amostra é elevada, sendo acompanhado por um pequeno deslocamento para o azul do comprimento de onda de máxima emissão (~ 2 nm). Resultados semelhantes foram relatados em outros compostos à base de dansil [53, 66], com o aumento de intensidade sendo atribuído a um mecanismo ativado termicamente. Como o fenômeno de fluorescência em compostos à base de dansil envolve estados localmente excitados derivados de orbitais moleculares híbridos, as mudanças nas condições ambientais podem levar a uma extinção ou aumento da intensidade de emissão. A fim de esclarecer como a variação de temperatura afeta a estabilidade do estado excitado, a intensidade transiente e o tempo de vida de fluorescência do TEDG em acetonitrila são mostrados na Figura 4.6 (b). Aqui, observamos claramente que esses parâmetros são independentes da temperatura do solvente. Tais resultados sugerem que o aumento da fluorescência não pode ser atribuído a mudanças na interação solvente-fluoróforo durante o aquecimento. Embora um deslocamento para o azul tenha sido observado, ele corresponde a uma mudança de energia em torno de 0,02 eV, o que implica que uma modificação substancial na estrutura molecular parece improvável.

O aumento da intensidade de fluorescência também pode surgir de uma inibição térmica da transferência de carga intramolecular entre grupos doador-aceitador do TEDG, em um processo semelhante ao recentemente relatado para um composto à base de naftalimida [67]. Outro mecanismo viável pode estar associado a flutuações no ângulo de torção do grupo dimetilamino em relação ao plano do naftaleno, levando à sobreposição intensificada entre os orbitais moleculares dos grupos amino e naftaleno e um aumento subsequente da força do oscilador. No entanto, uma descrição teórica dos efeitos térmicos na conformação torcional da fração diametilamino naftaleno pode representar uma tarefa desafiadora. Apesar da grande variedade de mecanismos físicos que podem dar origem a essa fluorescência termicamente melhorada, o TEDG exibe propriedades de espectroscopia desejáveis, o que o torna um candidato promissor para diferentes aplicações, como filmes poliméricos eletrocrômicos [53], sondas altamente seletivas para detecção de ânions e cátions [68] e termometria [67].

4.2 Propriedades Espectroscópicas do DFNS

Nosso objetivo nesta seção é analisar os espectros de absorção e emissão de fluorescência do DNFS variando a polaridade do solvente e, ainda, determinar a variação do momento de dipolo entre o estado fundamental e primeiro estado excitado. Além disso, apresentamos as medidas do tempo de vida do estado excitado. **Figura 4.6:** (a) Fluorescência em estado estacionário de TEDG em acetonitrila para diferentes temperaturas: T = 297 K (linha sólida preta), T = 306K (linha tracejada vermelha) e T = 315 K (linha tracejada azul). Um pequeno aumento na intensidade de fluorescência é observado conforme a temperatura da amostra é aumentada. (b) Intensidade transiente normalizada de emissão TEDG para diferentes temperaturas: T = 297 K (linha preta) e T = 315 K (linha vermelha). Observe que o tempo de vida da fluorescência não é afetado pela temperatura da amostra (consulte a inserção).



Fonte: Autor (2020).

4.2.1 Absorção do DNFS

Vamos agora analisar as propriedades espectroscópicas do composto DNFS. Na Figura 4.7, é mostrada a absorbância normalizada do DNFS, na região entre 300 nm e 450 nm. Similar ao TEDG, vemos que o DNFS exibe uma banda de absorção centrada em $\lambda =$ 336nm, que é governada pelo estado localmente excitado ${}^{1}L_{b}$. Em acetonitrila, é possível observar um pequeno deslocamento na banda absorção do DNFS, com a máxima absorção

Figura 4.7: Absorbância normalizada do fluoróforo DNFS nos solventes hexano e acetonitrila. Note que há um pequeno deslocamento na banda de absorção em solvente polar, indicando uma redução no gap de energia entre o estado fundamental e o estado localmente excitado.



Fonte: Autor (2020).

ocorrendo em $\lambda = 345$ nm. Este deslocamento indica um redução no gap de energia entre o estado fundamental S_0 e o estado localmente excitado, que agora passa ser o nível 1L_a por conta da alta polaridade da acetonitrila. Vale lembrar que o estado 1L_a se comporta como um estado polar com uma pequena transferência de carga, devido a mistura da transição $\pi \to \pi^*$ do naftaleno, com uma forte contribuição da transição $n \to \pi^*$ do grupo amino. Aqui fica claro que a adição do grupo fenilamina não altera as características de absorção do grupo dimetilamino-naftaleno, com a transição $S_0 \to {}^1L_b$ ocorrendo em solvente apolar e a transição $S_0 \to {}^1L_a$ ocorrendo em solvente polar. Através do intensidade de absorção integrada $\int \epsilon(\lambda) d\lambda$, é possível estimar a intensidade do oscilador f. Usando a equação 2.39, é possível estimar $f = 0, 8 \times 10^{-4}$ para o DNFS em hexano e $f = 3, 7 \times 10^{-4}$ para o DNFS disperso em acetonitrila. Como a intensidade do oscilador representa a probabilidade de um fóton da onda incidente ser absorvido pela molécula do fluoróforo, pode-se concluir que há uma maior possibilidade de absorção de fótons quando o DNFS está dissolvido em um solvente polar, como é o caso do acetonitrila.

4.2.2 Fluorescência Estacionária do DNFS

Vamos agora investigar se adição do grupo fenilamina altera as propriedades de emissão do grupo dansila. Na Figura 4.8(a), é mostrado o espectro de emissão do DNFS em dois solventes com polaridades distintas: hexano (apolar) e acetonitrila (polar). O comprimento de onda de excitação foi fixado em 342 nm. Como é possível verificar, o DFNS exibe uma banda de emissão larga que cobre quase toda a região do espectro visível, com a máxima emissão ocorrendo em $\lambda = 458$ nm no solvente apolar (hexano) e em $\lambda = 531$ nm em solvente polar (acetonitrila). Estes valores são muitos próximos dos observados para o TEDG, com o deslocamento para o vermelho tendo origem na característica polar do estado localmente excitado, ${}^{1}L_{a}$. Além disso, é possível notar um pequeno aumento na largura a meia altura da intensidade de emissão quando a polaridade do solvente aumenta. Isto indica a estabilização dos modos vibracionais associados ao estado localmente ecitado, como mostrado no diagrama de Frank-Condon. Visando caracterizar o efeito da polaridade do solvente sobre o espectro de emissão do DNFS, é mostrado na Figura 4.8(9) o comprimento de onda onde ocorre o máximo de emissão, λ_{max} como função da polaridade do solvente, E_T^N . Vê-se aqui que λ_{max} cresce linearmente com a polaridade do solvente, atingindo um deslocamento de 75 nm, em acetonitrila.

Figura 4.8: (a) Espectro de emissão do fluoróforo DFNS para solventes com diferentes polaridades: hexano (linha preta sólida) e acetonitrila (linha vermelha tracejada). (b) Comprimento de onda para máxima emissão do DNFS, como função do parâmetro de polaridade E_T^N . A linha tracejada é ajuste linear do pontos, com $\lambda_{max} = 467nm + (148nm) * E_T^N$ e $R^2 = 0,97$ (coeficiente de correlação).



Fonte: Autor (2021).

A tabela 4.2 mostra um resumo dos comprimentos de onda de máxima absorção e emissão, os respectivos números de onda $\nu = \frac{1}{\lambda}$, bem como os deslocamento de Stokes para o DNFS em cada solvente estudado.

Tabela 4.2: tabela com os valores dos comprimento de onda de absorção (λ_A) , de emissão de Fluorescência (λ_F) , número de ondas de absorção e emissão $(\nu_A \in \nu_F)$ e deslocamento de Stokes $(\nu_A - \nu_F)$ referente ao fluoróforo dansilcloreto

solvente	$\lambda_A(nm)$	$\nu_A(\times 10^3 cm^{-1})$	$\lambda_F(nm)$	$\nu_F(\times 10^3 cm^{-1})$	$(\nu_A - \nu_F) \times 10^3 cm^{-1}$
hexano	337,0	29,67	457,8	21,84	7,82
tolueno	342,5	29,19	490,1	$20,\!40$	8,79
éter	338,0	$29,\!58$	485,7	$20,\!58$	8,99
THF	341,0	$29,\!32$	$502,\! 6$	$19,\!89$	$9,\!43$
acetato de etila	340,5	$29,\!36$	503,4	$19,\!86$	9,50
clorofórmio	347,0	$28,\!81$	504,1	$19,\!83$	8,98
diclorometano	348,0	28,73	$514,\!4$	$19,\!43$	$9,\!29$
acetona	344,0	29,06	$518,\!8$	$19,\!27$	9,79
DMF	343,7	$18,\!26$	29,09	19,03	10,06
acetonitrila	$345,\!0$	28,98	$530,\! 6$	18,84	10,13

Fonte: Autor (2021).

O deslocamento de Stokes do DNFS em função do parâmetro de polaridade E_T^N é mostrado na Figura 4.9. Mais uma vez, podemos estimar a mudança no momento de dipolo do fluoróforo a partir da coeficiente angular da regressão linear de $\Delta \nu$ em função de E_T^N :

$$\nu_a - \nu_f = 11307, 6[(\frac{\Delta\mu}{\Delta\mu_D})^2 (\frac{a_D}{a})^3] E_T^N + const$$
(4.3)

O ajuste linear do deslocamento de Stokes para o DNFS fornece um coeficiente angular $m = 4,44 \times 10^3 cm^{-1}$. Sabendo que a densidade do DNFS é $\rho_D = 1,25$ g/cm³ e a massa molecular é $M_D = 326,41$ g/mol, a variação do momento de dipolo é estimada em $\Delta \mu = 3,71$ D. Essa variação no momento de dipolo está de acordo com os resultados obtidos para moléculas similares derivadas do grupo dansil tais, como o 3-(N-pyrrolyl)propyl dansylglycinate (PyPDG) e o monômero dansil[3, 39]. **Figura 4.9:** Deslocamento de Stokes de DNFS em função do parâmetro de polaridade do solvente E_T^N . A linha tracejada representa a regressão linear dos dados, com uma inclinação de regressão $m = 4,44 \times 10^3$ e coeficiente de correlação R = 0,97.



Autor

4.3 Fluorescência Resolvida no Tempo

As medidas do tempo de vida mostram que, na maioria das vezes, ocorre um aumento na estabilidade do estado excitado quando o fluoróforo interage com solventes de polaridades crescentes. Há algumas exceções que podem estar relacionadas a outros fatores que influenciam a emissão, como a viscosidade do solvente. A figura 4.10(a) mostra o transiente da intensidade de emissão do DNFS em solventes apolar (hexano) e polar (acetonitrila), usando uma excitação contínua em 342 nm. Mais uma vez, a cinética de fluorescência do fluoróforo foi monitorada no comprimento de onda correspondente à máxima intensidade de emissão em cada solvente. Como se pode notar, o transiente na intensidade pode ser bem descrito por um decaimento exponencial simples, com o tempo de vida do estado excitado sendo influenciado pela polaridade do solvente. Mais especificamente, vê-se que o estado excitado é estabilizado no solvente polar, sendo caracterizado por um maior tempo de vida (coeficiente angular da regressão na escala log-linear). A dependência do tempo de vida do estado excitado com a polaridade do solvente é mostrada na Figura 4.10(b). Aqui, verifica-se que o tempo de vida apresenta um comportamento não monotônico com a polaridade do solvente. À medida que a polaridade do solvente cresce, o tempo de vida do estado excitado aumenta. No entanto, vemos uma redução no tempo de vida quando em solventes altamente polares.

Figura 4.10: (a) Intensidade transiente normalizada da fluorescência do DNFS para solventes com polaridades distintas: Hexano (linha preta) e Acetonitrila (linha azul). (b) Dependência do tempo de vida do estado excitado, τ , com o parâmetro de polaridade do solvente E_T^N .



Fonte: Autor (2021).

Os resultados obtidos para o DNFS são muito próximos daqueles observados para o TEDG, indicando a funcionalização dos compostos derivados da dansila tem um papel secundário nas propriedades espectroscópicas destes compostos. Isso implica dizer que compostos derivados de dansila podem ser sintetizados para diferentes fins, sem que ocorra uma alteração significativa das propriedades ópticas destes materiais. Estes resultados são particularmente úteis para o desenvolvimento de compostos para aplicações eletrocrômicas e eletroluminescentes.

5

CONCLUSÕES

Em resumo, investigamos as propriedades fluorescentes de compostos contendo o grupo dansila, funcionalizado com os substituintes tienil (TEDG) e fenilamina (DNFS). Inicialmente, foram investigados os efeitos térmicos e solvatocrômicos nos espectros de fluorescência e absorção do TEDG. Mostramos que a intensidade de emissão do TEDG apresenta um forte deslocamento de Stokes conforme a polaridade do solvente é aumentada, com o mecanismo de emissão envolvendo estados localmente excitados derivados de orbitais moleculares híbridos. Usando a teoria funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT), fornecemos uma análise dos orbitais HOMO-LUMO, potencial de superfície eletrostático, energia de absorção vertical e energias de emissão. Em adição, a variação no momento dipolar e o tempo de vida de fluorescência das moléculas de TEDG após uma fotoexcitação foram estimados. Nossos resultados mostraram que o tempo de vida da fluorescência do TEDG apresenta uma dependência não monotônica com a polaridade do solvente, revelando uma contribuição não trivial da polaridade do meio para a estabilidade do estado excitado do TEDG. Em relação aos efeitos térmicos, observamos um aumento na intensidade de emissão à medida que a temperatura da amostra aumenta, o que é acompanhado por um pequeno deslocamento para o azul. No entanto, verificamos que a cinética de fluorescência não é afetada pela temperatura da amostra, indicando que a interação solvente-fluoróforo não é modificada com o aquecimento. Nossos resultados mostram que o TEDG apresenta propriedades fluorescentes que o torna um candidato promissor para uso em dispositivos eletrocrômicos e ópticos, bem como na produção de filmes poliméricos para termometria óptica e aplicações de termografia.

Com relação ao segundo composto objeto de estudo, nossos resultados mostram que o DNFS apresenta uma fluorescência bastante sensível às variações da polaridade do

meio, enquanto a absorção não sofre um deslocamento significativo quando é mudada a polaridade. O deslocamento da banda de emissão ocorre para maiores comprimentos de onda (red shift), o que significa que o momento de dipolo do estado excitado do DNFS é maior do que no estado fundamental. Mostramos que a varição do momento de dipolo entre o estado fundamental e excitado do fluoróforo DNFS é da ordem de 3,7D, valor muito próximo do encontrado em outros trabalhos para moléculas derivadas do grupo dansil. O DNFS apresenta um tempo de vida do estado excitado de fluorescência no solvente totalmente apolar da ordem 8,0 ns, com uma tendência de crescimento leve na presença de solvente polares. O valor médio do tempo de vida para todos os solvente é da ordem de 12,0 ns. Isso significa que a interação do dipolo do solvente com o dipolo do soluto DNFS aumenta a estabilidade do estado excitado, conforme observado pelo aumento do tempo de vida.

Nossos resultados mostram que os compostos derivados do grupo dansila exibem propriedades espectroscópicas de interesse, fazendo deles candidatos promissores para o uso em dispositivos ópticos ou em dispositivos eletrocrômicos, bem como na produção de filmes poliméricos para o uso em termômetros ópticos e aplicações em termometria.

REFERÊNCIAS

- L. Spencer, R. Michael. Chemistry for Today: general, organic, and biochemistry. Thomson Brooks/Cole, 2004
- S. Gunes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews*, **107**, 1324-1338, (2007).
- [3] J. Mehra. The Solvay Conferences of Physics: aspectes of the divelopment of physics since 1911. Hingham, 1975.
- [4] Y. Shirota. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. Journal of Materials Chemistry, 10, 1-25, (2000)
- [5] F. Dai, X. Liu, T. Yang, J. Qian, Y. Li, Y. Gao, P. Xiong, H. Ou, J. Wu, M. Kanehara, T. Minari, C. Liu. Fabrication of two-dimensional crystalline organic films by tilted spin coating for high-performance organic field-effect transistors. ACS Applied Materials and Interfaces, 11, 7226-7234, (2019)
- [6] V.R Gonçales, M.P. Massafera, T. M. Benedetti, D.G. Moore, S.I. Córdoba de Torresi, R. Torresi. Nanostructured thin films obtained by electrodeposition over a colloidal crystal template: Applications in electrochemical devices. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **20**, 663-673, (2009)
- [7] U. Mitschke, P. Bauerle. The electroluminescence of organic materials. Journal of Materials Chemistry, 10, 1471-1507, (2000).
- [8] P. F Aramendía, R. M. Negri, R. S. Román. Temperature Dependence of Fluorescence and Photoisomerization in Symmetric Carbocyanines.Influence of Medium Viscosity and Molecular Structure. *Journal Of Physical Chemistry*, 98, 3165-3173, (1994)

- C. Rechardt, T. Welton. Solvents and Solven Effects in Oganic Chemistry. Weinheim, 2011
- [10] G. Krishnamoorthy. Fluorescence spectroscopy for revealing mechanisms in biology: Strengths and pitfalls. *Journal of Biosciences*, 43, 555-567, (2018)
- [11] I. Perevoshchikova, E. Kotova, Y. Antonenko. Fluorescence correlation spectroscopy in biology, chemistry, and medicine. *Biochemistry (Moscow)*, **76**, 497-516, (2011)
- [12] M. Jaba, M. Makurath, T. M Thuy, A. Troitskaia, R. Yann, T. Ha. Extreme mechanical diversity of human telomeric DNA revealed by fluorescence-force spectroscopy.(BIOPHYSICS AND COMPUTATIONAL BIOLOGY). National Academy of Sciences of the United States, 116, (2019)
- [13] A. Teixeira, T. Duarte, M. Carrondo, T. P. Alves. Synchronous fluorescence spectroscopy as a novel tool to enable PAT applications in bioprocesses. *Biotechnology* and *Bioengineering*, **108**, 1852-1861 (2011)
- [14] F. Illien, N. Rodriguez, M. Amoura, A. Joliot, M. Pallerla, S. Cribier, F. Burlina, S. Sagan. Quantitative fluorescence spectroscopy and flow cytometry analyses of cell-penetrating peptides internalization pathways: Optimization, pitfalls, comparison with mass spectrometry quantification. *Scientific Reports*, 6, 2016
- [15] T. Rohan, T. Brown. Ultrasensitive fluorescence-based methods for nucleic acid detection: towards amplification-free genetic analysis. *Chemical Communication*, 47, 3717-3735 (2011)
- [16] J. Zhang, M. Yang, X. Puyan, F. Yu. Two-dimensional direct-reading fluorescence spectrograph for DNA sequencing by capillary array electrophoresis. *Analitical Chemistry*, 73, 1234-1239, (2001)
- [17] J. Mazzini, G. Edu, C. Almeida, D. Juliana, A. M. Assis, M.L. Alexandro, F. Duarte, M.C. Manzini, M. Ligia, R. Adriana. Fluorescent polymer nanofibers based

on polycaprolactone and dansyl derivatives for development of latent fingerprints. Journal of Applied Poymer Science, **137**, 2020

- [18] M. Suzuki, N. Akiba, K. Kurosawa, K. Kuroki, Y Akao, Y. Higashikawa. Widefield time-resolved luminescence imaging and spectroscopy to decipher obliterated documents in forensic science. *Optical Engineering*, 55, 2016
- [19] J. R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy. three ed. Springe, 2006.
- [20] G. G. Stokes. On the change of refrangibility of light. *Phil TransR Soc*, 142, 463-562 (1852)
- [21] J.F.W. Herschel. On a case of superficial colour presented by homogeneous liquid internally colourless. *Phil Trans Roy Soc*, **135**, 143-145, (1845)
- [22] B. Valeur, Molecular Fluorescence Principles and Aplications, Wiley- VCH, 2001
- [23] T. Hirschfeld. Optical Microscopic Observation of Single Small Molecules, 1976
- [24] J. Hornback, Organi Chemistry . 2. ed. [S.l.?: Thomson Brooks/Cole, 2006
- [25] W. Schnabel. Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications.[S.l.]: Wiley-VCH, 2007. 2001.
- [26] A. J. C. Silva, J.G. Silva Jr, S. Alves Jr, J. Tonholo, A.S. Ribeiro. Dansyl-based fluorescent films prepared by chemical and electrochemical methods: Cyclic voltammetry, AFM and spectrofluorimetry characterization. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 22, 1808-1815, (2011)
- [27] A. J. parola, J.C. Lima, F. Pina, J. Pina, J. S. de Melo, C. Soriano, E. Garcia-Espana, R. Aucejo, J. alarcon. Synthesis and photophysical properties of dansylbased polyamine ligands and their Zn(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 360, 1200-1208, (2007)
- [28] J. Walker. The dansyl Method for Identifying N Terminal Amino Acids. The Protein Protocols Handbook, 529-534 (1996)

- [29] F. Reif, Kawada Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, 6th Edition, Waveland Press, 2008.
- [30] J. Santos-Pérez, C.E. Crespo-Hernández, C. Reichardt, C.R. Cabrera, I. Feliciano-Ramos, L. Arroyo-Ramírez, M.A. Meador. Synthesis, optical characterization, and electrochemical properties of isomeric tetraphenylbenzodifurans containing electron acceptor group. *Journal of Physical Chemistry A*, **115**, 4157-4168, (2011)
- [31] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: Focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures. *Chem. Rev*, **103**, 3899-4031 (2003)
- [32] S. Shunsuke, P. C. Drummen, K. Genichi, J. mater. Chem, 4, (2016).
- [33] R.T. Moody, C.M. Himel, D.M. HerculesY.H. Li, L.M. Chan, L. Tyer. Solvent Effects on the Fluorescence of 1-(Dimethylamino)-5-naphthalenesulfonic Acid and Related Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 97, 3118-3126, (1975)
- [34] Y. Wang, L. Anthony, Y. Ding, . Liu, Y. Lei. Novel Signal? Amplifying Fluorescent Nanofibers for Naked? Eye? Based Ultrasensitive Detection of Buried Explosives and Explosive Vapors. Advanced Functional Materials, 22, 3547-3555, (2012)
- [35] E.O. Enock, V. Vendrell-Criado, M. C. Jiménez, R. Pérez-Ruiz, D. Díaz Díaz. Highly efficient latent fingerprint detection by eight-dansyl-functionalized octasilsesquioxane nanohybrids. *Dyes and pigments*, 184, 2021
- [36] R. J. Lima, Exactly Solved Models in Statistical Machanics, 2. ed., Londres, Academic Press Inc., 1982, 486 p.
- [37] A.K.A. Almeida, M.P. Monteiro, J.M.M. Dias, L. Omena, A.J.C. da Silva, J. Tonholo, R.J. Martimer, M. Navarro, C. Jacinto, A.S. Ribeiro, I.N. de Oliveira. Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent pyrrole derivative containing electron acceptor and donor groups. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, **128**, 812-818, (2014)

- [38] S.R. Holmes-Farley, G.M. Whitesides. Fluorescence Properties of Dansyl Groups Covalently Bonded to the Surface of Oxidatively Functionalized Low-Density Polyethylene Film. *Langmuir*, 2, 266-281, (1986)
- [39] B. Ren, F. Gao, Z. Tong, Y. Yan. Solvent polarity scale on the fluorescence spectra of a dansyl monomer copolymerizable in aqueous media. *Chemical physics letters*, 307, 55-61, (1999)
- [40] P. Suppan. Invited review solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states. Journal of Photo Chemistry and Phototobiology A: Chemistry, 50, 293-330, (1990)
- [41] E. von Lippert. Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand. Z. Electrochem, 61, 962-975, (1957)
- [42] B. Siddlingeshwar, S.M. Hanagodimath. Estimation of the ground and the first excited singlet-state dipole moments of 1,4-disubstituted anthraquinone dyes by the solvatochromic method. Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy, 75, 1203-1210, (2010)
- [43] B. Siddlingeshwar, S.M. Hanagodimath, E.M Kirilova, G.K. Kirilov. Photophysical characteristics of three novel benzanthrone derivatives: Experimental and theoretical estimation of dipole moments. *Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer*, **112**, 448-456, (2011)
- [44] L. Cisse, A. Djande, M. capo-Chichi, F. Delate, A. Saba, A. Tine, J. Aaron. Revisiting the photophysical properties and excited singlet-state dipole moments of several coumarin derivatives. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, **79**, 428-436, (2011)
- [45] M. Ravi, T. Soujanya, A. Samanta, T.P. Radhakrishnan. Excited-state dipole moments of some Coumarin dyes from a solvatochromic method using the solvent

78

polarity parameter, E N T. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, **91**, 2739-2742, (1995)

- [46] J. J. Aaron. et al. Quantitative treatment of the effect of solvent on the electronic absorption and fluorescence spectra of substituted coumarins: Evaluation of the first excited singlet-state dipole moments. *Journal of Fluorescence*, 5, 337-347, (1995)
- [47] G.M. Barrow. Introduction to molecular spectroscopy. McGraw-Hill Inc, 1962
- [48] S.C. Zilio. *Optica moderna: Fundamentos e aplicações*. São Carlos:[s.n.], 2001
- [49] P. R. Bunker. Molecular Symmetry and Spectroscopy. Academic Press, 1979
- [50] T. Cohen-Tannoudjl, B. Diu, F. Laloë. Quantum Mechanics, [S.I]: John Wiley & Sons, 1977
- [51] W. Barford. Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymes. New York
- [52] J. A, Miranda. Caracterização fotofísica de derivados de Cumarinas. Dissertação (Mestrado)- Universidade federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, 2001
- [53] A. K. A. Almeida, J. M. M. Dias, A. J. C. Silva, M. Navarro, S. A. Jr, J. Tonholo e A. S. Ribeiro, Synth. Met., 171, 45 (2013)
- [54] C. Della-Casa, P. Costa-Bizzarri, M. Lanzi, L. Pagain, F. Bertinelli, R. Pizzoferrato, F. Sarcinelli e M. Casalboni, Synth. Met., 138, 409 (2003)
- [55] C.Rosanny. Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Baseados em Polianilina (PAni) com Propriedades Fluorescentes e/ou Condutoras. Tese - Universidade Federal de Alagoas, Maceió - AL, 2017
- [56] T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, Chem. Phys. Lett., **393**, 51 (2004)
- [57] E. Cancés, B. Mennucci and J. Tomasi, J. Chen. Phys., **107**, 3032 (1997)
- [58] Gaussian 09, Revision C.01

- [59] W. Nowak and W. Rettig, J. Mol. Struct (Theochem)., 283, 11158 (1993)
- [60] Y. Xiao, Y. Guo, R. Dang, X. Yang, P. Xu and P. Jiang, RSC Adv., 7, 21050 (2017)
- [61] X.-X. Zhao, J.-F. Zhang, W. Liu, S. Zhou, Z.-Q. Zhou, Y.-H.Xiao, G. Xi, J. Miao and B.-X.Zhao, J. Mater. Chem. B., 2, 7344 (2014)
- [62] X. Wang, P. Xia and X. Huang, Spectrochim. Acta, Part A., 210, 98 (2019)
- [63] S. Mocanu, G. Ionita, S. Ionescu, V. Tecuceanu, M. Enache, A. R. Leonties, C. Stavarache and I. Matei, Chem. Phys. Lett., 713, 226 (2018)
- [64] B. Ren, F. Gao, Z. Tong and Y. Yan, Chem. Phys. Lett., **307**, 55 (1999)
- [65] Y.-H. Li, L.-M. Chan, L. Tyer, R. T. Moody, C.M. Himel and D. M. Hercules, J. Am. Chem. Soc., 97, 3118 (1975)
- [66] J. Du, S. Yao, W. R. Seitz, N. E. Bencivenga, J. O. Massing, R. P. Planalp, R. K. Jackson, D. P. Kennedy and S. C. Burdette, Analyst., 136, 5006 (2011).
- [67] S. Wang, J. Cao and C. Lu, New J. Chem., 44, 4547 (2020)
- [68] S. Ghosh, P. Kundu, B. K. Paul and N. Chattopadhyay, RSC Adv., bf 4, 63549 (2014).
- [69] B. T. LOUDON,, R. M. Bozorth, J. H. van Vleck, Phys. Rev. Letters 7, 160 (1961).
- [70] S. Howell, M. Dakanali, E.A. Theodorakis, M.A. Haidekker, J. Fluoresc, 22 (457-465): (2012).