



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Defesa de Doutorado

ESTUDO DO MECANISMO DE REAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS SAIS DERIVADOS DA N-(3,5-DINITROBENZOIL)- α -FENILGLICINA

Aderivaldo Pedro da Silva

Recife-PE Brasil

Fevereiro / 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DO MECANISMO DE REAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS SAIS DERIVADOS DA N-(3,5-DINITROBENZOIL)- α -FENILGLICINA

Aderivaldo Pedro da Silva*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para o título de doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro

Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Recife-PE Brasil

Fevereiro / 2010

Silva, Aderivaldo Pedro da.

Estudo do mecanismo de reação fotoquímica dos sais derivados da N-(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicina.
/ Aderivaldo Pedro da Silva. - Recife: O Autor, 2010.
x, 111 folhas. il. fig. tab.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, 2010.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Foto-induzido. 2. Mecanismo. 3. Transferência de carga. 4. N-(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglicina. I. Título.

541.35 CDD (22.ed.) FQ 2010-022

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



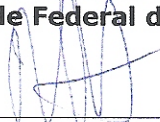
Prof. Marcelo Navarro
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Petrus d' Amorim Santa Cruz Oliveira
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Lothar Wilhelm Bieber
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Rogério Custódio
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Frank Herbert Quina
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

*"Estudo do Mecanismo da Reação Fotoquímica dos Sais
Derivados da N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α -Fenilglicina"*

por

Aderivaldo Pedro da Silva

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
26 de fevereiro de 2010

Dedicatória

Ofereço esta tese a minha família, a qual eu tanto amo, a meus pais: **Ivonete** e **José Pedro**, que me educaram com sabedoria, honestidade, verdade e moral. Possibilitaram-me os estudos e digo isto com todo orgulho que um filho pode ter de seus pais. Eu os amo com toda força da minha alma.

A minha amada esposa: **Simone**, companheira em todos os momentos. Diz o ditado que por trás de todo grande homem, há sempre uma grande mulher. Não sei se sou um grande homem, mas sei que tenho uma grande mulher. Ela é muito mais que uma esposa, ela é uma bênção.

Ofereço também a todos os meus familiares, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

Agradecimentos

Ao Deus da minha Fé, que me permitiu concluir este doutorado. Senhor, agradeço-te por mais uma vitória, por este momento maravilhoso em minha vida. Louvo-te porque sempre tens estado ao meu lado. “Mas em todas as coisas somos mais do que vencedores, por Aquele que nos amou” (Romanos 8:37);

Ao Professor Marcelo Navarro pela orientação, amizade, paciência e confiança dispensada a minha pessoa para conduzir este trabalho;

Aos meus co-orientadores: Daniela Ferraz e Ricardo Longo, pelo aprendizado, pelo conhecimento obtido, pela orientação, paciência e apoio nesta tese;

À Juliana Manso sempre disposta a contribuir, uma pessoa muito especial;

À Debora e Fernanda por toda presteza e ajuda nesta tese;

Ao Clécio, Virgínia, Alberto, Tupolevck, Flávio e Will Robson amigos de sempre;

Ao Ricardo Oliveira (Rick), mais do que um técnico de RMN, um amigo sempre disposto a cooperar;

Aos técnicos da Central Analítica que muito cooperaram com as análises: Érida, Eliete, Lúcio, Severino;

À Josiane Luna pelo carinho e grande amizade;

Ao Rogério Tavares, amigo e companheiro para toda hora;

À Elaine Coelho pela colaboração nesta tese;

Aos amigos do laboratório (LESO): Jadson, Ronny, André, Márcio, Jéssica, Suseanne, Arthur;

A todos os amigos e colegas do DQF: Givanildo, Robson, Flávia, entre tantos outros;

A todos os funcionários do DQF, em especial ao Maurílio e Patrícia;

A todos os professores do DQF, em especial Lothar, Petrus, Paulo, Júnior, Ivani, Madalena;

Ao Professor Frank Herbert Quina pela colaboração neste trabalho;

Ao Correa da Cunha, Ana Paula, Maria de Jesus e Cynthia que foram muito mais que amigos de trabalho, foram de extrema importância para alcançar esta vitória;

A todos os amigos do CMR, em especial: P. Júnior, Maria Laura, Mônica, Cláudio e Emanuel.

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract.....	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Esquemas	vi
Lista de Tabelas:	vii
Lista de Abreviaturas e símbolos mais usados	viii
1. Introdução.....	1
1.1. Fotoquímica.....	1
1.2. Mecanismos para explicação da formação de bandas no espectro UV/Vis	5
1.2.1. Complexo de Meisenheimer ou Complexo σ aniônico:	6
1.2.2. Complexos de Transferência de Carga (CTC)	7
a) Complexo de Transferência de Carga Intermolecular	9
b) Complexo de Transferência de Carga intramolecular	10
<i>b1. Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TCIT)</i>	11
2. Objetivos.....	17
3. Parte Experimental	18
3.1. Sínteses.....	18
3.1.a. Cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla	18
3.1.b. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina (DNFG)	19
3.1.c. Sais de metais alcalinos de derivados de aminoácidos.....	19
3.1.d. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de lítio (DNBLi)	20
3.1.e. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de sódio (DNBNa).....	20
3.1.f. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de potássio (DNBK)	20
3.1.g. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de rubídio (DNBRb)	21
3.1.h. Sais de aminas.....	21
3.1.i. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de trietilamônio (DNBT)	22
3.1.j. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de n-butilamônio (DNBBu)	22
3.1.k. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de dietilamônio (DNBD)	22
3.1.l. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de n-propilamônio (DNBP).....	23
3.1.m. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de amônio (DNBA _m).....	23
3.1.n. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de metila (DNBM)	24
3.1.o. Preparação do (orto ou para) nitrobenzoato de metila	24
3.1.p. 3,5-dinitrobenzoato de metila (DNM).....	24

3.1.q. 3-Nitrobenzoato de metila (3NBM)	25
3.1.r. 4-Nitrobenzoato de metila (4NBM)	26
3.1.s. 3,5-Dinitrobenzoato de sódio (DNNa)	26
3.1.t. Preparação da borracha de Silicone	27
3.2. Caracterização dos Sais de Metais Alcalinos	29
Análise dos espectros de RMN ¹ H dos sais de metais alcalinos e DNFG	29
Análise dos espectros de RMN ¹³ C dos sais de metais alcalinos e DNFG	31
Análise dos espectros de IV dos sais de metais alcalinos e DNFG	33
Ponto de degradação	35
Estudo Computacional	36
4. Resultados e Discussão	37
4.1. Espectroscopia eletrônica dos compostos em solução	38
4.1.1. Escolha do solvente	38
4.1.2. Espectroscopia dos sais de N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina	40
4.1.3. Espectroscopia de Absorção na Região de Ultravioleta–Visível	44
4.1.4. Espectroscopia de Fluorescência para os sais estudados em DMSO	47
a. Sais de Amônio em DMSO	47
I) DNBA	48
II) DNBP	48
III) DNBB	48
IV) DNBD	49
V) DNBT	49
b. Sais de Metais Alcalinos solvatados em DMSO	52
I) DNBLi	52
II) DNBNa	52
III) DNBK	53
IV) DNBRb	53
4.2. Fenômeno Fotoquímico no Estado Sólido	56
a. Sais de amônio no estado sólido	57
I) DNBA	57
II) DNBP	57
III) DNBB	58
IV) DNBD	58
V) DNBT	59
b. Sais de Metais Alcalinos no estado sólido	59

I) DNBLi	59
II) DNBNa	60
III) DNBK	60
IV) DNBRb	60
4.3. Proposta Mecanística para o Fenômeno Fotoquímico dos Sais derivados da N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina	62
4.4. Influência do Solvente na Formação do Estado TCIT	73
4.5. Fixação dos Sais em Matriz Polimérica	78
4.6. Caracterização morfológica (Microscopia eletrônica de varredura - MEV)	81
4.7. Estudo Computacional	90
5. CONCLUSÃO	101
6. PERSPECTIVAS	103
7. APÊNDICE	105
7.1. CTC por Contato em DMF como solvente	105
7.2. Formação de Complexo de Meisenheimer: Nitroaromáticos e HO^- (ou CO_3^{2-})	106
8. REFERÊNCIAS	108

Resumo

Os sais de amônio da N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina (**DNFG**): N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de amônio (**DNBA**), N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de n-butilamônio (**DNBB**), N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de n-propilamônio (**DNBP**), N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de dietilamônio (**DNBD**) e N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de trietilamônio (**DNBT**) e respectivos sais de metais alcalinos: DNB^-M^+ (em que DNB^- = N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato e M^+ = Li, Na, K e Rb) são incolores. Quando expostos em forma sólida à radiação ultravioleta ($\lambda = 254 \text{ nm}$) mudam para cor vermelho-rosa. Este fenômeno também é observado em solução de dimetilsulfóxido, acetonitrila ou etanol. Contudo, os respectivos ácido (**DNFG**) e éster, N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de metila (**DNBM**), não apresentaram qualquer mudança de cor após irradiação, demonstrando que é necessária a presença do sal para que ocorra o processo fotoquímico. Os espectros de RMN ^1H ou RMN ^{13}C não apresentaram nenhuma mudança espectral para as amostras irradiadas e não irradiadas. Foram realizados vários experimentos para elucidar o mecanismo de mudança de cor, os quais levaram à proposta de formação de um complexo de transferência de carga (**CTC**), o qual deve ocorrer entre os grupos 3,5-dinitrobenzoil (aceptor) e carboxilato (doador). Os sais de DNFG, após irradiação, apresentam três bandas de absorção localizadas em aproximadamente 405, 555 e 650 nm. Neste caso o **CTC** gerado apresentou algumas bandas de emissão em 440 ($\lambda_{\text{exc}} = 377 \text{ nm}$), 620 e 700 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$), sendo que as duas últimas são provenientes do mesmo comprimento de onda de excitação. Essas bandas estão numa intensidade aproximada de 75:25. Portanto, a transferência de carga (**TC**) deve ocorrer pelo mecanismo de transferência de carga intramolecular por torção (**TCIT**) no qual o nitrogênio da amida sofre uma torção de 90° no estado excitado. Os sais fixados em matrizes de silicone apresentaram o mesmo comportamento dos sais no estado sólido.

Palavras chaves:

Mecanismo, foto-induzido, transferência de carga, N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina.

Abstract

Ammonium salts of N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycine (**DNFG**): ammonium N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate (**DNBA**), n-butylammonium N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate (**DNBB**), n-propylammonium N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate (**DNBP**), diethylammonium N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate (**DNBD**) and triethylammonium N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate (**DNBT**) and respective alkaline metal salts: DNB^-M^+ (where DNB^- = N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate and M^+ = Li, Na, K and Rb) are colorless, but when exposed to ultraviolet radiation ($\lambda = 254 \text{ nm}$) change to reddish purple. This phenomenon is also observed in dimethyl sulfoxide, acetonitrile or ethanol solutions. However, **DNFG** and its respective methyl ester (**DNBM**) show no change of color after irradiation, demonstrating that the photochemical process requires the presence of the salt to be observed. The ^1H and ^{13}C NMR spectra in $\text{DMSO-}d_6$ showed no modification for samples irradiated and not irradiated. Several experiments were conducted to elucidate the mechanism of color change, leading to a charge transfer complex (**CTC**) proposal, which should occur between 3,5-dinitrobenzoyl (acceptor) and carboxylate (donor) groups. Salts of **DNFG**, after irradiation, showed three absorption bands located at approximately 405, 555 and 650 nm. In this case, we have also observed emission bands at 440 ($\lambda_{\text{exc}} = 377 \text{ nm}$), 620 and 700 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$). The last two bands show a ratio of approximately 75:25. Therefore, spectroscopic studies of the analyzed salts have shown that the charge transfer (**TC**) should occur through the mechanism of twist intramolecular charge transfer (**TCIT**), in which the amide nitrogen undergoes a twist of 90° in the excited state. Salts fixed in matrices of silicone rubber presented the same behavior.

Keywords:

photoinduced, mechanism, charge transfer, N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura da p-(dimetilamino)benzonitrila, espectro de emissão em a) tolueno, apresentando apenas uma banda de emissão e, em b) H ₂ O (ou D ₂ O) apresentando duas bandas de emissão.....	11
Figura 2. Estruturas da benzanilida e N-metilbenzanilida	12
Figura 3. Figura 42: Reação de formação da borracha de silicone (poli(dimetilsiloxano))....	27
Figura 4. Espectros de RMN ¹ H do ácido DNFG e dos sais DNBLi, DNBNa e DNBRb em DMSO e 298 K.....	29
Figura 5. Espectros de RMN ¹³ C do ácido DNFG e dos sais DNBLi, DNBNa e DNBRb em DMSO em 298 K.....	31
Figura 6. Espectros de IV do ácido DNFG e dos sais DNBLi, DNBNa e DNBRb	36
Figura 7. Espectros de RMN ¹ H de DNBT, 3,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , em solução de DMSO. a) Sem irradiação; b) após ser irradiado por 9 horas.....	37
Figura 8. Espectros UV-Vis do DNBNa (5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em DMSO) adquiridos após sucessivas irradiações de UV (λ _{exc} = 254 nm) a cada 5 minutos em atmosfera de argônio..	38
Figura 9. Espectros UV-Vis do DNBT (5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em DMSO) adquiridos após sucessivas irradiações de UV (λ _{exc} = 254 nm) a cada 5 minutos em atmosfera de argônio. Fotografia da mudança de cor do DNBT no estado sólido após 30 segundos de irradiação UV (λ _{exc} = 254 nm).....	40
Figura 10. Irradiação (λ _{exc} = 254 nm) de soluções dos sais de DNFG: DNBA, DNBP, DNBB, DNBD e DNBT (5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em DMSO) em intervalos de 5 minutos e aquisição de dados em 555 nm	41
Figura 11. Mudança de cor observada após 10 minutos de irradiação (λ _{exc} = 254 nm) de amostras sólidas dos sais: DNBA, DNBP, DNBB, DNBD e DNBT	42
Figura 12. Espectros de a) excitação e b) fluorescência do DNBA (5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em DMSO).....	47
Figura 13. Espectros de a) excitação e b) fluorescência do DNBP (5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em DMSO).....	48
Figura 14. Espectros de a) excitação e b) fluorescência do DNBB (5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em DMSO).....	48
Figura 15. Espectros de a) excitação e b) fluorescência do DNBD (5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em DMSO).....	49
Figura 16. Espectros de a) excitação e b) fluorescência do DNBT (5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em DMSO).....	49
Figura 17. Espectro do [DNBLi] = 5.0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em DMSO, a) excitação, b) fluorescência.....	52

Figura 18. Espectro do [DNBNa] = 5.0×10^{-3} mol L ⁻¹ em DMSO, a) excitação, b) fluorescência.....	52
Figura 19. Espectro do [DNBK] = 5.0×10^{-3} mol L ⁻¹ em DMSO, a) excitação, b) fluorescência.....	53
Figura 20. Espectro do [DNBRb] = 5.0×10^{-3} mol L ⁻¹ em DMSO, a) excitação, b) fluorescência.....	53
Figura 21. Mudança de cor observada após 10 minutos de irradiação ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm) de amostras sólidas dos sais: DNBLi, DNBNa DN BK e DNBRb	56
Figura 22. Espectro de fluorescência do DNBA no estado sólido.....	57
Figura 23. Espectro de DNBP no estado sólido. a) excitação, b) emissão	57
Figura 24. Espectro de DNBB no estado sólido. a) excitação, b) emissão	58
Figura 25. Espectro de DNBD no estado sólido. a) excitação, b) emissão.....	58
Figura 26. Espectro de DNBT no estado sólido. a) excitação, b) emissão	59
Figura 27. Espectro de DNBT no estado sólido. a) excitação, b) emissão	59
Figura 28. Espectro de DNBNa no estado sólido. a) excitação, b) emissão.....	60
Figura 29. Espectro de DNBNa no estado sólido. a) excitação, b) emissão.....	60
Figura 30. Espectro de DNBRb no estado sólido. a) excitação, b) emissão.....	60
Figura 31. Gráfico da absorbância em $\lambda = 555$ nm em função do tempo de exposição para os sais de metais alcalinos [5×10^{-3} mol L ⁻¹].....	64
Figura 32. Condutividade da solução de DNBNa [$5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹] em DMSO após várias irradiações com lâmpada UV ($\lambda = 254$ nm).....	66
Figura 33. Espectros de IV de DNBT em pastilha de KBr. Amostra não irradiada e irradiada por intervalos de 15, 30 e 60 min.....	67
Figura 34. Espectros de IV de DNBNa em pastilha de KBr. Amostra não irradiada e irradiada por intervalos de 15, 30 e 60 min.....	67
Figura 35. Mecanismo de formação do Complexo de Meisenheimer	68
Figura 36: Gráfico de $E_T(30)$ versus solventes utilizados	74
Figura 37. Relação I_a/I_n versus solventes utilizados.....	75
Figura 38. Absorbâncias de DNBT, $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , em diversas misturas de DMSO e glicerina	76
Figura 39. Gráfico de $E_T(30)$ versus misturas de DMSO e glicerina	77
Figura 40. Relação I_a/I_n versus mistura de DMSO e glicerina	77
Figura 41. Sal de DNBT encapsulado na matriz polimérica de PVA.....	79
Figura 42. Sais encapsulados em Borracha de silicone não irradiado e irradiado por 2 horas e 30 min. DNBA, DNBP, DNBB e DNBD	80

Figura 43. Microscopia de Varredura Eletrônica para a borracha de silicone	82
Figura 44. Microscopia de Varredura Eletrônica (100x) dos da borracha de silicone na presença de DNBA , DNBP , DNBB , DNBD e DNBT respectivamente	83
Figura 45. Microscopia de Varredura Eletrônica (200x) dos da borracha de silicone na presença de DNBA , DNBP , DNBB , DNBD e DNBT respectivamente	84
Figura 46. Microscopia de Varredura Eletrônica (500x) dos da borracha de silicone na presença de DNBA , DNBP , DNBB , DNBD e DNBT respectivamente	85
Figura 47. Microscopia de Varredura Eletrônica da borracha de silicone na presença de DNBLi , (100x), (200x) e (500x)	86
Figura 48. Microscopia de Varredura Eletrônica da borracha de silicone na presença de DNBRb , (100x), (200x) e (500x)	87
Figura 49. Microscopia de Varredura Eletrônica da borracha de silicone na presença de DNBT irradiada, (100x), (200x) e (500x).....	88
Figura 50. Microscopia de Varredura Eletrônica da borracha de silicone na presença de DNBT irradiada, (100x), (200x) e (500x).....	89
Figura 51. Estrutura do íon DNFG obtida com o método AM1 . Notação de cores: C = esfera cinza; H = esfera branca; O = esfera vermelha e N = esfera azul	90
Figura 52. Varredura do ângulo diédrico O(33)-C(10)-N(31)-C(11) utilizando o método AM1 para a o íon DNFG	92
Figura 53. Espectro experimental para o DNBT não irradiado e o teórico para o íon DNFG obtido com o método ZINDO utilizando a estrutura apresentada na Figura 51	93
Figura 54. Ilustração do HOMO (orbital molecular ocupado com maior energia), à esquerda, e do LUMO (orbital molecular desocupado com menor energia), à direita, do íon DNFG . Estes orbitais foram obtidos com o método ZINDO utilizando a estrutura obtida com o método AM1 . Note que as ilustrações apresentadas estão rotacionadas para melhor visualização dos orbitais	94
Figura 55. Ilustração do HOMO (orbital molecular ocupado com maior energia), à esquerda, e do LUMO (orbital molecular desocupado com menor energia), à direita, do complexo- π . Estes orbitais foram obtidos com o método ZINDO . Note que as ilustrações apresentadas estão rotacionadas para melhor visualização dos orbitais	95
Figura 56. Ilustração do HOMO (orbital molecular ocupado com maior energia), à esquerda, e do LUMO (orbital molecular desocupado com menor energia), à direita, do complexo de transferência de carga (CTC). Estes orbitais foram obtidos com o método ZINDO . Note que as ilustrações apresentadas estão rotacionadas para melhor visualização dos orbitais	96
Figura 57. Ilustração do HOMO (orbital molecular ocupado com maior energia), à esquerda, e do LUMO (orbital molecular desocupado com menor energia), à direita, do complexo de transferência de carga intramolecular por torção (TCIT). Estes orbitais foram obtidos com o método ZINDO . Note que as ilustrações apresentadas estão rotacionadas para melhor visualização dos orbitais	97

Figura 58. Espectros eletrônicos de absorção experimental para o DNBT irradiado e teórico, utilizando o método ZINDO, para o íon DNFG na estrutura CTC	98
Figura 59. Esquema da formação dos intermediários (complexo- π , CTC (EL e TICT)) para os sais derivados da DNFG	99
Figura 60. Espectro de UV/Vis para DNM $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMF, irradiações a cada 2 min	106
Figura 61. Espectro de UV/Vis para formação de Complexo de Meisenheimer, utilizando DNFG $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e adições de $1,0 \mu\text{L}$ de NaOH 0.085 mol L^{-1}	107

Lista de Esquemas:

Esquema 1. Diagrama de Jablonski para uma molécula fotoluminescente.	2
Esquema 2. a) Complexo intermolecular formado entre a metilamina, doador de elétrons, e o dinitrobenzeno, acceptor de elétrons; b) complexo intramolecular da 4-dimetilaminobenzonitrila (DMABN), no qual a parte acceptora e doadora pertencem a mesma molécula.	5
Esquema 3. Estruturas quinóides para o CM do éster pícrico.	6
Esquema 4. Mecanismo para formação do CM	6
Esquema 5. Ataque nucleofílico ao anel dinitroaromático para formação do Complexo de Meisenheimer	7
Esquema 6. Moléculas doadoras e acceptoras na transferência de carga.....	8
Esquema 7. Formação de CTC exciplex e excimer	9
Esquema 8. Mecanismos de emissões de amidas aromáticas em solventes apolares, R, R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ = H, CH ₃	13
Esquema 9. Transferência de carga na N-fenil-9-antracenocarboxilamida por TCIT	14
Esquema 10 Espécies fluorescentes de derivados de anilina: A (emissão por TCIT) e B (emissão por EL)	15
Esquema 11. Procedimento para preparação da borracha de silicone.....	28
Esquema 12. Diagrama dos orbitais moleculares de fronteira para a TC foto-induzida entre os grupos D e A.....	43
Esquema 13. Possíveis torções de ligações para os sais.....	71
Esquema 14. Diagrama das transições dos sais de amônio e de metais alcalinos estudados	72

Lista de Tabelas:

Tabela 1. Rendimentos obtidos nas preparações dos sais de DNFG e, respectivos pontos de decomposição (p. d.)	35
Tabela 2: Comprimentos de onda das bandas de absorção dos sais de amônio dissolvidos em DMSO.....	43
Tabela 3. Valores dos comprimentos de onda no máximo de absorção (λ em nm), concentrações ($[]$ em mol L ⁻¹), valores das absorbâncias (A) após 30 minutos de irradiação, e os valores de A/concentração, para os sais de metais alcalinos.	45
Tabela 4. Valores dos comprimentos de onda no máximo de absorção (λ em nm), concentrações ($[]$ em mol L ⁻¹), valores das absorbâncias (A) após 30 minutos de irradiação e os valores de A/concentração, para os sais de amônio	46
Tabela 5. Valores dos λ de emissão e das respectivas absorções, em unidades arbitrárias, para os sais de amônio em uma concentração 5.0×10^{-3} mol L ⁻¹ , em DMSO	50
Tabela 6. Valores dos λ de emissão e das respectivas intensidades, em unidades arbitrárias, para os sais de amônio em DMSO	50
Tabela 7. Deslocamento Stokes para os sais de amônio numa concentração 5.0×10^{-3} mol L ⁻¹ em DMSO	51
Tabela 8.. Valores dos λ de emissão e das respectivas absorções, em unidades arbitrárias, para os sais de amônio em uma concentração 5.0×10^{-3} mol L ⁻¹ em DMSO	54
Tabela 9. Valores dos λ de emissão e das respectivas intensidades, em unidades arbitrárias, para os sais de metais alcalinos em DMSO	54
Tabela 10. Deslocamento Stokes para os sais de amônio no estado sólido.....	55
Tabela 11. Valores dos λ de emissão e das respectivas intensidades, em unidades arbitrárias, para os sais de amônio e metais alcalinos no estado sólido.	61
Tabela 12. Valores de coeficiente angular das retas obtidas a partir do estudo cinético (Figura 29), a 25°C	65
Tabela 13. Absorbância e razão entre absorbância/concentração os diversos solventes utilizados após 20 minutos de irradiação do sal DNBT [$5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹] em $\lambda = 254$ nm..	74
Tabela 14. Valores das distâncias interatômicas (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos diédricos (°) para o íon DNFG na conformação torcida obtida com o método AM1	91
Tabela 15. λ da reação de nucleófilo com compostos dinitroaromático	107

Lista de Abreviaturas e símbolos mais usados

3,5-dinitrobenzoato de metila	DNM
3,5-dinitrobenzoato de sódio	DNNa
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicina	DNFG
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de amônio	DNBA
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de butilamônio	DNBB
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de dietilamônio	DNBD
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de lítio	DNBLi
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de metila	DNBM
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de potássio	DNBK
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de propilamônio	DNBP
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de rubídio	DNBRb
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de sódio	DNBNa
3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de trietilamônio	DNBT
3-nitrobenzoato de metila	3NBM
4-nitrobenzoato de metila	4NBM
Ácido 3,5-dinitrobenzóico	ADB
Absorbância	A
Acetonitrila	ACN
Álcool Polivinil	PVA
Butilamina	NBut
Clorofórmio	CHCl ₃
Complexo de Meisenheimer	CM
Complexo de Transferência de Carga	CTC
Comprimento de onda	λ
Conversão Interna	IC
Cruzamento entre Sistemas	ISC
Dietilamina	HNEt ₂
Dimetilaminobenzonitrila	DBABN
Dimetilformamida	DMF
Dimetilsulfóxido	DMSO
Energia de transição	E _t (30)

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de carbono	RMN- ¹³ C
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio	RMN- ¹ H
Espectroscopia no Infravermelho	IV
Estado Singleto	S
Estado singleto fundamental	S ₀
Estado Tripleto	T
Excitação Localizada	EL
Infravermelho	IV
Microscopia eletrônica de varredura	MEV
Orbital molecular de mais alta energia ocupado	HOMO
Orbital molecular de mais baixa energia desocupado	LUMO
Primeiro estado singleto excitado	S ₁
Primeiro estado tripleto excitado	T ₁
Propilamina	NProp
Segundo estado singleto excitado	S ₂
Tetraidrofurano	THF
Transferência de Carga	TC
Transferência de Carga Intramolecular por Torção	TCIT
Transferência de carga por planicidade intramolecular	TCPI
Trietilamina	NEt ₃
Ultravioleta	UV
Visível	Vis

1. Introdução

1.1. Fotoquímica

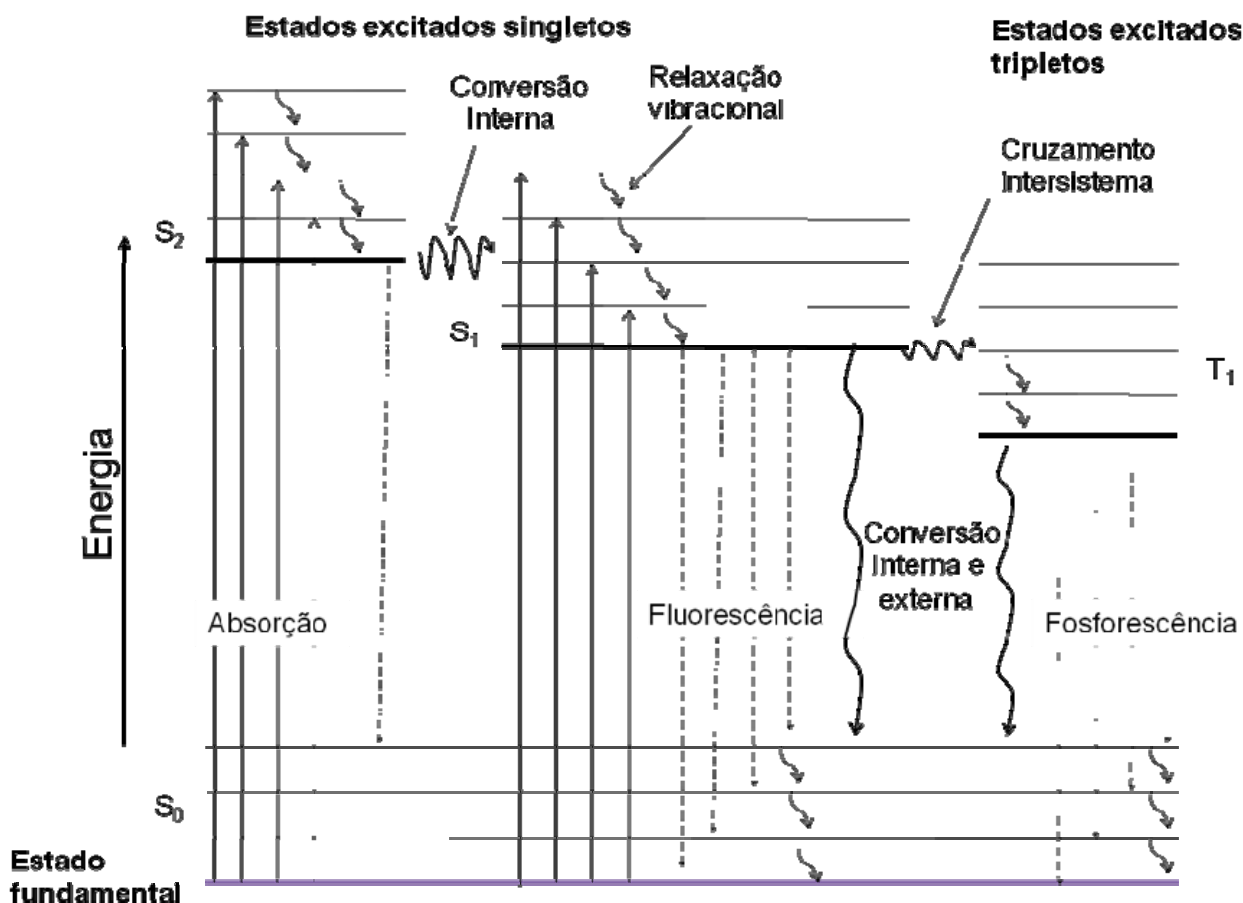
A essência de uma reação fotoquímica orgânica está na ativação provida pela absorção de um fóton pelo sistema. As interações de fótons com a molécula e os processos físicos e químicos de absorção de luz são de grande interesse para a fotoquímica orgânica. Quando uma molécula A absorve um fóton de energia, $h\nu$, passa ao estado excitado A^* .¹



Onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.

Pode-se classificar A e A^* de acordo com a natureza dos orbitais e spins dos elétrons. Assumindo que todos os elétrons restantes apresentam spins emparelhados em orbitais de baixa energia, o ponto inicial da análise é assumir a natureza eletrônica do orbital molecular de mais alta energia ocupado (**HOMO**) e o orbital molecular de mais baixa energia desocupado (**LUMO**).²

O diagrama de Jablonski (**Esquema 1**) mostra as interações radiativas quando a molécula A absorve um fóton.²



Esquema 1. Diagrama de Jablonski para uma molécula fotoluminescente.²

Estado Singlete (S): neste estado, os dois spins estão emparelhados.

S₀: estado singlete fundamental.

S₁: primeiro estado singlete excitado.

S₂: segundo estado singlete excitado.

Estado Tripleto (T): neste estado, os dois spins estão desemparelhados, ou seja, seus momentos spins têm a mesma direção.

T₁: primeiro estado tripleto excitado.

Estado fundamental: é o estado de mais baixa energia de um átomo ou molécula.

Estados excitados: são estados que apresentam energias maiores que o estado fundamental.

A **absorção** de radiação ultravioleta ou visível por uma molécula orgânica é, geralmente, o resultado da excitação de elétrons de valência. Entretanto, os estados eletrônicos são constituídos por estados vibracionais quantizados, que estão associados com a energia das vibrações interatômicas, e estados rotacionais quantizados, que surgem da rotação da molécula ao redor de seus centros. As absorções ocorrem geralmente em uma ou mais bandas de absorção eletrônicas, cada uma das quais é formada por linhas muito próximas, porém discretas. Cada linha resulta da transição de um elétron do estado fundamental para um dos muitos estados de energia vibracional e rotacional associados a cada estado de energia eletrônica excitado. Os comprimentos de onda das bandas de absorção no espectro eletrônico podem ser correlacionados aos tipos de ligação para moléculas orgânicas que contenham grupos funcionais capazes de absorver radiação ultravioleta-visível, chamados de cromóforos. Entretanto, este espectro eletrônico é geralmente complexo devido a sobreposição das transições vibracionais às transições eletrônicas, levando a uma combinação de linhas sobreposta, o que resulta em uma banda larga de absorção.²

A molécula excitada pode retornar ao seu estado fundamental pela combinação de diversas etapas mecânicas:

Relaxação vibracional: As colisões entre as moléculas das espécies excitadas e aquelas do solvente levam a uma rápida transferência de energia com um leve aumento da temperatura do solvente.²

Conversão interna: É o processo intermolecular pelo qual uma molécula passa a um estado eletronicamente de energia mais baixa sem emissão de radiação. A conversão interna é uma transição entre dois estados de mesma multiplicidade (singleto-singleto ou tripleto-tripletto).²

Conversão externa: A desativação de um estado eletrônico excitado pode envolver interação e transferência de energia entre a molécula excitada e o solvente ou outros solutos.²

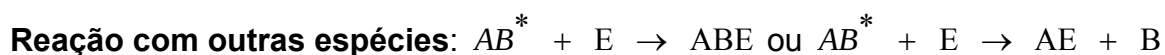
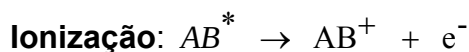
Cruzamento intersistemas: É um processo no qual há uma conversão entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades.²

Fluorescência: Uma molécula eletronicamente excitada retorna ao seu estado excitado mais baixo por uma série de relaxações vibracionais rápidas e conversões

internas que não produzem emissão de radiação. Desta forma, a fluorescência origina-se de um estado vibracional mais baixo do primeiro estado eletrônico excitado a um dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. Consequentemente, a banda de fluorescência para uma dada transição eletrônica apresenta uma frequência mais baixa (comprimentos de onda maiores) em relação à banda de absorção. Este fenômeno é conhecido como deslocamento Stokes.²

Fosforescência: Ocorre quando uma molécula excitada relaxa do estado tripleto para o estado singleto de menor energia.

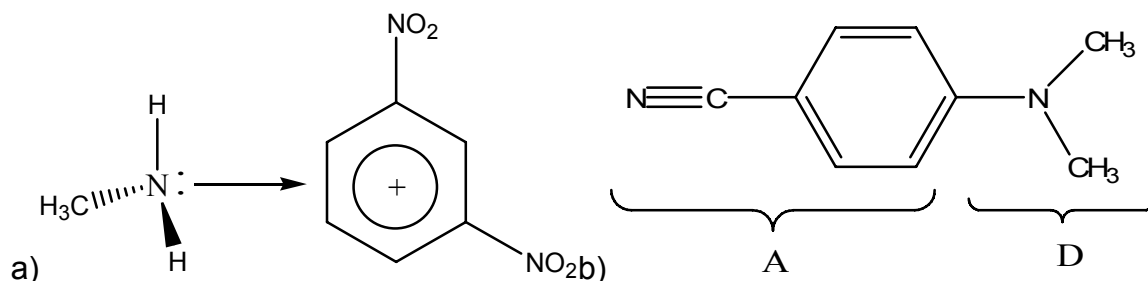
Além da fosforescência e da fluorescência, outros processos de desexcitação de uma molécula (AB^*) podem ocorrer, como, por exemplo,³



Para que qualquer caminho seja possível, é necessário que o sistema obedeça as quatro grandes leis da conservação: (1) conservação de energia; (2) conservação de momento (orbital e spin); (3) conservação de massa (ou átomos); e (4) conservação de carga. Sendo assim, estas leis restringem o número de caminhos possíveis para que uma reação ocorra. Uma reação fotoquímica considera os detalhes da estrutura molecular, incluindo energias associadas com estas estruturas, considerando as interações e mecanismos da mudança de momento. Estas considerações levam às “regras de seleção” e, indicam as reações plausíveis de ocorrer.²

1.2. Mecanismos para explicação da formação de bandas no espectro UV/Vis

Diversos complexos formados entre moléculas aceptoras e doadoras de elétrons são capazes de apresentar bandas de absorção no UV/Vis, estes complexos foram extensivamente estudados por diversos pesquisadores.⁴ Entre os vários complexos formados podemos citar os complexos formados por moléculas nitroarômáticas, aceptoras de elétrons.⁵ Os compostos aromáticos apresentam orbitais π vazios, LUMO, os quais podem aceitar elétrons ou pares de elétrons. Quando grupos nitro estão ligados ao anel benzênico aumenta-se a capacidade aceptoras destas moléculas aromáticas, desta forma a formação de complexos é energeticamente facilitada.⁶ Os complexos formados podem ser de natureza *intramolecular*, quando tanto a parte aceptoras como a doadora estão contidas na mesma molécula; ou *intermolecular*, quando as partes doadora e aceptoras são compostas por moléculas distintas⁷ (**Esquema 2**). Para complexos intermoleculares a interação entre as partes aceptoras e doadoras de elétrons muitas vezes é governada pela força dielétrica dos solventes, desta forma a formação dos complexos é regida pela polaridade do meio e de uma forma mais intrínseca pela interação entre as moléculas do soluto e do solvente.

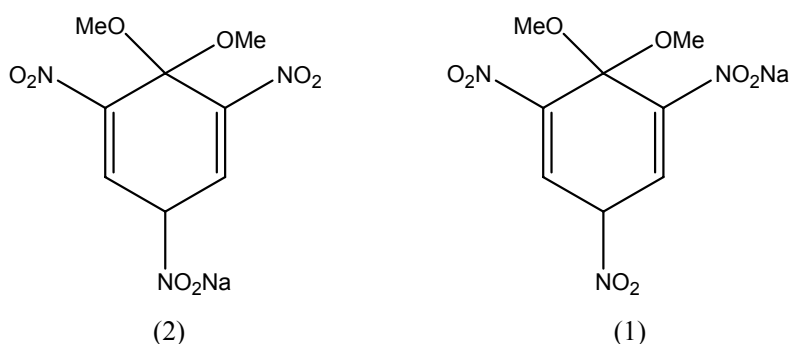


Esquema 2. a) Complexo intermolecular formado entre a metilamina, doador de elétrons, e o dinitrobenzeno, aceptor de elétrons;⁸ b) complexo intramolecular da 4-dimetilaminobenzonitrila (DMABN), no qual a parte aceptoras e doadoras pertencem a mesma molécula.⁹

Apresentaremos a seguir uma breve discussão sobre dois mecanismos utilizados para explicar a formação de bandas no espectro de UV/Vis para compostos nitroarômáticos: Complexo de Meisenheimer e Complexo de Transferência de Carga.

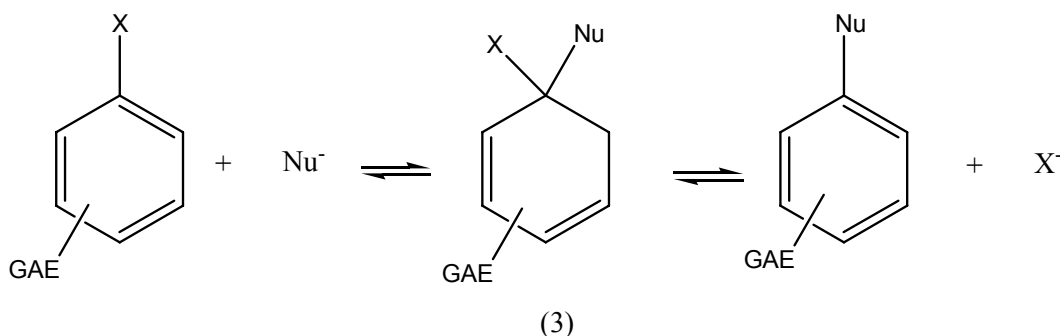
1.2.1. Complexo de Meisenheimer ou Complexo σ aniônico:

Jackson e Gazollo,¹⁰ em 1900, ao reagirem éteres pícricos com alcóxido de potássio observaram que a solução apresentava uma coloração vermelha. Eles propuseram a estrutura quinóide **1** (**Esquema 3**) como responsável por esta coloração. Em 1902, Meisenheimer¹¹ obteve a primeira evidência química para essas estruturas, hoje estes compostos são referidos como Complexos de Meisenheimer (**CM**) ou simplesmente complexos σ aniônicos. Complexos σ aniônicos consistem em espécies estáveis ou transitórias, formadas por adições covalentes (σ) de nucleófilos ao átomo de carbono (substituído ou não substituído) do anel aromático com deficiência de elétrons (ou de substratos heteroaromáticos).¹²



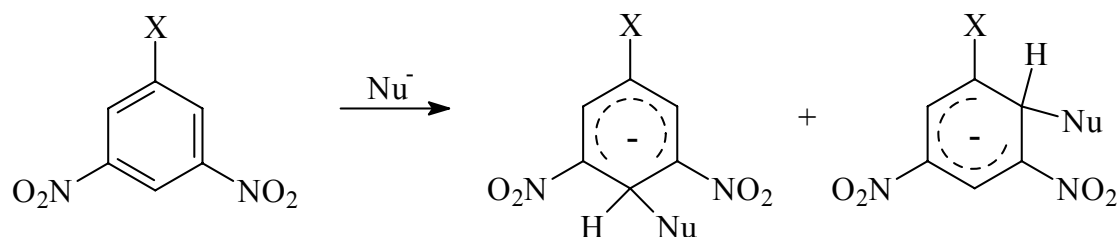
Esquema 3. Estruturas quinóides para o **CM** do éster pícrico.

O mecanismo mais popular para essas reações foi desenvolvido por Bunnett,¹³ o qual provou que os complexos σ aniônicos, também chamados de aductos σ , são relativamente estáveis no caso de substratos contendo grupos aceptores de elétrons (**GAE**). Ele sugeriu um mecanismo de reação de substituição nucleofílica aromática (**SN_{Ar}**) envolvendo duas etapas, em que o intermediário **3** formado é análogo a estrutura **1** e **2** (**Esquema 4**).



Esquema 4. Mecanismo para formação do **CM**¹³

O ataque nucleofílico ocorre na posição *orto* ou *para* do anel aromático substituído com grupos retiradores de elétron, como o NO₂, que promove uma carga deslocalizada negativa no anel aromático promovida pelo efeito da ressonância, ou seja, os substituintes nitro são especialmente eficazes em ativar o anel para o ataque nucleofílico, porque fornecem a estabilização da ressonância ao complexo π aniônico. Diversos nucleófilos podem ser usados para executar o ataque aromático do anel:¹⁴ hidretos,¹⁵ íons metóxido (MeO⁻) ou hidróxido,¹⁶ aminas primárias e secundárias (NH₂R, NHR₂), etc.¹⁷, **Esquema 5**.



Esquema 5. Ataque nucleofílico ao anel dinitroaromático para formação do Complexo de Meisenheimer.

1.2.2. Complexos de Transferência de Carga (CTC)

Em 1949, Benesi e Hildebrand¹⁸ observaram uma banda de absorção na região do ultravioleta próximo, numa solução contendo benzeno e iodo, a qual não estava presente nos espectros dessas moléculas isoladas. Eles reconheceram esta banda como característica de um complexo [benzeno·I₂], através de medidas de absorção, como uma função da concentração de benzeno e iodo. A descrição da mecânica quântica para a estrutura eletrônica de um complexo molecular, em um estado eletrônico fundamental, é definida por Ψ_N (N = número de estados). A função de onda é obtida através da solução da equação de Schrödinger por um método variacional, para todos os elétrons do complexo. Numa aproximação, um conjunto de orbitais moleculares utilizado é o mesmo de uma molécula simples. Mulliken¹⁹ fez uma representação da Ψ_N para um complexo molecular 1:1 em termos de *estados normais* e funções de onda Ψ_D e Ψ_A do elétron doador (D) e do elétron aceptor (A), com algumas correções, Ψ_D e Ψ_A não são necessariamente conhecidos. Neste caso o doador e aceptor possuem sistemas de

elétrons emparelhados, seguindo esta aproximação, a formulação da estrutura ressonante pode ser convenientemente escrita por:

$$\Psi_N(DA) \approx a\Psi_0(D, A) + b\Psi_1(D^+ - A^-) \quad (\text{Equação 1})$$

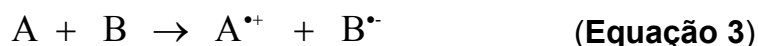
não - ligante ligante

A descrição do estado fundamental, **Equação 1**, em termos de Ψ_0 e Ψ_1 implica, na mecânica-quântica, a existência de um estado eletronicamente excitado, o qual tem função de onda (onde a e b os pesos para contribuição de cada função, $0 < a < 1$ e $a + b = 1$):

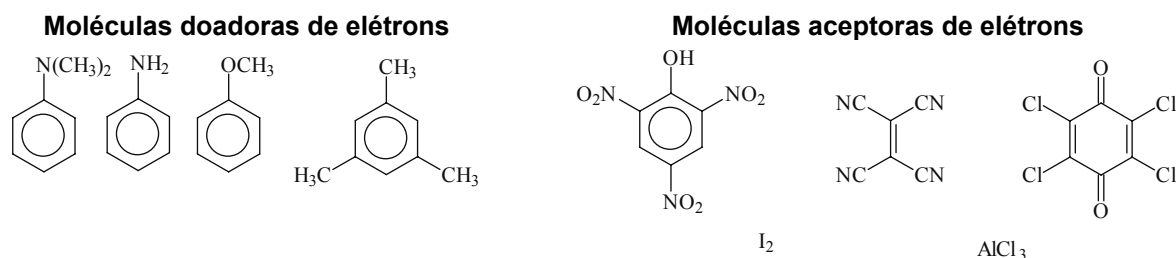
$$\Psi_V \approx a^* \Psi_1(D^+ - A^-) - b^* \Psi_0(D, A) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde a^* e b^* são determinados como requisitos para que Ψ_V possa ser normalizada e ortogonal com relação a Ψ_N . Como primeira aproximação, $a^* \approx a$, $b^* \approx b$. O estado V descrito pela **equação 2** é chamado de estado de Transferência de Carga (**TC**). O estado **TC** de um complexo é especificamente importante; a transição eletrônica do estado N para o estado V do complexo é fortemente permitida. Conseqüentemente, o complexo em geral tem uma forte banda de absorção (a banda de transferência de carga) correspondente à transição $V \leftarrow N$.²⁰

Em termos, a formação do **CTC** pode ser definida como o processo pelo qual duas espécies separadas se aproximam, ocorrendo à transferência de um ou mais elétrons da espécie doadora para a espécie aceptora (**equação 3**).²¹



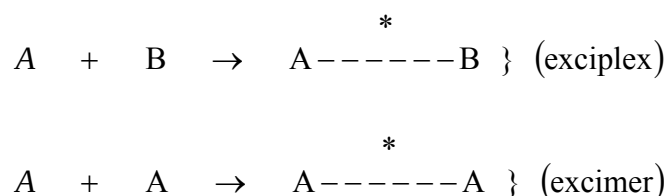
O **Esquema 6** mostra algumas moléculas muito exploradas na formação de **CTC**.²²



Esquema 6. Moléculas doadoras e aceptoras na transferência de carga.

a) Complexo de Transferência de Carga Intermolecular

Um **CTC** intermolecular pode ser dividido em dois tipos: o primeiro chamado **exciplex** ocorre quando uma molécula A (eletronicamente excitada ou não), colide com uma molécula B, levando a formação do complexo AB o qual é estabilizado pela interação de transferência de carga, neste caso A e B são espécies químicas distintas, como ocorre com o solvatocromismo, onde uma espécie química interage com o solvente para levar a formação do **CTC**. Entretanto, se a interação ocorre entre moléculas iguais, o complexo formado será chamado de **excimer**. Em um complexo **excimer**, tanto o doador como o acceptor são formados a partir de uma mesma espécie (**esquema 7**).²³



Esquema 7. Formação de **CTC** exciplex e excimer.

O complexo exciplex formado entre moléculas do soluto e do solvente também pode ser chamado de **CTC** de contato, novas bandas aparecem no espectro quando um acceptor molecular é dissolvido em um solvente que tem pouca força doadora, sendo que nesse meio não havia evidência da formação do complexo. Evans demonstrou em diversos trabalhos a produção deste tipo de complexo. O exemplo mais clássico foi o trabalho em que I₂ ou Br₂ foi dissolvido em n-heptano.²⁴ Em 1953,²⁵ foi demonstrado que O₂ dissolvido em n-heptano, ou em solventes fortemente doadores de elétrons, apresentaram o mesmo tipo de comportamento. Em 1957, o mesmo Evans demonstrou que NO dissolvido em um hidrocarboneto, como ciclo-hexano, produziu espectro de contato. C(NO₂)₄, SO₂ e trinitrobenzeno também podem agir como aceptores de “contato”,²⁶ onde a nova banda de absorção formada é intensa e comporta-se como uma banda **TC**. Chandross observou a formação de uma banda de fluorescência no espectro de DMABN dissolvido em solvente apolar; o exciplex formado apresentou uma proporção estequiométrica de 1:1.²⁷ Ele concluiu que o efeito do solvente era devido a interações específicas e não em relação a polarização dielétrica. Orgel e Mulliken²⁸ exploraram essas novas bandas como espectro de absorção **TC** de pares de moléculas, as quais não

interagem especificamente para formarem complexos, mas são meramente de contato e foram chamadas de *bandas TC de contato*. Bonner e Woolsey identificaram bandas de contato entre n-metilacetamidas e nitroaromáticos.²⁹

b) Complexo de Transferência de Carga intramolecular:

Uma molécula excitada pode dissipar sua energia através de uma interação **TC** com outra molécula no estado fundamental, levando a formação de um *exciplex* ou um *par iônico*. Ela também pode redistribuir sua carga *intramolecularmente* para formar uma molécula dipolar.³⁰ Moléculas com estado excitado singleto do tipo $n-\pi^*$ são tipicamente não emissivas em solução, com exceção de pequenos compostos carbonílicos como cetona e biacetil.³¹ Entretanto, perturbações do tipo ligações de hidrogênio com solventes polares podem desestabilizar o sistema, o que levaria a uma menor estabilidade do estado $n-\pi^*$ em relação ao estado excitado $\pi-\pi^*$. Mesmo para moléculas que possuem o estado singleto do tipo $\pi-\pi^*$ a emissão é dependente da polaridade do meio.³²

Em solventes apolares, a excitação da DMABN ao estado S_2 resulta em uma banda de fluorescência próxima a 340 nm. Entretanto, em solventes polares uma nova banda surge, chamada fluorescência pelo deslocamento Stokes, a qual está associada a um grande momento de dipolo (**Figura 1**).³³ Um razoável número de mecanismos foram propostos para explicar esta nova banda, os quais incluem o nível reverso de solvente induzido de S_2 para S_1 por Lippert et al.,³⁴ a formação de excimer por McGlynn et al.,³⁵ a transferência de prótons do estado excitado por Kosower et al.,³⁶ a formação do complexo com solvente por Chandross,²⁷ a transferência de carga por planicidade intramolecular (**TCPI**) por Zachariasse,³⁷ a transferência de carga por reibridização intramolecular por Domcke³⁸ e a transferência de carga intramolecular torcida (**TCIT**), por Grabowski e Rotkiewicz.³⁹ Apesar dos inúmeros estudos, a relação entre as duas bandas de fluorescência ainda não está completamente elucidada.

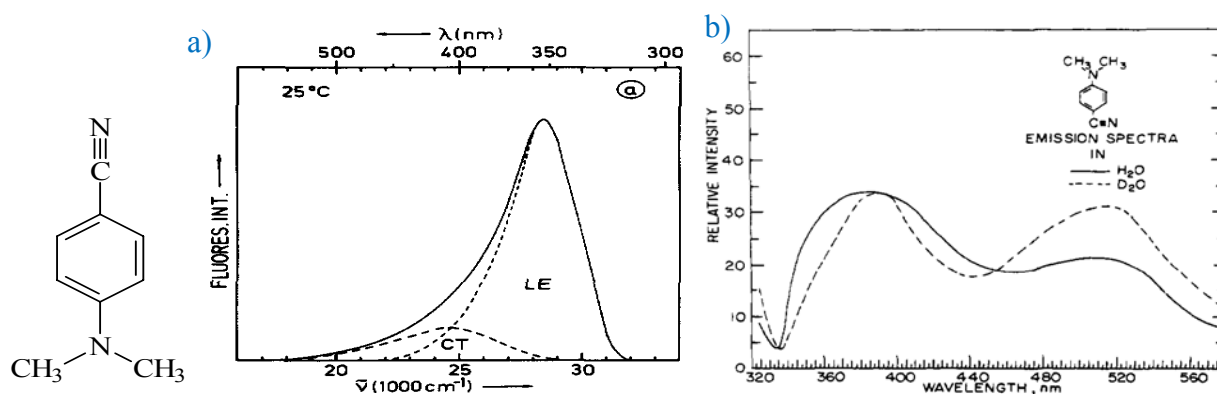


Figura 1. Estrutura da p-(dimetilamino)benzonitrila, espectro de emissão em a) tolueno⁴⁰ apresentando apenas uma banda de emissão e, em b) H₂O (ou D₂O) apresentando duas bandas de emissão.³⁶

b1. Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TCIT)

Rotkiewicz e Grabowski³⁹ foram os primeiros a sugerir que compostos contendo o grupo funcional amina, no estado excitado, sofrem uma torção de 90° para ocorrer a **TC**. Este modelo é conhecido como **TCIT** e foi utilizado pelos mesmos para explicar as propriedades fotofísicas da DMABN, e tem sido aplicado a diversos compostos. Neste exemplo, o grupo doador é o dimetilamino, enquanto que o grupo aceptor é a nitrila.⁴¹

Derivados da DMABN⁴² apresentam, em solventes polares, duas bandas de fluorescência: uma emissão normal e outra anormal, sendo a primeira não influenciada pela troca de deutério, enquanto a segunda é influenciada. Além do mais, o máximo da banda de emissão normal é próximo a 350 nm para solventes polares, enquanto que na banda de emissão anormal este valor varia entre 420 e 520 nm, dependendo do solvente. Outros trabalhos demonstram a importância do solvente nos valores dos comprimentos máximos de absorção ou de emissão, bem como enfatizam o mecanismo **TCIT** como responsável pela emissão anormal.⁴³

No mecanismo de fluorescência da benzanilida e N-metilbenzanilida em metilciclohexano (**Figura 2**), pode-se observar que as estruturas apresentam uma ligação amida que pode rotacionar para que ocorram emissões, as quais são atribuídas à formação de espécies no estado **TCIT** com a ligação da amida torcida.⁴⁴

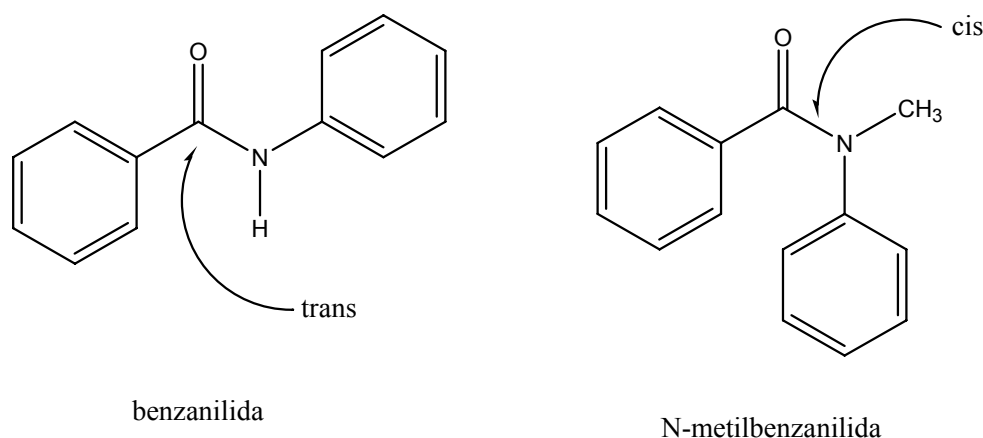
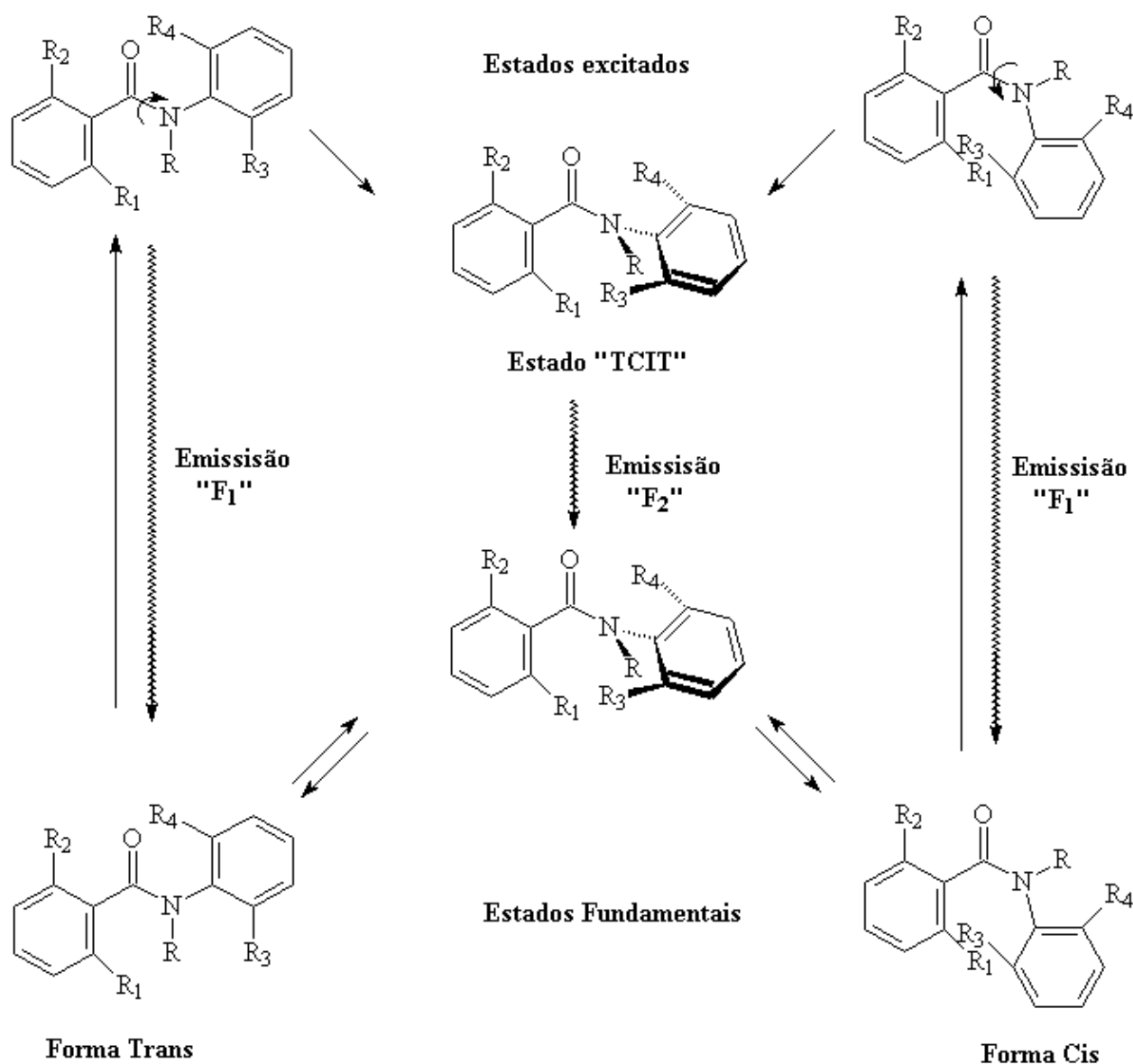


Figura 2. Estruturas da benzanilida e N-metilbenzanilida⁴⁴

Derivados desta classe apresentam três ligações que podem rotacionar (Ar-CO, Ar-N e N-CO). As bandas de fluorescência F_1 são atribuídas a “excitação localizada” (EL) (**Esquema 8**) relacionada à emissão de fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$ correlacionada à estrutura Franck-Condon e, outra banda F_2 classificada como compressão das emissões de transferência de próton (TP) e transferência de carga (TC) as quais produzem transferência de prótons S'_1 (TP) $\rightarrow$ S'_0 (TP) e transferência de carga intramolecular por torção S''_1 (TC) $\rightarrow$ S_0 (TC), respectivamente. Desta forma, as emissões F_2 são geradas por espécies apenas no estado S_1 da **TCIT**, esta conformação torcida é estabilizada pela grande separação de carga através da distribuição de carga das moléculas aromáticas. De acordo com este trabalho o movimento de torção ocorre ao redor da ligação N-CO.⁴⁴

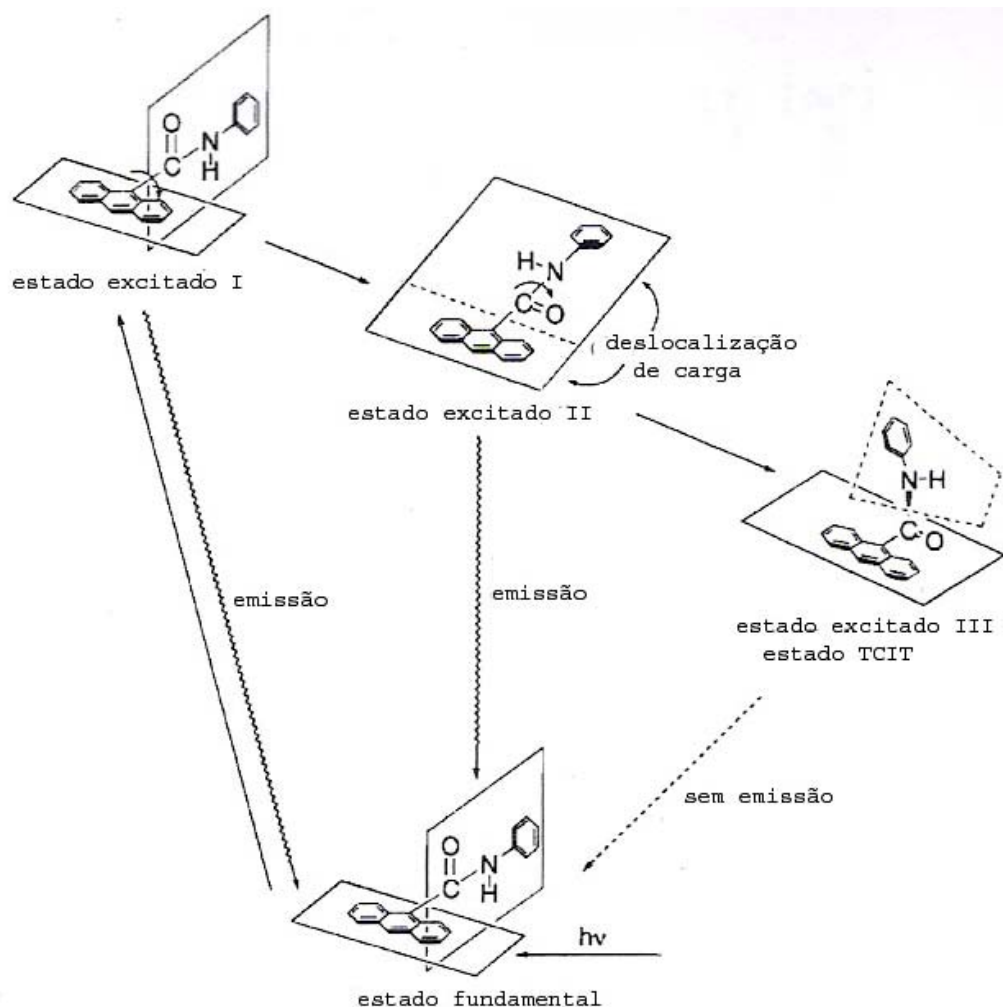


Esquema 8. Mecanismos de emissões de amidas aromáticas em solventes apolares, R, R₁, R₂, R₃, R₄ = H, CH₃.⁴⁴

Dois fatores são importantes neste mecanismo: 1) impedimento estérico para planicidade e 2) o aumento da característica doador–aceptor para favorecer o estado **TCIT**. A redução da característica doadora pode levar a um aumento da energia do estado **TCIT** e, geralmente, ocorre o desaparecimento da banda do **CTC**. Similarmente a redução da característica aceptora leva ao mesmo resultado.⁴⁵

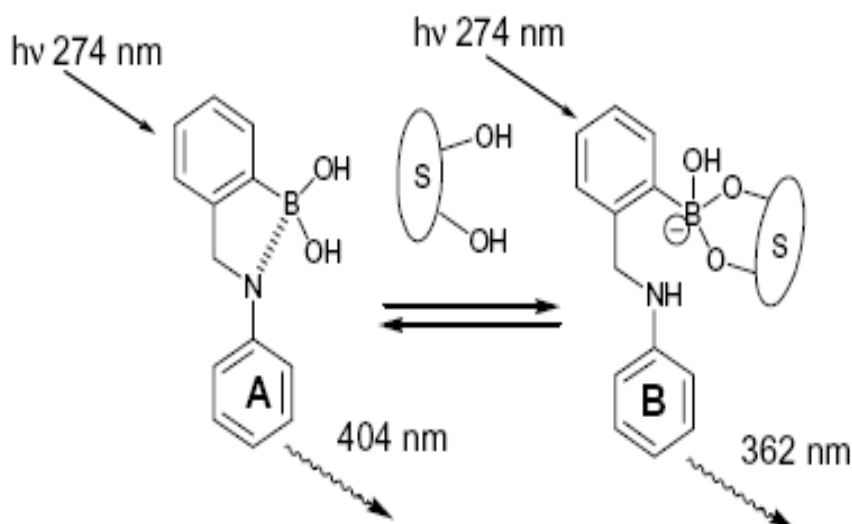
O **Esquema 9** mostra o mecanismo de **TCIT** para a *N*-fenil-9-antracenocarboxilamida, a qual muda de cor através do mecanismo de **TCIT**. Esta molécula, ao ser foto-excitada, sofre rotação da ligação antraceno-CO levando a uma posição de coplanaridade. Nesta

configuração ocorre uma significativa interação ressonante entre o benzeno e o antraceno através da ligação amida.⁴⁶



Esquema 9. Transferência de carga na N-fenil-9-antracenocarboxilamida por TCIT⁴⁶

James *et al.*⁴⁷ demonstraram que compostos derivados de anilina podem apresentar TCIT, quando contêm boro em sua estrutura (**Esquema 10**). Quando os compostos A e B são excitados com radiação eletromagnética com comprimento de onda 274 nm ocorrem respostas diferentes. O composto A, que possui o átomo de nitrogênio ligado ao átomo de boro, apresenta TCIT, enquanto o composto B no qual esta ligação não é possível só apresenta emissão localizada (EL). Desta forma, foi estudada uma série de compostos em que a ligação N-B não é possível, conseqüentemente só teríamos a EL.⁴⁷



Esquema 10 Espécies fluorescentes de derivados de anilina: A (emissão por **TCIT**) e B (emissão por EL).⁴⁷

A **TCIT** entre cromóforos tem sido objeto de interesse por que o fenômeno é vastamente aplicado em fotoquímica e fotobiologia, a qual pode ser controlada pela flexibilidade da cadeia que liga o doador ao aceptor, bem como pelas distâncias entre ambos.⁴⁸ Neste sentido, o mecanismo de **TCIT** para a produção de fluorescência tem sido utilizado para a obtenção de sensores através da introdução de moléculas fotossensíveis em diversos metais.⁴⁹

2. Objetivos

Elucidar o mecanismo de reação fotoquímica observada através da excitação com luz UV, para os sais derivados do N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de amônio e de metais alcalinos.

Observar a influência da polaridade e da viscosidade do meio e da presença de prótons no fenômeno fotoquímico do sal N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de trietilamônio, após irradiação com luz UV.

Imobilizar os sais derivados do N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de amônio e de metais alcalinos em matrizes poliméricas.

Realizar cálculos computacionais através do método semi-empírico AM1 para o íon DNFG.

Obter espectro teórico para as estruturas propostas como responsáveis pelo aparecimento das bandas no espectro de UV/Vis para os sais analisados.

Observar a formação de bandas de absorção no espectro de UV/Vis para solução de compostos nitroaromáticos em DMF.

Observar a formação de bandas de absorção no espectro de UV/Vis pela adição de íons hidróxidos e carbonatos aos derivados do ácido 3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicina, em meio de DMSO.

3. Parte Experimental

As soluções dos sais utilizados para espectroscopia de UV/Vis foram preparadas em DMSO previamente seco.

Os espectros de UV/Vis foram obtidos em espectrofotômetro de feixe duplo da Perkin Elmer modelo Lambda 6, operando com lâmpada de tungstênio e deutério; Cary 50/Varian, operando com lâmpada de xenônio, na região de 190 a 900 nm, tendo como branco o solvente utilizado. Todas as medidas foram realizadas em cubetas de quartzo com um centímetro de percurso ótico. Para irradiação de compostos em solução na cela de quartzo, utilizou-se uma lâmpada germicida ($\lambda = 254$ nm).

Além dos sais de amônio (**DNBA**, **DNBP**, **DNBB**, **DNBD** e **DNBT**) foram preparados sais de metais alcalinos (**DNBLi**, **DNBNa**, **DNBK** e **DNBRb**). Estes sais foram preparados reagindo o ácido DNFG com os sais Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 e RbF , respectivamente, em acetona, pois as reações com os respectivos hidróxidos (LiOH , NaOH , KOH e RbOH) levam a formação de Complexo Meisenheimer.⁵⁰

A maioria dos espectros foi realizada na central analítica do Departamento de Química Fundamental/CCEN/UFPE. Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($\text{RMN-}^1\text{H}$) e carbono ($\text{RMN-}^{13}\text{C}$) foram obtidos em espectrômetro Varian Unity Plus (300 MHz para ^1H e 75 MHz para ^{13}C), utilizando solventes deuterados: DMSO-d_6 , Acetona- d_6 , Clorofórmio (CDCl_3), Acetonitrila (CD_3CN).

Os espectros no infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro com transformada de Fourier da Bruker modelo IFS66, na região entre 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Todos os espectros dos compostos sintetizados foram obtidos utilizando pastilha de KBr (pré seco a 400°C) como suporte, contendo cerca de 1% da amostra.

Os pontos de fusão e decomposição foram obtidos em aparelho 9100 da Electrothermal.

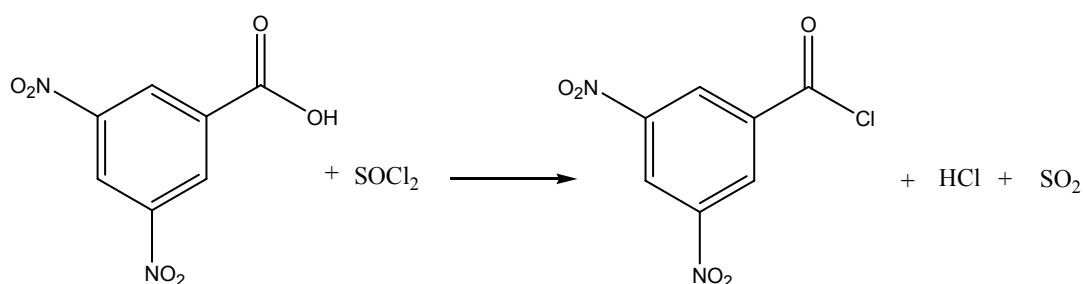
As análises elementares foram realizadas em equipamento Carlo Erba modelo EA 1110 para as determinações dos pesos moleculares dos sais estudados.

Para otimização das moléculas foi utilizado o método semi-empírico AM1. Após serem otimizadas foi realizado um scan em torno da ligação da amida da molécula do DNFG. Obtidas as estruturas dos intermediários estudados neste trabalho foi utilizado o método INDO/S-CI (ZINDO) para obtenção do espectro de absorção.

O espectro de absorção eletrônica teórico foi obtido mesclando-se os espectros teóricos numa proporção de 43% para o Complexo- π e 57% para o **CTC** e, subtraindo-se o espectro teórico para o íon DNFG não irradiado. Assim como o espectro experimental foi mostrado subtraindo-se o espectro irradiado do DNBT subtraindo-se do espectro desta molécula não irradiada.

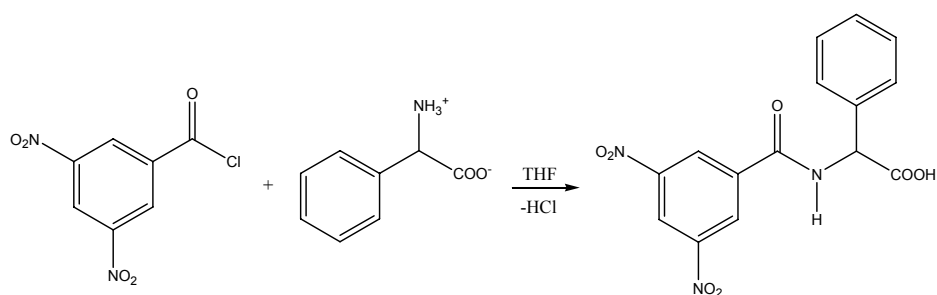
3.1. Sínteses

3.1.a. Cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla



Em um balão de fundo redondo de 250 mL, contendo (19,08 g) 90,0 mmols de ácido 3,5-dinitrobenzóico, foram adicionados 50 mL de cloreto de tioníla (SOCl₂) previamente destilado. A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo durante 3 horas. Após este período, o excesso de SOCl₂ foi removido por destilação. O produto da reação, cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla, foi seco sob vácuo durante 4 horas, com rendimento de 92% (19,08 g, 82,8 mmol). (P.f. = 68 - 69°C).

3.1.b. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina (DNFG)

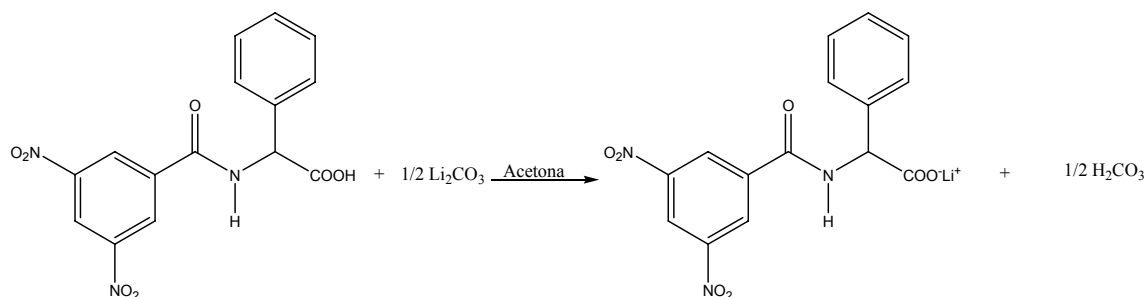


Cloreto de 3,5-dinitrobenzoila (19,08 g, 82,8 mmol) foi misturado lentamente a 12,5 g (82,5 mmol) do aminoácido α -fenilglicina contido em 300 mL de THF seco. A mistura reacional foi mantida sob agitação durante 10 dias. Ao final deste período, após filtração e evaporação do solvente a pressão reduzida, um sólido escuro foi obtido. Este último foi dissolvido em uma solução saturada de NaHCO_3 e depois acidificado com HCl 10% até pH = 5, extraindo-se, por fim, o produto final com éter etílico. Sulfato de magnésio anidro foi utilizado para retirar vestígios de água presentes no extrato. Finalmente, o solvente foi removido no rotaevaporador e o produto final seco sob alto vácuo por algumas horas. O rendimento do sólido amarelado foi de 91% (24,4 g; 70,7 mmol). **Análise elementar calculada para** $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_7$ (MM = 345,3 g mol⁻¹), C: 52,18%; H: 3,21%; N: 12,17%. **Encontrada:** C: 50,76%; H: 2,98%; N: 12,28%. **P.f.** 211-213°C.

3.1.c. Sais de metais alcalinos de derivados de aminoácidos.

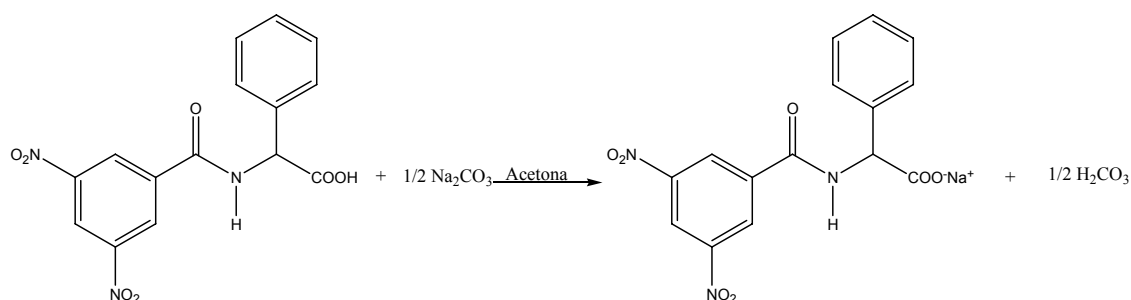
5,0 mmol de DNFG e 2,5 mmol de carbonato de metal alcalino foram adicionadas a 25 mL de acetona seca em um balão de fundo redondo de 50 mL. A mistura reacional foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante 24 horas. Logo após, a solução foi filtrada. O precipitado foi dissolvido em álcool etílico e a solução resultante foi filtrada. O solvente foi removido no rotaevaporador a temperatura ambiente. O produto foi secado á vácuo na forma de um sólido incolor.

3.1.d. N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de lítio (DNBLi)



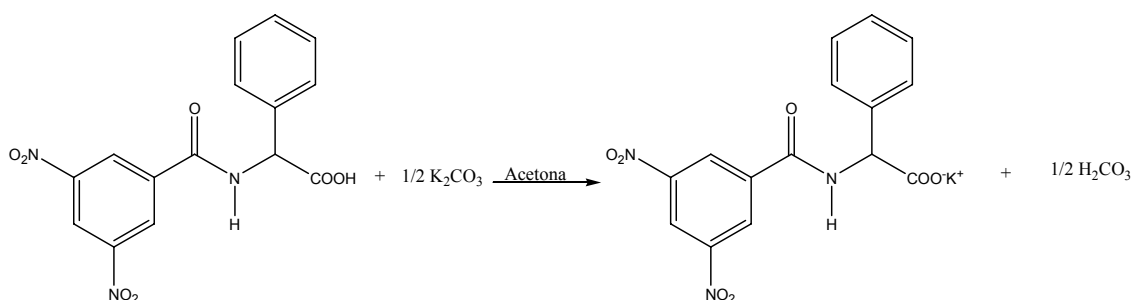
Foi utilizado o mesmo procedimento descrito acima (3.1.c) na presença de Li_2CO_3 , tendo sido obtido 42% de rendimento do sal N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de lítio (2,10 mmol). **Análise elementar: calculada para $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_7\text{Li}$** (MM = 351,2 g mol⁻¹), C: 51,29%; H: 2,86%; N: 11,96%. **Encontrada:** C: 48,93%; H: 2,63%; N: 11,46%.

3.1.e. N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de sódio (DNBNa)



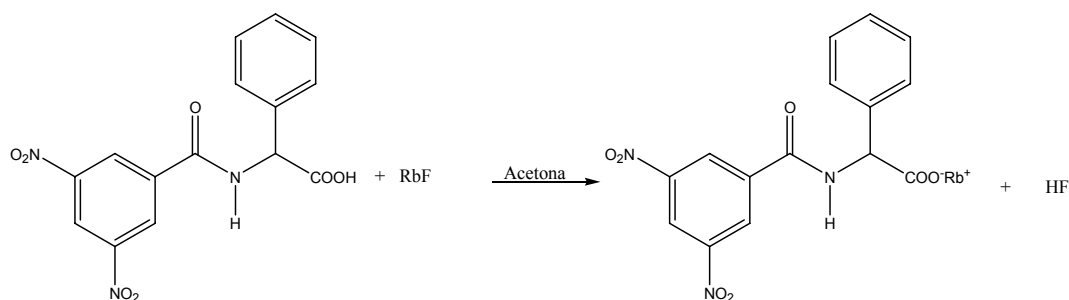
Foi utilizado o mesmo procedimento descrito acima (3.1.c) na presença de Na_2CO_3 , tendo sido obtido 75% de rendimento do sal N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de sódio. **Análise elementar calculada para $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_7\text{Na} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$** (MM = 376,3 g mol⁻¹), C: 47,88%; H: 2,94%; N: 11,16%. **Encontrada:** C: 47,49%; H: 2,84%; N: 10,78%.

3.1.f. N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de potássio (DNBK)



Foi utilizado o mesmo procedimento descrito acima (3.1.c) na presença de K_2CO_3 , tendo sido obtido 75% de rendimento do sal N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de sódio. **Análise elementar calculada para $C_{15}H_{14}N_3O_7K \cdot 1,5H_2O$** (MM = 410,38 g mol⁻¹), C: 43,90%; H: 3,19%; N: 10,23%. **Encontrada:** C: 43,01%; H: 2,89%; N: 10,83%.

3.1.g. N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de rubídio (DNBRb)

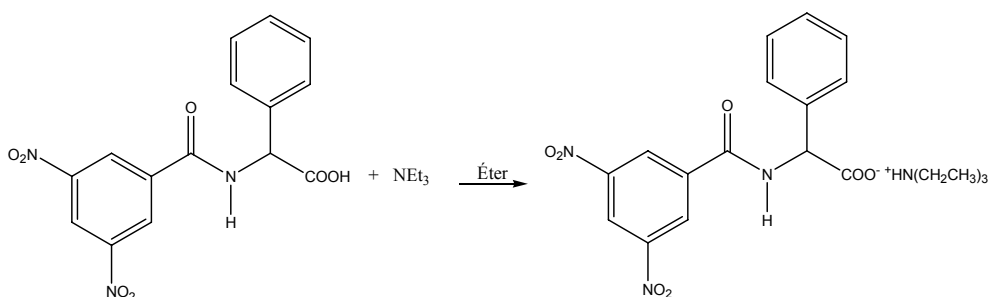


Foi utilizado 5,0 mmol de fluoreto de rubídio (no lugar de carbonato de rubídio), a reação foi mantida por 48 horas e aquecida a 50 °C. Foram obtidos 2,7 mmol, 54% de rendimento, do sal N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de rubídio. **Análise elementar calculada para $C_{15}H_{14}N_3O_7Rb$** (MM = 429,7 g mol⁻¹), C: 41,93%; H: 2,35%; N: 9,78%. **Encontrada:** C: 44,95%; H: 2,39%; N: 10,47%.

3.1.h. Sais de aminas

5,0 mmol de (DNFG) foram adicionados a 15,0 mL de éter etílico em um balão de fundo redondo de 25,0 mL e sonificado até redução do tamanho das partículas ou total solubilização do sólido, em seguida foram acrescentados 8 mmol de amina alifática (excesso). A mistura reacional foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante 2 horas. Após este tempo a solução foi filtrada e um precipitado amarelado recolhido foi lavado com éter repetidas vezes (3 vezes). O sólido obtido foi seco em sistema de vácuo durante meia hora.

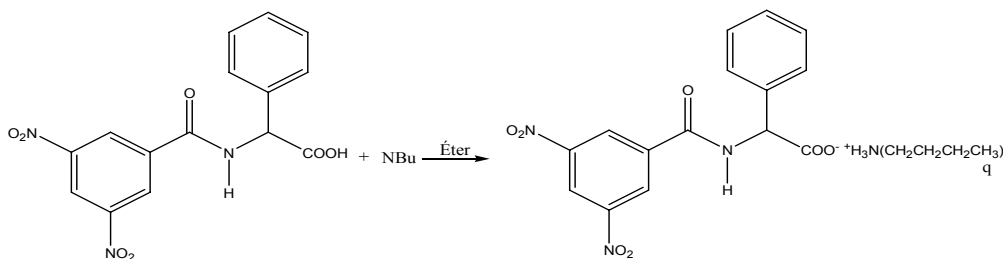
3.1.i. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de trietilamônio (DNBT)



Foi utilizado do procedimento experimental descrito em 3.1.g. Foram obtidos 3,5 mmol do sal N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de trietilamônio (DNBT), 70% de rendimento.

Análise elementar calculada para $C_{21}H_{26}N_4O_7$ (MM = 446,5 g mol⁻¹): C: 56,50%; H: 5,87%; N: 12,55%. Encontrada: C: 56,23%; H: 5,14%; N: 12,32%.

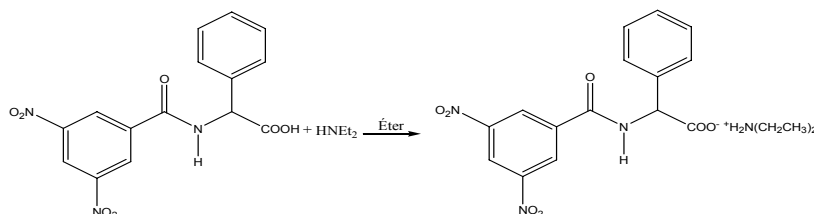
3.1.j. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de n-butilamônio (DNBB)



Foi utilizado do procedimento experimental descrito em 3.1.g. Foram obtidos 4,2 mmol do sal 3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de n-butilamônio (DNBB), 84% de rendimento.

Análise elementar calculada para $C_{19}H_{22}N_4O_7$ (MM = 418,4 g mol⁻¹), C: 54,54%; H: 5,30%; N: 13,39%. Encontrada: C: 54,42%; H: 5,10%; N: 13,30%.

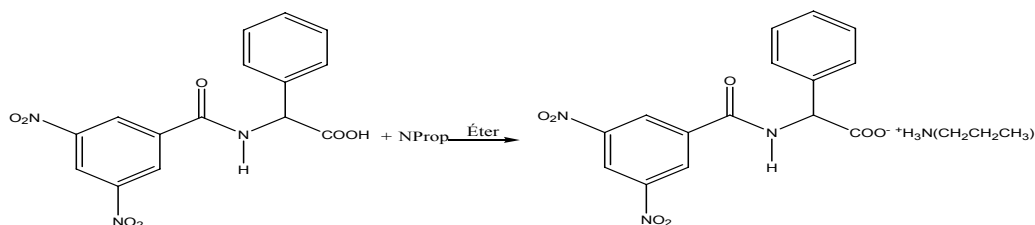
3.1.k. N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato de dietilamônio (DNBD)



Foi utilizado o procedimento experimental descrito em 3.1.g. Foram obtidos 3,7 mmol do sal 3,5-dinitrobenzoil- α -fenilglicinato de dietilamônio (DNBD), 74% de

rendimento. **Análise elementar calculada para $C_{19}H_{22}N_4O_7$** (MM= 418,4 g mol⁻¹), C: 54,54%; H: 5,30%; N: 13,39%. **Encontrada:** C: 54,67%; H: 5,57%; N: 12,98%.

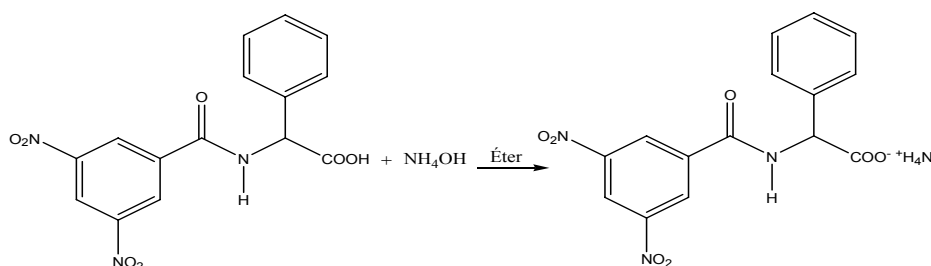
3.1.l. N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de n-propilamônio (DNBP)



Foi utilizado do procedimento experimental descrito em 3.1.g. Foram obtidos 4,4 mmol do sal 3,5-dinitrobenzoi- α -fenilglicinato de n-propilamônio (DNBP), 89% de rendimento.

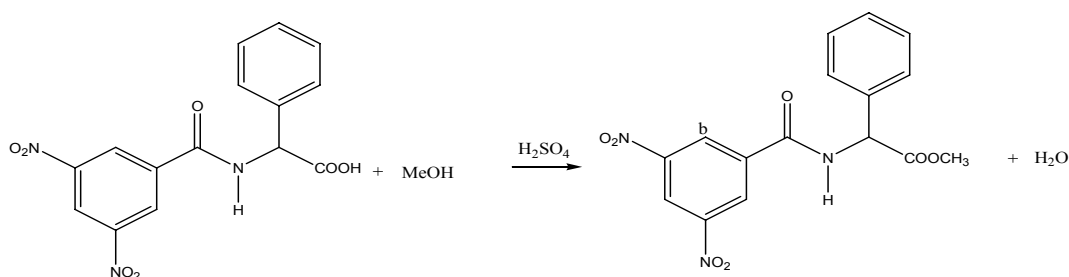
Análise elementar calculada para $C_{18}H_{20}N_4O_7$ (MM = 404,4 g mol⁻¹), C: 53,46%; H: 4,98%; N: 13,86%. **Encontrada:** C: 53,20%; H: 5,08%; N: 14,00%.

3.1.m. N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de amônio (DNBA)



Foi utilizado o procedimento experimental descrito em 3.1.g, no entanto, para a preparação deste sal foi borbulhado NH₃ a partir de uma solução concentrada de NH₄OH (no lugar da amina alifática), intensivamente, durante um período de 1 hora. Foram obtidos 4,6 mmol do sal 3,5-dinitrobenzoi- α -fenilglicinato de amônio (DNBA), 84% de rendimento. **Análise elementar calculada para $C_{15}H_{14}N_4O_7$** (MM = 362,3 g mol⁻¹), C: 49,73%; H: 3,89%; N: 15,46%. **Encontrada:** C: 48,40%; H: 3,56%; N: 14,80%.

3.1.n. N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de metila (DNBM)

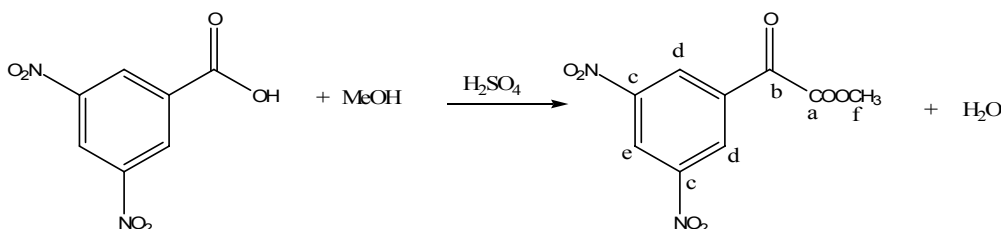


10 mmol de DNFG e 05 gotas de H_2SO_4 (conc) foram adicionadas a 20 mL de metanol. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação constante por 4 horas. Após este período, a mistura reacional foi neutralizada com uma solução NaHCO_3 (5%) e extraída com CH_2Cl_2 . A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 , filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida. Foi obtido um sólido branco como produto, o qual foi seco sob vácuo. Foram obtidos 9,30 mmol (93%) de rendimento. **Análise elementar calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_7$** (MM = 359,3 g mol⁻¹), C: 53,49%; H: 3,64%; N: 11,69%. **Encontrada:** C: 53,82%; H: 3,63%; N: 11,60%.

3.1.o. Preparação do (orto ou para) nitrobenzoato de metila⁵¹

20 mmol de ácido nitrobenzóico e 30 mmol de SOCl_2 foram misturados e deixados sob refluxo por 3 horas, logo após foi adicionado 30 mL de MeOH. Deixou-se a reação por mais 4 horas. Após este período a mistura reacional foi neutralizada com NaHCO_3 a 5% e extraída com CH_2Cl_2 . A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 , filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida. O produto, um sólido amarelo, foi secado sob vácuo.

3.1.p. 3,5-dinitrobenzoato de metila (DNM)

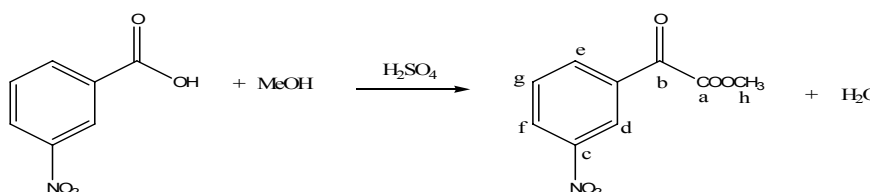


Foi utilizado o mesmo procedimento descrito em 3.1.n. Sendo obtidos 18,35 mmols de 3,5-dinitrobenzoato de metila, 90% de rendimento. **P.f.** = 107 – 108°C (lit. 107 – 109°C). **RMN-¹H (300 MHz, DMSO-d₆)** δ H_d 8,92 (d, J = 2,1 Hz, 2H), H_e 8,79 (t, J = 4,5 Hz, 1H), H_f 3,99 (s, 3H). **RMN – ¹³C (300 MHz, DMSO-d₆)** δ C_a 163,07, C_b 148,38, C_c 132,53, C_d 128,83, C_e 122,52, C_f 53,46. **IV (KBr) cm⁻¹: 3.077** (intensidade fraca referente às

deformações axiais de uma ou mais ligações C-H do grupo fenil), **1.728** (intensidade forte devido a vibração C = O devido a metil carboxialto), **1.542** (deformações axiais assimétricas referente aos grupos nitroaromáticos), **1.301** (deformações axiais simétricas referente aos grupos nitroaromáticos), **918** (intensidade média referente às vibrações dos grupos C-H quando se fazem presentes em aromáticos simétricos), **727** (intensidade média referente às vibrações dos grupos C-H quando se fazem presentes em aromáticos simétricos).

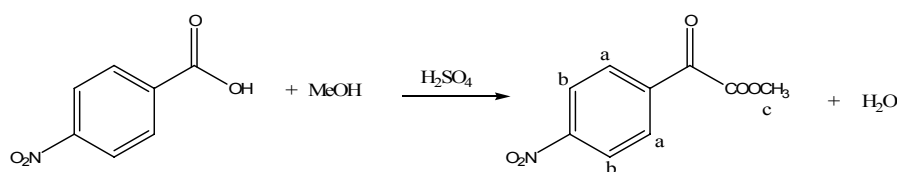
Análise elementar calculada para $C_8H_6N_2O_6$ (MM = 226,1 g mol⁻¹), C: 42,48%; H: 2,67%; N:12,38%. **Encontrada:** C: 42,62%; H: 2,65%; N: 12,30%.

3.1.q. 3-Nitrobenzoato de metila (3NBM)



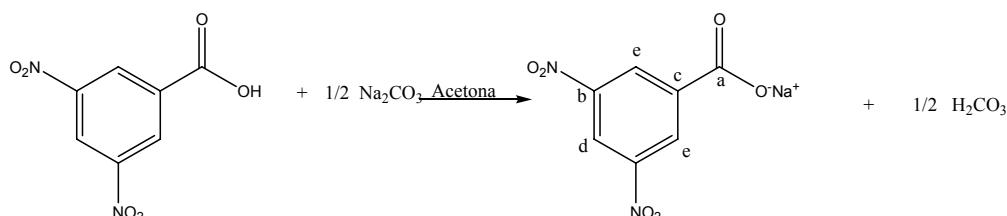
Foi utilizado o mesmo procedimento descrito em 3.1.n. Sendo obtido 18,3 mmols de 3-nitrobenzoato de metila, 89% de rendimento. **P.f.** = 77 – 78°C (lit. 78 – 80°C). **RMN-¹H (300 MHz, DMSO-d₆)** δ H_d 8,48 (t, J = 3,6 Hz, 1H), H_e 8,43 – 8,39 (m, 1H), H_f 8,28 – 8,25 (m, 1H), H_g 7,77 (t, J = 15,9 Hz, 1H), H_h 3,88 (s, 3H). **RMN – ¹³C (300 MHz, DMSO-d₆)** δ C_a 164,69, C_b 147,91, C_c 135,37, C_d 131,23, C_e 130,870, C_f 127,82, C_g 123,63, C_h 53,02. **IV (KBr) cm⁻¹: 3.095** (intensidade fraca referente às deformações axiais de uma ou mais ligações C-H do grupo fenil, **1.721** (intensidade forte devido a vibração C = O devido a carboxila metilada), **1.529** (deformações axiais assimétricas referente aos grupos nitroaromáticos), **1.351** (deformações axiais simétricas referente aos grupos nitroaromáticos), **973** (intensidade média referente às vibrações dos grupos C-H quando se fazem presentes em aromáticos simétricos), **723** (intensidade média referente às vibrações dos grupos C-H quando se fazem presentes em aromáticos simétricos). **Análise elementar calculada para $C_8H_7NO_4$** (MM = 181,1 g mol⁻¹), C: 53,04%; H: 3,89%; N:7,73%. **Encontrada:** C: 53,58%; H: 3,79%; N: 7,83%.

3.1.r. 4-Nitrobenzoato de metila (4NBM)



Foi utilizado o mesmo procedimento descrito em 3.1.n. Sendo obtido 18,3 mmols do 4-nitrobenzoato de metila, 93% de rendimento. **P.f.** = 93 – 95°C (lit. 94 – 96°C). **RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃)** δ H_a e H_b 8,32 – 8,20 (m, 4H), H_c 3,98 (s, 3H). **IV (KBr) cm⁻¹:** 3.077 (intensidade fraca referente às deformações axiais de uma ou mais ligações C-H do grupo fenil), 1.717 (intensidade forte devido a vibração C = O devido a carboxila metilada), 1.526 (deformações axiais assimétricas referente aos grupos nitroaromáticos), 1.347 (deformações axiais simétricas referente aos grupos nitroaromáticos), 957 (intensidade média referente às vibrações dos grupos C-H quando se fazem presentes em aromáticos simétricos), 718 (intensidade média referente às vibrações dos grupos C-H quando se fazem presentes em aromáticos simétricos). **Análise elementar calculada para C₈H₇NO₄** (MM = 181,1 g mol⁻¹), C: 53,04%; H: 3,89%; N: 7,73%. **Encontrada:** C: 52,58%; H: 3,79%; N: 7,57%.

3.1.s. 3,5-dinitrobenzoato de sódio (DNNa)



1.0 mmol de ácido 3,5-dinitrobenzóico e 0.5 mmol do carbonato de sódio foram adicionadas a 15 mL de acetona em um balão de fundo redondo de 25 mL. A mistura reacional foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante 24 horas. Durante o processo um sólido volumoso foi sendo formado, pois o sal orgânico não é solúvel em acetona. Ao término das 24 horas, a solução foi filtrada. O precipitado foi dissolvido em álcool etílico e a solução resultante foi filtrada. O solvente foi removido no rotaevaporador a temperatura ambiente. O produto foi secado á vácuo na forma de um sólido incolor. Rendimento de 89%. **RMN-¹H (300 MHz, DMSO-d₆)** δ H_e 8.922 (d, J = 1.8 Hz, 2H), H_d 8.786 (s 1H). **RMN-¹³C (75 MHz, DMSO-d₆)** δ C_a 164.588, C_b 147.660, C_c 144.370, C_d 128.514, C_e 118.589. **Análise elementar calculada para C₇H₃N₂O₆Na** (MM = 234.1011 g mol⁻¹), C: 35.91%; H: 1.29%; N: 11.96%. **Encontrada:** C: 36.42%; H: 1.36%; N: 11.53%.

3.1.t. Preparação da borracha de Silicone

As borrachas de silicone foram preparadas a partir do kit da Ortho Pauther, o qual é composto por dois pré-polímeros de silicone, denominados pré-polímero A de silicone e pré-polímero B de silicone, A **Figura 3** mostra a reação de reticulação entre os dois pré-polímeros para obtenção da borracha de silicone. A borracha de silicone foi preparada de acordo com o **Esquema XX**, 0,50 g do pré-polímero A de silicone foram misturados com $7,0 \times 10^{-6}$ mmol do sal (metal alcalino ou amônio), homogeneizada por agitação manual e em seguida foi adicionado 0,50 g do pré-polímero B de silicone. A amostra foi colocada em mesa vibratória para eliminação das bolhas de ar e, em seguida, foi deixada para completa polimerização a 50°C por 30 min. Após este tempo o polímero adquiri uma consistência sólida, o qual foi removido por destacamento e utilizado nas análises fotoquímicas.

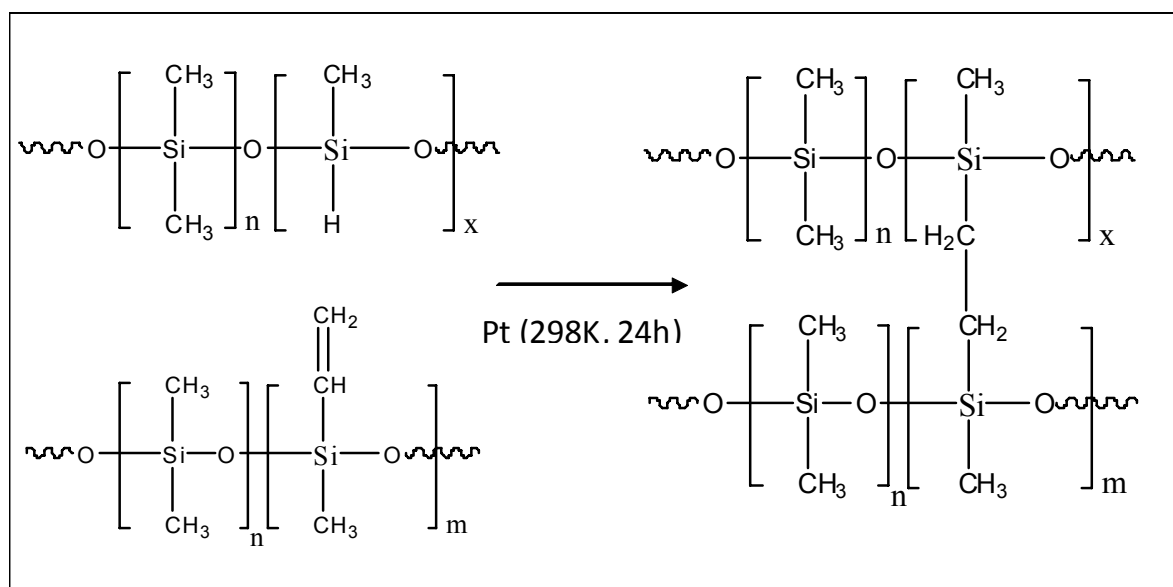
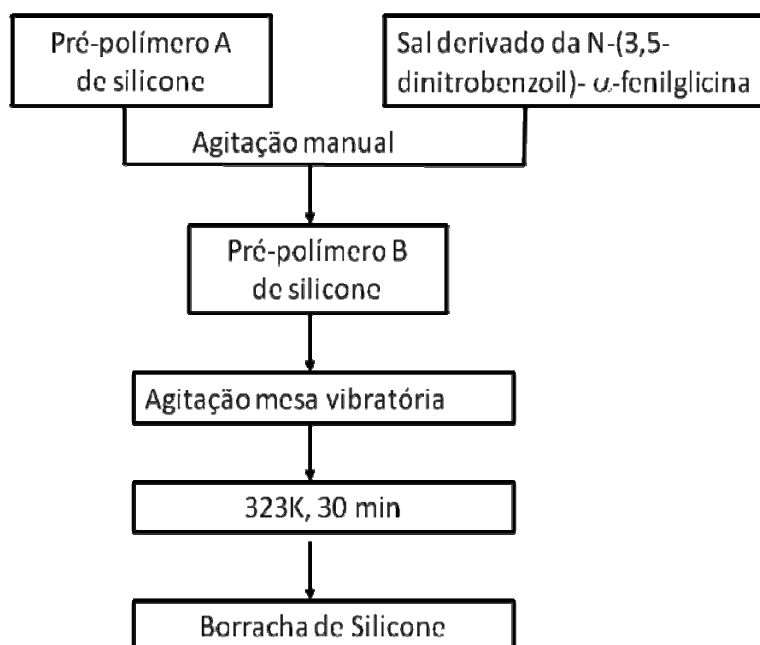


Figura 3. Reação de formação da borracha de silicone (poli(dimetilsiloxano)) .



Esquema 11. Procedimento para preparação da borracha de silicone.

3.2. Caracterização dos Sais de Metais Alcalinos

Análise dos espectros de RMN ^1H dos sais de metais alcalinos e DNFG

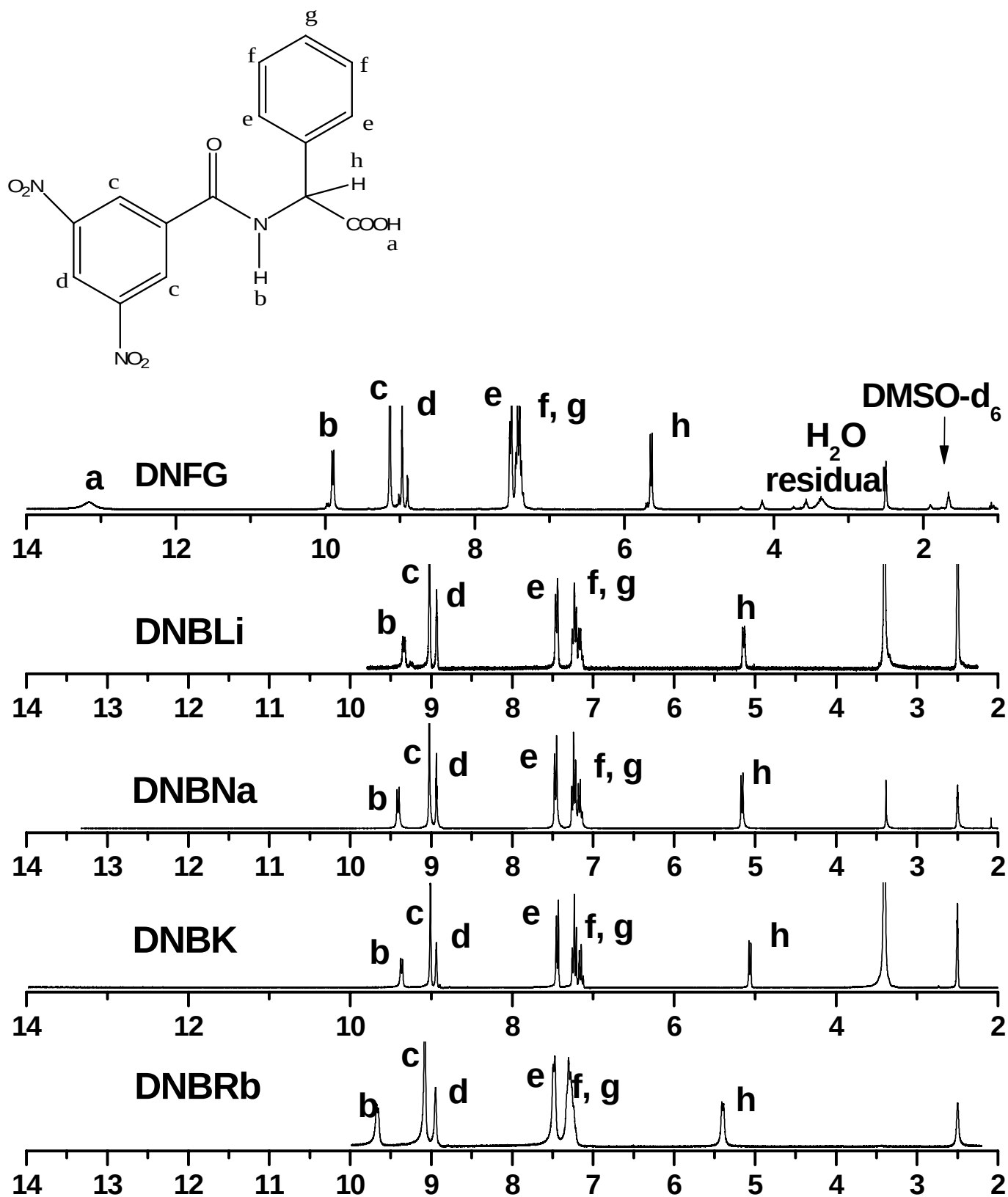


Figura 4. Espectros de RMN ^1H do ácido DNFG e dos sais DNBLi, DNBNa, DNBK e DNBRb em DMSO e 298 K.

Os espectros de RMN ^1H do DNFG e os sais de metais alcalinos estão reunidos na **Figura 4**. Foi utilizado o DMSO- d_6 como solvente, com pico em $\delta = 2,50$. Podemos perceber água residual em alguns espectros, localizado em $\delta = 3,40$. Os espectros de RMN ^1H são condizentes com os sais obtidos. O sinal em torno de $\delta = 13,16$ está relacionado ao hidrogênio da carboxila (H_a), o qual só aparece para o DNFG. O hidrogênio amínico (H_b) apresenta-se como um dubleto em torno de $\delta = 9,90$ para o ácido, enquanto para os sais este hidrogênio está menos desblindado; $\delta = 9,33$ para o DNBLi, $\delta = 9,41$ para o DNBNa, $9,37$ para o DNBK e $\delta = 9,66$ para o DNBRb. Na região do dinitroaromático há presença dos prótons H_c e H_d , apresentando-se como tripleto e dubleto, respectivamente. Os prótons H_c estão localizados próximos a $\delta = 9,05$, enquanto o H_d próximo a $\delta = 8,95$. Os sinais referentes ao grupo fenílico (H_e , H_f e H_g) apresentam-se como multiplete localizados entre $\delta \approx 7,48$ e $7,25$, vale salientar que para o DNFG estes prótons estão mais próximos que nos sais. Já o deslocamento químico do (H_h) não aromático correspondendo a um dubleto, está situado em torno de $\delta = 5,65$ para o DNFG, enquanto para os sais este próton está menos desblindado; $\delta = 5,14$ para o DNBLi, $\delta = 5,16$ para o DNBNa, $\delta = 5,06$ para o DNBK, e $\delta = 5,40$ para o DNBRb. Em geral, podemos observar que para um mesmo próton o deslocamento químico obedece a seguinte ordem: $\delta(\text{DNFG}) > \delta(\text{DNBRb}) > \delta(\text{DNBNa}) \approx \delta(\text{DNBLi})$.

Análise dos espectros de RMN ^{13}C dos sais de metais alcalinos e DNFG

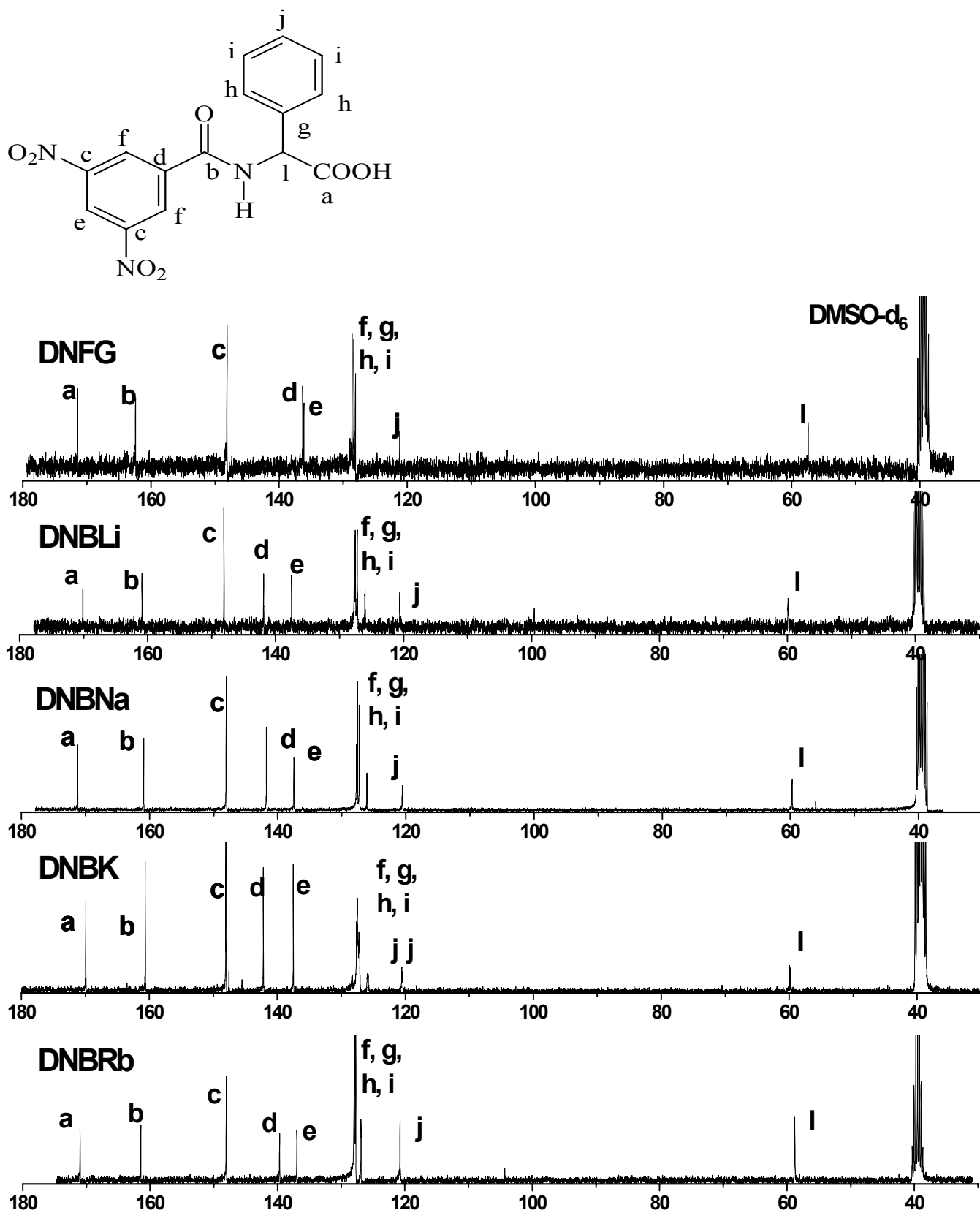


Figura 5. Espectros de RMN ^{13}C do ácido DNFG e dos sais DNBLi, DNBNa e DNBRb em DMSO em 298 K.

Os espectros de ^{13}C do ácido e dos sais de metais alcalinos estão reunidos na **Figura 5**. Foi utilizado o DMSO- d_6 como solvente, com pico em $\delta = 40$. O sinal em torno de $\delta = 170$ é referente ao grupo carboxila (C_a), é praticamente o mesmo para todos os sais, apresentando uma pequena diminuição no valor do deslocamento em relação ao DNFG. Em torno de $\delta = 160$ temos o carbono amídico (C_b), para os sais há uma leve diminuição do valor em relação ao DNFG. Os carbonos ligados ao grupo nitro (C_c) estão caracterizados em $\delta = 148$, os quais são quimicamente equivalentes; o carbono C_d está localizado para o DNFG em $\delta = 136$, enquanto para os sais este mesmo carbono está localizado próximo a 141. O outro carbono adjacente aos grupos nitro (C_e) apresenta $\delta = 137$. O carbono aromático próximo ao grupo amídico (C_f) apresenta $\delta = 129$ para o DNFG e para os sais o $\delta \approx 128$. Os carbonos do grupo fenílico (C_f , C_g e C_h) apresentam deslocamentos em torno de $\delta \approx 128$, enquanto para os sais estes mesmos carbonos apresentam $\delta \approx 127$. O carbono fenílico (C_j) para o DNFG apresenta $\delta \approx 121$ e para os sais, um pouco menor $\delta \approx 120,6$. Em torno de $\delta \approx 58$, encontra-se o carbono alílico (C_i).

Análise dos espectros de IV dos sais de metais alcalinos e DNFG

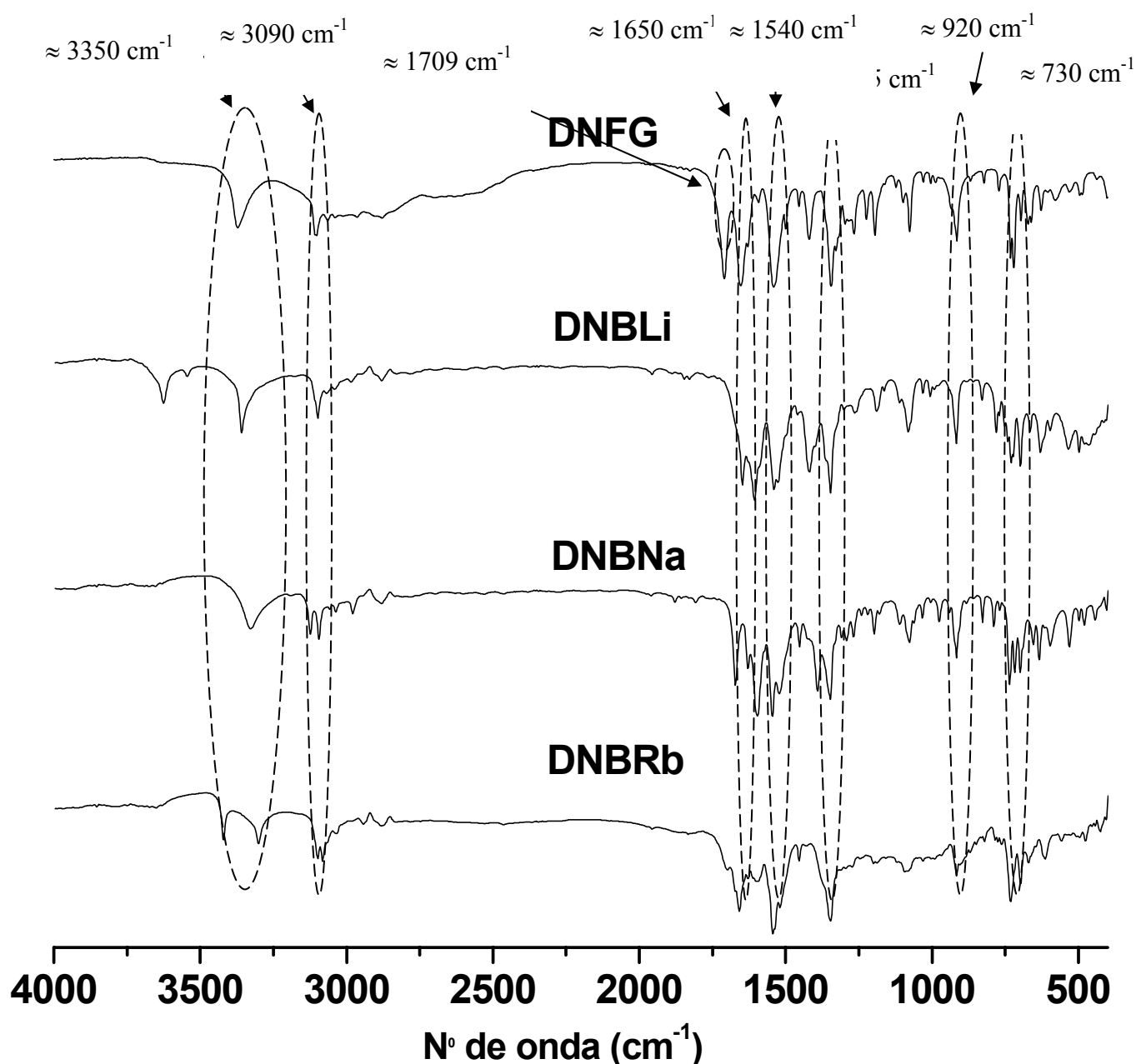


Figura 6. Espectros de IV do ácido DNFG e dos sais DNBLi, DNBNa e DNBRb.

A **Figura 6** reúne os espectros de infravermelho (IV) dos três sais de metais alcalinos sintetizados, além do ácido DNFG. Nesta figura podemos identificar, de um modo geral, bandas de intensidade média em torno de 3.350 cm^{-1} correspondentes às vibrações de estiramento axial de ligações **N-H** de amida monossubstituída, confirmada pela banda em 730 cm^{-1} , relativa à deformação angular simétrica fora do plano dos grupos **N-H**. A banda

na região em torno de **3.090 cm^{-1}** apresenta um sinal de fraca intensidade referente às deformações axiais de uma ou mais ligações **C–H** do grupo fenil, estas apresentam evidência adicional na região de **920 e 700 cm^{-1}** com intensidades médias e fortes, respectivamente, referentes às vibrações fora do plano dos grupos **C–H** quando se fazem presentes em aromáticos simétricos e, pelas bandas em **1.190 e 1.080 cm^{-1}** , relativas às deformações angulares no plano dos grupos **C–H** aromáticos. Em **1.419 cm^{-1}** temos vibrações dos grupos **C–C** do anel aromático. Para o DNFG, temos uma banda de intensidade forte localizada em **1.709 cm^{-1}** , referente a C=O do grupo carboxila, para os sais esta banda é deslocada para **1.600 cm^{-1}** , devido a formação do íon carboxilato. A confirmação da presença do grupo amida, em todos os compostos, é observada a partir da banda em **1.650 cm^{-1}** , de intensidade forte, a qual correspondente à vibração **C=O** deste grupo. Bandas de forte intensidade, em **1.540 e 1.344 cm^{-1}** , foram identificadas como deformações axiais assimétricas e simétricas, respectivamente, aos grupos nitroaromáticos encontrados em cada composto.

Ponto de decomposição

A **Tabela 1** apresenta os rendimentos dos sais derivados da N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina: Entre os sais de amônio, o que apresentou menor rendimento DNBT (66%), enquanto o DNBA (93%) foi o que apresentou o melhor rendimento. Entre os sais de metais alcalinos, o DNBLi apresentou o menor rendimento 42%, enquanto o DNBNa apresentou o maior, 75%. O DNBRb foi produzido através da reação do DNFG com RbF em acetona sob agitação constante durante dois dias. O sal RbF foi utilizado na ausência do Rb_2CO_3 . O ponto de decomposição do DNBRb é próximo ao ponto de fusão do DNFG (211-213°C), enquanto o DNBLi e o DNBNa apresentam p.d. bem superiores, ambos acima de 290°C. Para os sais de amônio, os p.d. variam de 136°C para o DNBT até 181°C (DNBA).

Os sais foram obtidos com rendimentos satisfatórios e os pontos de decomposição determinados ficaram acima de 130°C, conforme descrito na **Tabela 1**.

Tabela 1. Rendimentos obtidos nas preparações dos sais de DNFG e, respectivos pontos de decomposição (p. d.).

aduto	rendimento (%)	p. d. (°C)
(DNFG	88	211-213*)
DNBA	93	181
DNBD	74	170
DNBP	89	168
DNBB	84	160
DNBT	66	136
DNBLi	42	297
DNBNa	75	290
DNBRb	54	216

*ponto de fusão

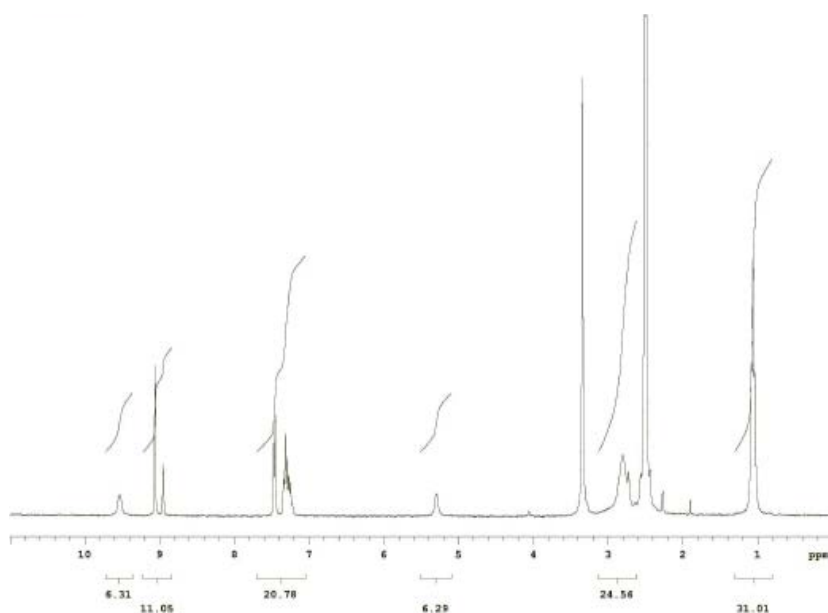
Estudo Computacional

Os cálculos computacionais foram realizados utilizando o método semi empírico AM1. Inicialmente foi realizada uma otimização da molécula do íon DNFG, logo após a otimização foi realizada uma varredura entre os planos diedros do anel dinitroaromático e da ligação amida. Para cada estrutura os outros parâmetros geométricos do íon DNFG foram otimizados, de tal forma a fornecer a menor energia do sistema, fornecendo assim as estruturas para os intermediários que absorvem no espectro de UV/Vis. Através destas estruturas e do método INDO/S-CI (ZINDO) foram determinadas as densidades eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO. O método INDO/S-CI (ZINDO) ainda foi utilizado para obtenção do espectro teórico dos intermediários. Foi obtida uma proporção teórica entre os intermediários de tal forma a adquirir a melhor reprodutibilidade possível com o espectro experimental.

4. Resultados e Discussão

A **Figura 7** ilustra os espectros de RMN ^1H do DNBT. A **Figura 7a** apresenta o espectro não irradiado do DNBT ($3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em DMSO), enquanto a **Figura 7b** apresenta o espectro deste sal irradiado por 9 horas. Pela análise da espectroscopia de RMN ^1H e espectroscopia de massa por cromatografia gasosa foi possível detectar dois produtos de decomposição em pequenas quantidades: o 3,5 dinitrobenzamida ($M^+ = 211$) e o benzaldeído ($M^+ = 106$).

a)



b)

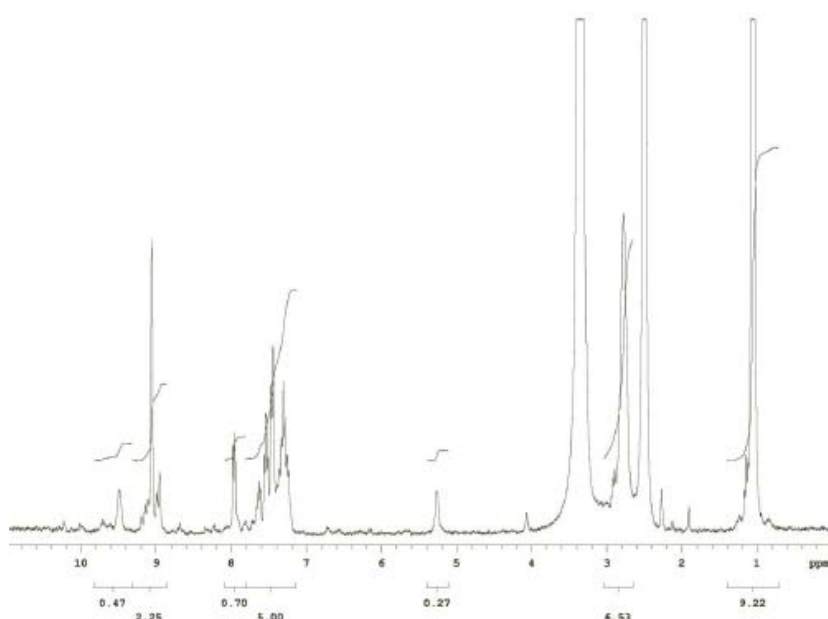


Figura 7. Espectros de RMN ^1H de DNBT, $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em solução de DMSO. a) Sem irradiação; b) após ser irradiado por 9 horas.

4.1. Espectroscopia eletrônica dos compostos em solução

4.1.1. Escolha do solvente

O espectro de UV/Vis mostrou o aparecimento de bandas de absorção nesta região (**Figura 8**). Com o objetivo de estudar o mecanismo destes sais, foram realizados testes espectroscópicos utilizando como ferramenta principal a espectroscopia de UV/Vis em solução. A primeira parte do trabalho foi a escolha do solvente que obtivesse a melhor resposta espectral para os sais analisados (amônio e metais alcalinos). Para a realização da espectroscopia de UV/Vis em solução, foi escolhido um representante de cada uma destas classes de sais. O DMF não foi utilizado como solvente, pois sofre **TC** de contato entre o N do DMF e o anel 3,5-dinitroaromático, o que influenciaria na absorção dos sais estudados e conseqüentemente na elucidação do mecanismo. Logo, o solvente DMF não entrará na discussão destes resultados. Foram testados os solventes (acetona, ACN, CHCl_3 , ácido acético, etanol, DMSO e água). Para solventes apolares como hexano e ciclo-hexano não foi possível a dissolução dos sais.

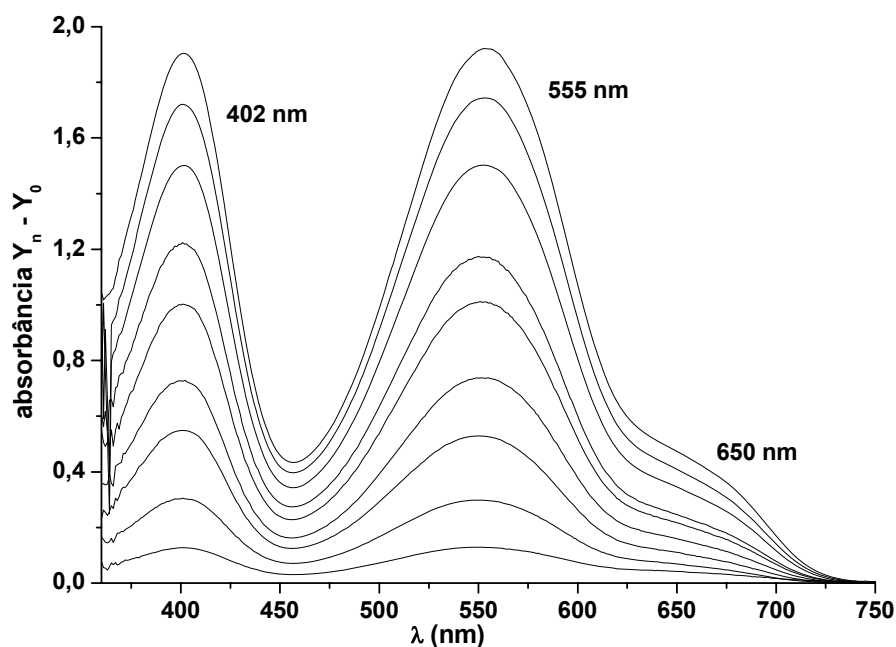


Figura 8. Espectros UV-Vis do DNBNa ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO) adquiridos após sucessivas irradiações de UV ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$) a cada 5 minutos em atmosfera de argônio.

O DNBT foi escolhido para representar a classe dos sais de amônio, pelo fato deste apresentar fotossensibilidade tanto no estado sólido como em solução. Enquanto, o DNBNa foi o sal escolhido da classe dos metais alcalinos, por apresentar as mesmas propriedades.

Para os testes em solução foram realizadas sucessivas varreduras de comprimentos de onda na região UV/Vis após exposição à radiação UV. Assim como no estado sólido a amostra passou de incolor para uma coloração avermelhada, quanto maior o tempo de exposição à radiação ultravioleta ($\lambda = 254 \text{ nm}$), maior a intensidade da coloração. Entretanto, após certo tempo de exposição ocorreu a saturação da amostra, isto é, há um limite de absorção dependendo da concentração utilizada.

Para todos os sais, o espectro obtido antes da irradiação apresentou somente uma banda de absorção, de intensidade forte em 260 nm, correspondente à transição $\pi-\pi^*$ dos grupos aromáticos presentes na molécula.⁵²

Utilizando os resultados obtidos para os dois sais, podemos concluir que:

1) Água, ácido acético e clorofórmio apresentaram uma resposta espectral muito pequena, nos dois primeiros casos devido à recuperação da DNFG e no caso do clorofórmio devido à baixa solubilidade do DNBNa;

2) O espectro de DNBT ou do DNBNa em etanol, solvente polar e prótico, apresenta duas bandas de absorção (400 e 550 nm);

3) Em ACN foram obtidos bons resultados para a classe dos sais de amônio, enquanto para a classe dos metais alcalinos foi observada uma baixa solubilidade, bem como baixa resposta à radiação ultravioleta;

4) O DMSO como solvente apresentou os melhores resultados para as duas classes estudadas (sais de amônio e sais de metais alcalinos). Desta forma, em DMSO temos os melhores resultados em relação ao tempo de exposição da solução e a intensidade da banda de absorção. Por conseguinte, os experimentos para os demais sais foram realizados em DMSO. Esse solvente ainda apresenta a vantagem de ser pouco volátil, já que o tempo de exposição à radiação é grande o suficiente para aquecer as amostras, o que alteraria significativamente as concentrações das mesmas, causando efeito halocrômico e também por não apresentar efeitos de solvatocromismo.⁵³ Mesmo próximo ao comprimento de onda de absorção do DMSO ($\lambda = 268 \text{ nm}$).

4.1.2. Espectroscopia dos sais de N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina

Recentemente foram sintetizados alguns sais de N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina (**DNFG**), no laboratório de eletrossíntese orgânica (UFPE), os quais apresentaram sensibilidade à luz UV.⁵⁴ Alguns sais de amônio foram sintetizados a partir da reação entre **DNFG** e aminas, em éter etílico: NH_4^+ (**DNBA**), $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ (**DNBD**), $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})\text{NH}_3^+$ (**DNBP**), $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})\text{NH}_3^+$ (**DNBB**) and $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{NH}^+$ (**DNBT**).

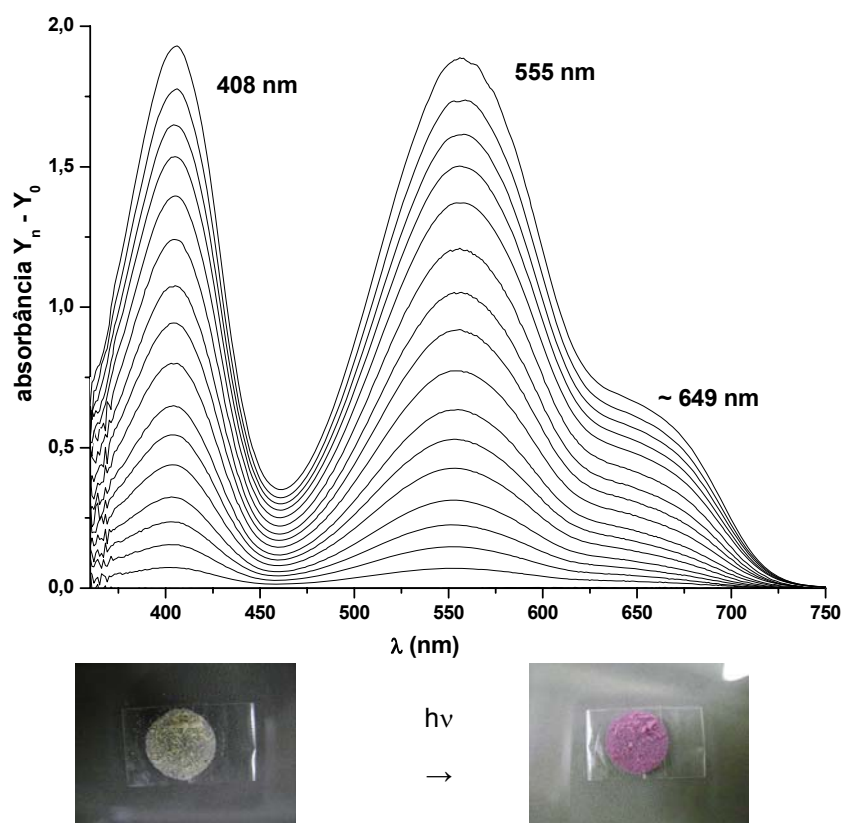


Figura 9. Espectros UV-Vis do DNBT ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO) adquiridos após sucessivas irradiações de UV ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$) a cada 5 minutos em atmosfera de argônio. Fotografia da mudança de cor do DNBT no estado sólido após 30 segundos de irradiação UV ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$).

A irradiação dos adutos com luz UV ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$), na região de transição $\pi\text{-}\pi^*$ dos grupos aromáticos ($\lambda \sim 260 \text{ nm}$), ambos em solução (DMSO, acetonitrila e acetona) e estado sólido, causam uma mudança de incolor para rosa (**Figura 9**), gerando duas novas bandas de absorção em 406 e 555 nm, e um ombro em $\sim 640 \text{ nm}$, indicando, portanto, a

ocorrência de um fenômeno fotoquímico, o qual ocorre tanto na presença como na ausência de argônio. Os espectros de absorção foram obtidos tendo a amostra não irradiada como branco, o que possibilitou uma melhoria na visualização da banda de absorção próxima a 400 nm (Absorbância $Y_n - Y_0$). A análise do produto de reação fotoquímica através de técnicas de análise convencionais como RMN ^1H , ^{13}C não indicaram alterações estruturais.

O **DNFG** e o seu respectivo éster, N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicinato de metila (**DNBM**), não apresentaram fotossensibilidade, indicando que o processo de transferência de elétron fotoinduzido não deve ocorrer através do par de elétrons do nitrogênio amídico⁵⁵ ou mesmo entre os grupos aromáticos presentes na estrutura do **DNFG**. Portanto, o mecanismo fotoquímico deve ocorrer entre o carboxilato (doador) e o grupo 3,5-dinitrobenzeno (aceptor), **Esquema 11**, em que a ponte N-benzilamida deve apresentar a conformação apropriada para o processo de transferência de carga. Ainda, a ocorrência do referido efeito também no estado sólido indica que o processo deva ser intramolecular.⁵⁶

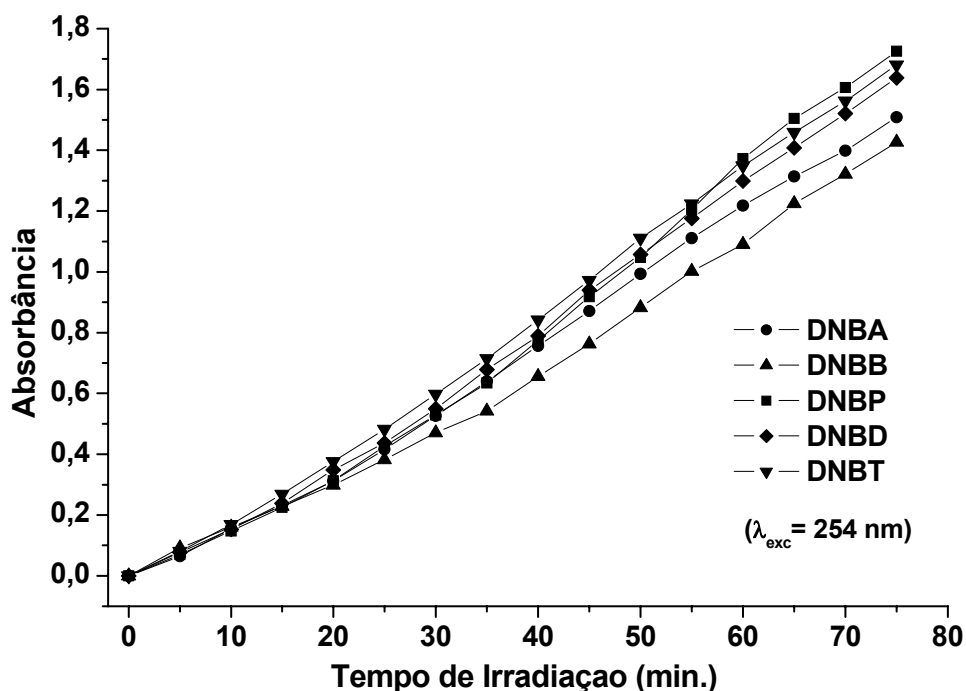


Figura 10. Irradiação ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$) de soluções dos sais de **DNFG**: **DNBA**, **DNBP**, **DNBB**, **DNBD** e **DNBT** ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO) em intervalos de 5 minutos e aquisição de dados em 555 nm.

A irradiação de amostras ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) dos sais de **DNFG** solubilizadas em DMSO (**DNBA**, **DNBP**, **DNBB**, **DNBD** e **DNBT**), em intervalos de 5 minutos e aquisição

das respectivas absorbâncias em $\lambda \approx 555$ nm, revelaram um comportamento cinético, conforme apresentado na **Figura 10**, indicando que a dissolução dos adutos estudados leva a uma completa dissociação do sal fazendo com que o processo de transferência de elétron foto-induzida não seja influenciado pela natureza dos contra-íons.

Após o processo fotoquímico formado em solução de DMSO não se mostrou reversível, mesmo após irradiação com luz UV ou aquecimento das amostras, as quais apresentaram estabilidade em temperatura ambiente e decomposição acima de 100°C. Portanto, este processo fotoquímico observado para os sais de DNFG não pode ser classificado como um processo fotocrômico.⁵⁷

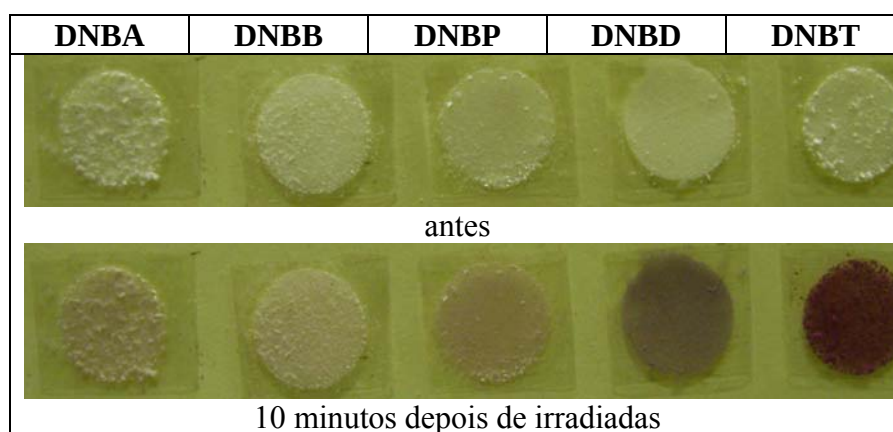
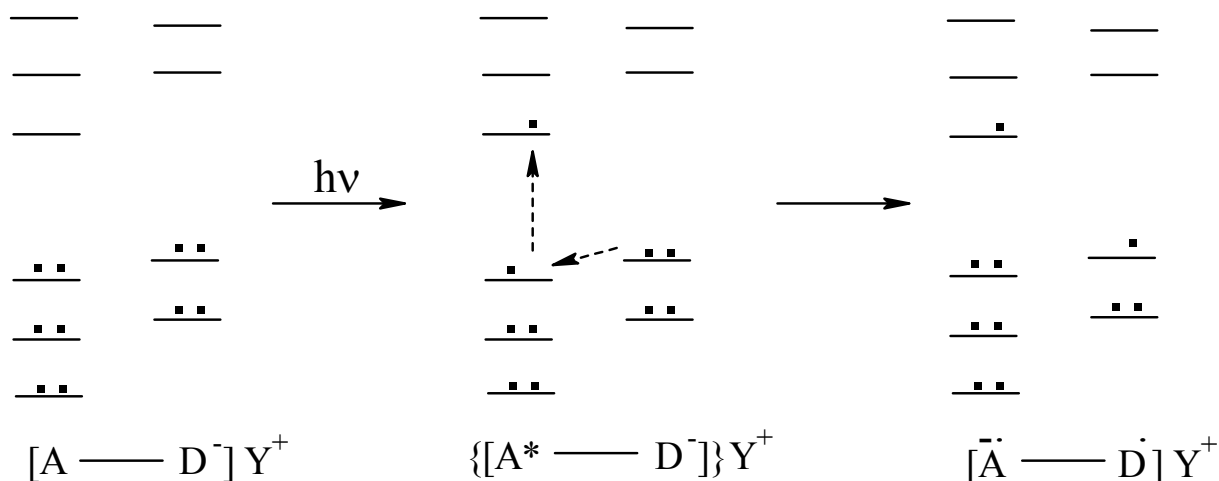


Figura 11. Mudança de cor observada após 10 minutos de irradiação ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm) de amostras sólidas dos sais: DNBA, DNBP, DNBB, DNBD e DNBT.

Em DMSO, o efeito contra-íon sobre o mecanismo fotoquímico pode se desprezado devido à completa dissociação do sal em solução. No entanto, um comportamento diferente foi observado para o mesmo processo no estado sólido, o qual é favorecido de acordo com a ordem: **DNBT > DNBD > DNBP > DNBB $\cong$ DNBA**, conforme inspeção visual da **Figura 11**. Na estrutura do sal de amônio, o próton é disputado entre os grupos amina e carboxilato, as quais são duas bases diferentes. Portanto, o processo fotoinduzido é favorecido na presença de bases mais fortes (aminas), liberando assim o par de elétrons do carboxilato para o processo fotoquímico. A basicidade da amina funciona como um modulador da energia do HOMO localizado no grupo carboxilato no

estado sólido, o que permite a transferência do elétron para o orbital molecular desocupado localizado na região do grupo 3,5-dinitrobenzoila (**Esquema 12**).



Esquema 12. Diagrama dos orbitais moleculares de fronteira para o processo fotoquímico entre os grupos D e A.

A **Tabela 2** apresenta os valores dos comprimentos de onda das bandas nos espectros de absorção dos sais de amônio dissolvidos em DMSO. Note que os valores são praticamente independentes do cátion e são aproximadamente iguais a 405, 555 e 650 nm.

Tabela 2: Comprimentos de onda das bandas de absorção dos sais de amônio dissolvidos em DMSO.

Sal em DMSO	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
DNBA	407	555	648
DNBP	410	557	652
DNBB	405	555	651
DNBD	405	554	648
DNBT	408	555	649

4.1.3. Espectroscopia de Absorção na Região de Ultravioleta-Visível

O estado colorido dos sais derivados da DNFG em solução de DMSO foi alcançado depois de serem irradiados por meio de lâmpada de UV em 254 nm em celas de quartzo em intervalos de cinco minutos na temperatura ambiente (26°C). Após essas exposições, algumas soluções apresentaram uma tonalidade rosa e outras de cor roxa. As varreduras dos espectros de absorção no UV/Vis em todos os sais mostraram o aparecimento de três bandas de absorção máxima situadas na região do visível, com comprimentos de onda próximos a 405, 555 e 650 nm, bandas estas que se tornam cada vez mais intensas após cada intervalo de exposição (efeito hipercromico). Após estes testes espectroscópicos observa-se, com o passar do tempo, o progressivo desaparecimento da coloração de cada amostra dos sais.

Para submissão dos sais aos testes espectroscópicos realizaram-se medidas de absorbância em soluções com concentração $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Para alguns sais foram realizadas medidas para mais duas concentrações: $1,0 \times 10^{-3}$ e $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para um mesmo sal, os valores dos comprimentos de onda no máximo de absorção são independentes da concentração utilizada, sendo observadas somente diferenças nas suas intensidades. Quanto maior a concentração, maior a intensidade da banda de absorção. Uma boa linearidade é observada entre os valores máximos de cada banda de absorção nas varreduras, após cada irradiação, entre os diferentes sais.

Os espectros de absorção dos sais de metais alcalinos foram realizados de forma semelhante aos sais de amônio. A solução do sal foi irradiada em 254 nm, por períodos de 5 min e obtido o espectro de absorção. A **Tabela 3** mostra alguns dados dos espectros realizados para os sais com metais alcalinos. São apresentados os três valores dos comprimentos de onda no máximo de absorção para cada sal estudado e, o valor da absorbância após 30 minutos de irradiação. Para os sais DNBLi e DNBRb foram realizados espectros para duas concentrações: $1,0 \times 10^{-3}$ e $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e, para os sais DNBNa e DNBK: $3,0 \times 10^{-3}$ e $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Valores de absorbâncias após 30 minutos para as bandas de absorção localizadas em 405, 555 e 650 nm, é observado ser aproximadamente constante para um sal o valor da absorbância dividido por sua concentração. A **Tabela 4** mostra os mesmos dados para os sais de amônio.

Tabela 3. Valores dos comprimentos de onda no máximo de absorção (λ em nm), concentrações ($[]$ em mol L⁻¹), valores das absorbâncias (A) após 30 minutos de irradiação, e os valores de A/concentração, para os sais de metais alcalinos.

Sal	λ (nm)	$[]$ mol L ⁻¹	A	A/[]
DNBLi	405,0	1,0 x 10 ⁻³	0,100	100
		3,0 x 10 ⁻³	0,387	
	557,0	1,0 x 10 ⁻³	0,096	96
		3,0 x 10 ⁻³	0,342	
	650,0	1,0 x 10 ⁻³	0,030	30
		3,0 x 10 ⁻³	0,085	
DNBNa	402,0	3,0 x 10 ⁻³	0,636	212
		5,0 x 10 ⁻³	1,219	
	555,0	3,0 x 10 ⁻³	0,552	184
		5,0 x 10 ⁻³	1,17	
	650,0	3,0 x 10 ⁻³	0,135	45
		5,0 x 10 ⁻³	0,247	
DNBK	401,0	3,0 x 10 ⁻³	0,384	128
		5,0 x 10 ⁻³	0,639	
	555,0	3,0 x 10 ⁻³	0,334	111
		5,0 x 10 ⁻³	0,587	
	650,0	3,0 x 10 ⁻³	0,080	27
		5,0 x 10 ⁻³	0,152	
DNBRb	406,0	1,0 x 10 ⁻³	0,222	222
		3,0 x 10 ⁻³	0,513	
	555,0	1,0 x 10 ⁻³	0,223	223
		3,0 x 10 ⁻³	0,548	
	648,0	3,0 x 10 ⁻³	0,068	23
		5,0 x 10 ⁻³	0,151	

Tabela 4. Valores dos comprimentos de onda no máximo de absorção (λ em nm), concentrações ($[]$ em mol L⁻¹), valores das absorbâncias (A) após 30 minutos de irradiação e os valores de A/concentração, para os sais de amônio.

Sal	λ (nm)	$[]$ mol L ⁻¹	A	A/[]
DNBA	407,0	$5,0 \times 10^{-3}$	0,542	109
	555,0	$5,0 \times 10^{-3}$	0,526	105
	648,0	$5,0 \times 10^{-3}$	0,136	27
DNBB	405,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,261	261
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,878	
	555,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,265	265
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,869	
	651,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,069	69
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,210	
DNBP	410,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,105	105
		$3,0 \times 10^{-3}$	0,256	
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,425	
	557,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,102	102
		$3,0 \times 10^{-3}$	0,254	
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,424	
	652,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,029	29
		$3,0 \times 10^{-3}$	0,071	
DNBD	405,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,226	226
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,963	
	554,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,211	211
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,942	
	648,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,050	50
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,231	
DNBT	408,0	$3,0 \times 10^{-3}$	0,280	280
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,618	
	554,0	$3,0 \times 10^{-3}$	0,290	290
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,595	
	649,0	$3,0 \times 10^{-3}$	0,049	49
		$5,0 \times 10^{-3}$	0,130	

4.1.4. Espectroscopia de Fluorescência para os sais estudados em DMSO

Foi realizada espectroscopia de fluorescência com os sais dissolvidos em DMSO. As amostras de DNFG e dos respectivos sais, sólidos ou em DMSO, não forneceram nenhuma banda de emissão quando excitadas em 377 e 420 nm. Entretanto, as soluções dos sais irradiadas por 30 minutos com lâmpada UV em comprimento de onda de 254 nm, e excitadas nos comprimentos de onda descritos acima, apresentaram três bandas de fluorescência (**Figuras 12 a 16**). Para todos os sais, a primeira banda de fluorescência está localizada próxima a 440 nm, esta banda é devida à excitação da molécula em torno de 377 nm. A segunda e terceira bandas de emissão estão localizadas próximas a 620 e 700 nm, respectivamente, e são oriundas da excitação da molécula em 420 nm.

a. Sais de Amônio em DMSO

I) DNBA

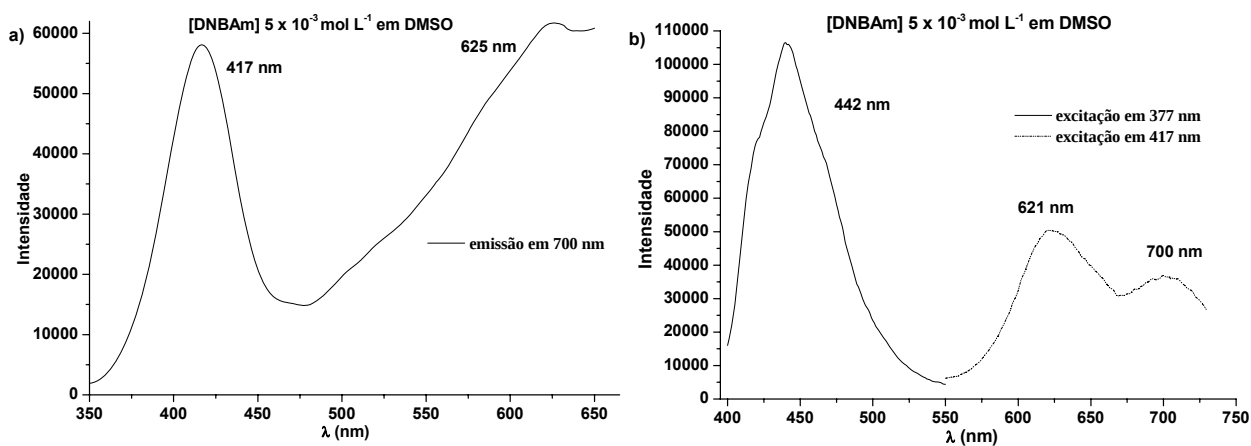


Figura 12. Espectros de a) excitação e b) fluorescência do **DNBA** ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em DMSO).

II) DNBP

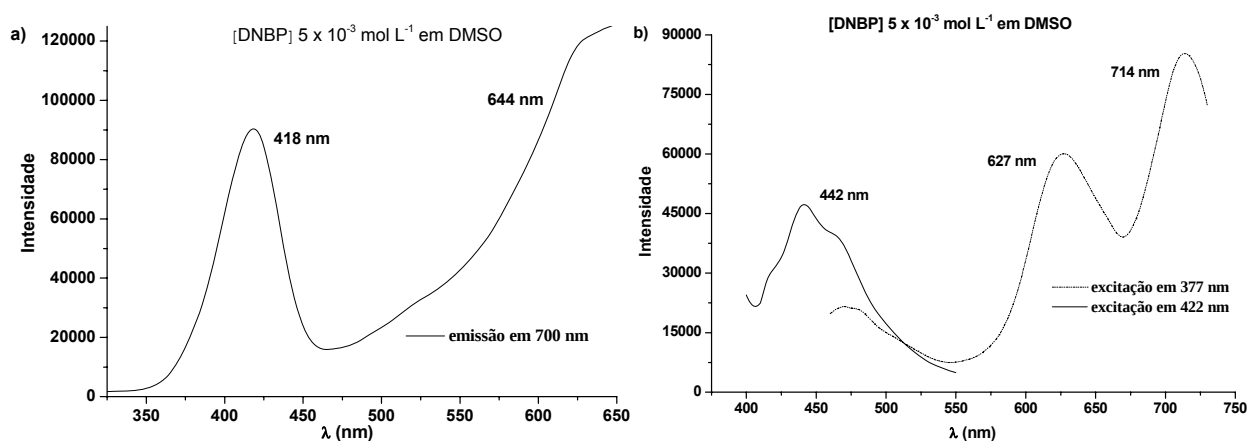


Figura 13. Espectros de a) excitação e b) fluorescência do **DNBP** ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO).

III) DNBB

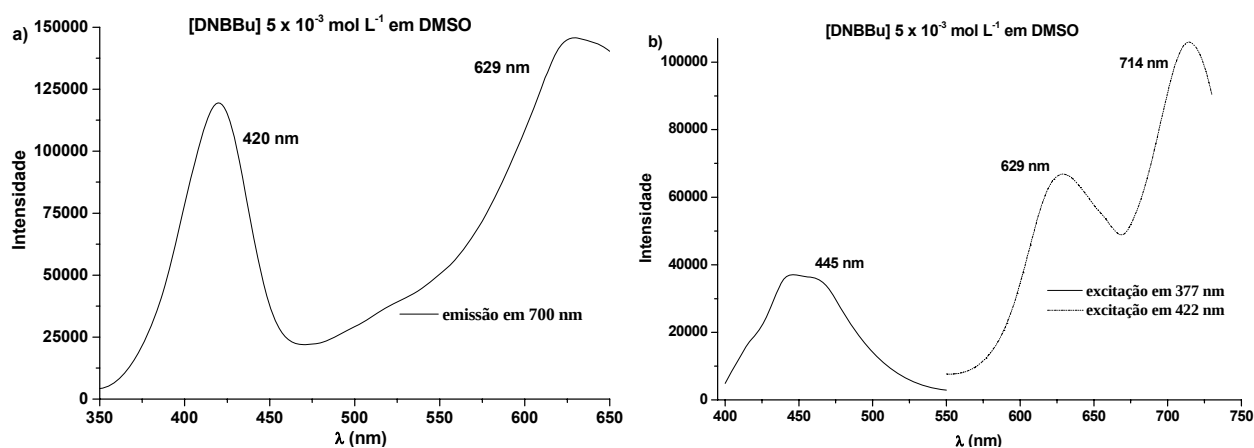


Figura 14. Espectros de a) excitação e b) fluorescência do **DNBB** ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO).

IV) DNBD

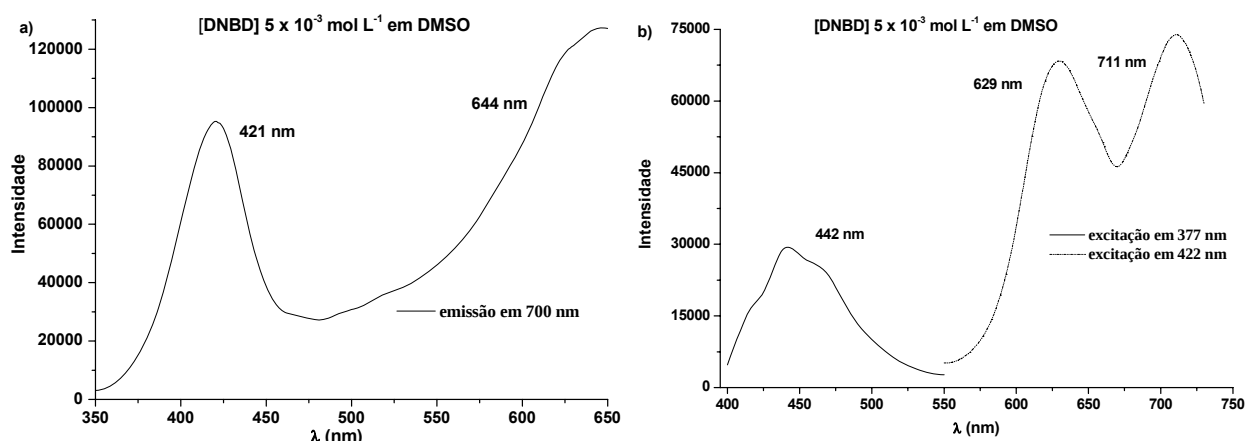


Figura 15. Espectros de a) excitação e b) fluorescência do **DNBD** ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO).

V) DNBT

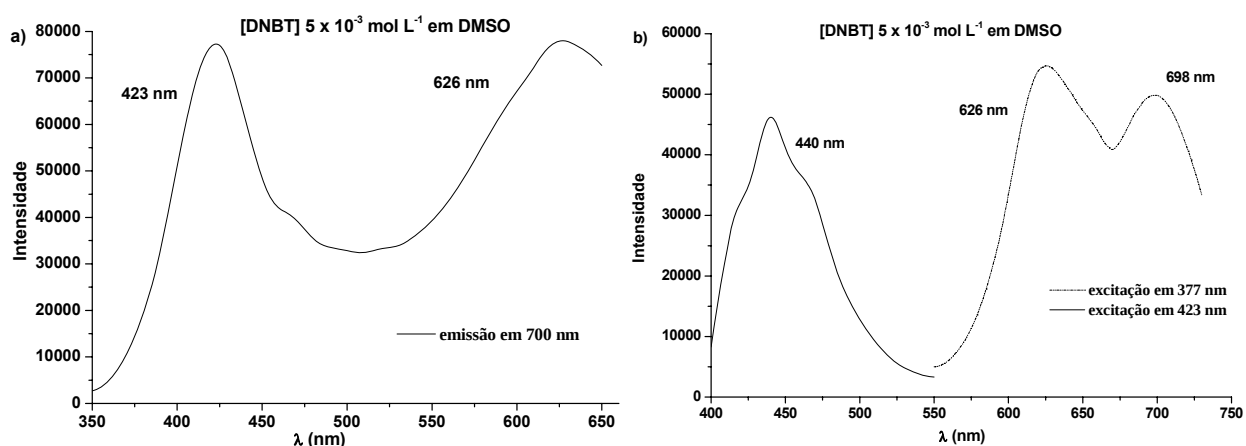


Figura 16. Espectros de a) excitação e b) fluorescência do **DNBT** ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO).

Nas **Tabelas 5** e **6** são apresentados as intensidades, os comprimentos de onda e a percentagem entre λ_2 e λ_3 para os sais de amônio dissolvidos em DMSO no espectro de absorção (**Tabela 5**) e de fluorescência (**Tabela 6**). Para o espectro de absorção a relação entre λ_2 e λ_3 , é 75: 25, exceto para o DNBT 79:21. Para o espectro de emissão a relação entre λ_2 e λ_3 é 58:42 (**DNBA**), 41:59 (**DNBP**), 39:61 (**DNBB**), 48:52 (**DNBD**) e 52:48 (**DNBT**). A **Tabela 7** mostra os valores dos deslocamentos Stokes. Para a primeira

banda há deslocamento Stokes de 35 nm (**DNBA**), 32 nm (**DNBP** e **DNBT**), 40 nm (**DNBB**) e 37 nm (**DNBD**). Para a segunda banda houve um deslocamento Stokes de 66 nm (**DNBA**), 70 nm (**DNBP**), 74 nm (**DNBB**), 75 nm (**DNBD**) e 68 nm (**DNBT**). A terceira banda há um deslocamento Stokes 52 nm (**DNBA**), 62 nm (**DNBP**), 63 nm (**DNBB** e **DNBD**) e 49 nm (**DNBT**).

Tabela 5. Valores dos λ de absorção e das respectivas absorções, em unidades arbitrárias, para os sais de amônio em uma concentração $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em DMSO.

Sal (DMSO)	λ_1 (nm)	Absorção	λ_2 (nm)	Absorção	a	λ_3 (nm)	Absorção	b
DNBA	407	1,645	555	1,597	(75%)	648	0,537	(25%)
DNBP	410	1,927	557	1,885	(74%)	652	0,653	(26%)
DNBB	405	1,468	555	1,493	(75%)	651	0,498	(25%)
DNBD	405	1,663	554	1,629	(75%)	648	0,536	(25%)
DNBT	408	1,776	555	1,786	(79%)	649	0,483	(21%)

a. Valores (%) de λ_2 em relação à soma das absorções de λ_2 e λ_3 .

b. Valores (%) de λ_3 em relação à soma das absorções de λ_2 e λ_3 .

Tabela 6. Valores dos λ de emissão e das respectivas intensidades, em unidades arbitrárias, para os sais de amônio em DMSO.

Sal (DMSO)	λ_1 (nm)	Intensidade	λ_2 (nm)	Intensidade	a	λ_3 (nm)	Intensidade	b
DNBA	442	105 958,4	621	50 390,2	(58%)	700	36 982,1	(42%)
DNBP	442	47 214,5	627	60 068,6	(41%)	714	85 264,1	(59%)
DNBB	445	37 090,2	629	66 865,5	(39%)	714	105 939,8	(61%)
DNBD	442	29 378,8	629	68 358,2	(48%)	711	73 923,5	(52%)
DNBT	440	46 218,0	626	54 689,2	(52%)	698	49 847,6	(48%)

a. Valores (%) de λ_2 em relação à soma das intensidades de λ_2 e λ_3 .

b. Valores (%) de λ_3 em relação à soma das intensidades de λ_2 e λ_3 .

Tabela 7. Deslocamento Stokes para os sais de amônio numa concentração 5.0×10^{-3} mol L⁻¹ em DMSO.

Sal _(DMSO)	λ_1 (nm)			λ_2 (nm)			λ_3 (nm)		
	Abs	Emis	Stokes	Abs	Emis	Stokes	Abs	Emis	Stokes
DNBA	407	442	35	555	621	66	648	700	52
DNBP	410	442	32	557	627	70	652	714	62
DNBB	405	445	40	555	629	74	651	714	63
DNBD	405	442	37	554	629	75	648	711	63
DNBT	408	440	32	558	626	68	649	698	49

b. Sais de Metais Alcalinos solvatados em DMSO

I) DNBLi

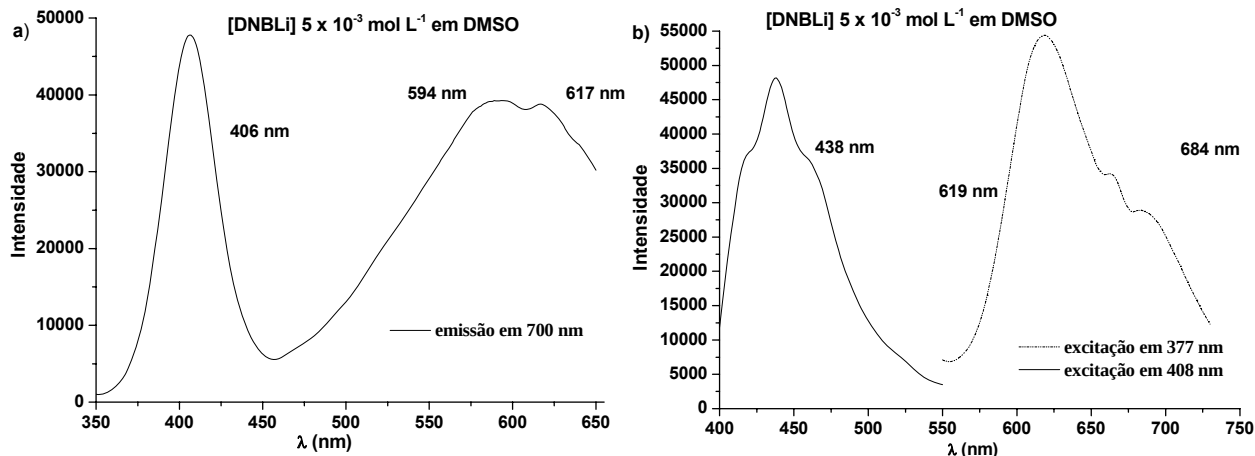


Figura 17. Espectro do $[\text{DNBLi}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO, a) excitação, b) fluorescência.

II) DNBNa

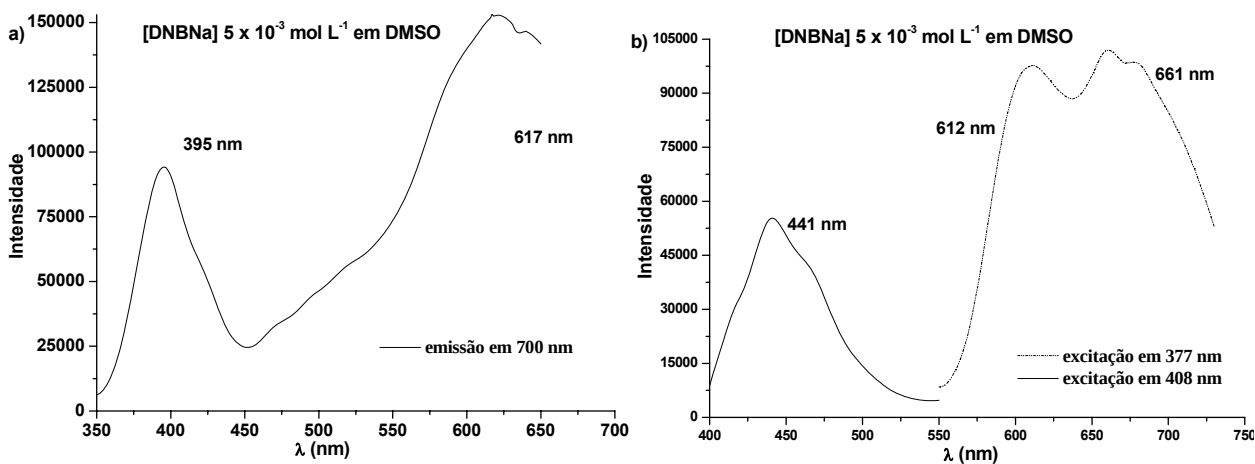


Figura 18. Espectro do $[\text{DNBNa}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO, a) excitação, b) fluorescência.

III) DNBK

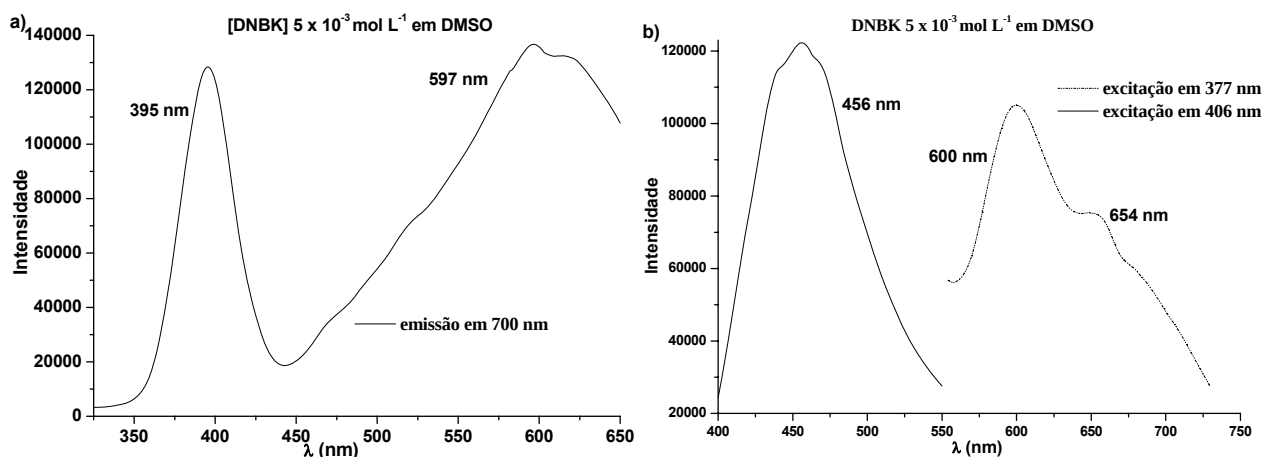


Figura 19. Espectro do [DNBK] = $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO, a) excitação, b) fluorescência.

IV) DNBRb

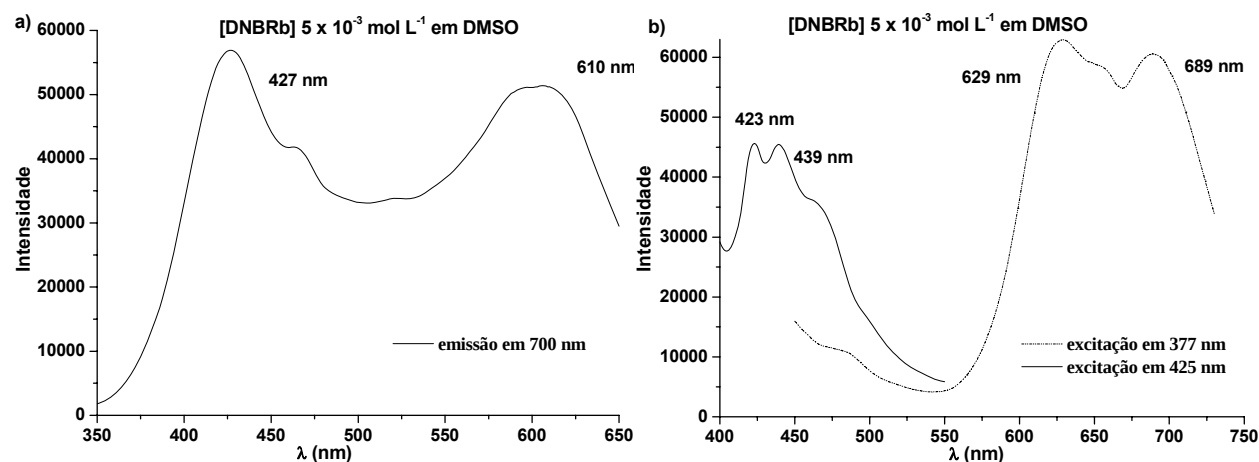


Figura 20. Espectro do [DNBRb] = $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO, a) excitação, b) fluorescência.

Nas **Tabelas 8** e **9** são apresentados as intensidades, os comprimentos de onda e a percentagem entre λ_2 e λ_3 para os sais de metais alcalinos dissolvidos em DMSO, no espectro de absorção (**Tabela 8**) e de fluorescência (**Tabela 9**). O sal de DNBRb quando excitado em 377 nm apresenta dois picos muito próximos, 423 e 439 nm, enquanto os outros sais apresentam apenas uma banda de emissão. Para o espectro de absorção a

relação entre λ_2 e λ_3 , é 80: 20, para o espectro de emissão a relação entre λ_2 e λ_3 varia de 65:35 (**DNBLi**), 49:51 (**DNBNa**), 58:42 (**DNBK**) e 51:49 (**DNBRb**). A **Tabela 10** apresenta os valores dos deslocamentos Stokes. Para a primeira banda há um deslocamento Stokes de 33 nm (**DNBLi** e **DNBNa**), 55 nm (**DNBK**) e 26 nm (**DNBRb**). Para a segunda banda houve um deslocamento Stokes de 62 nm (**DNBLi**), 57 nm (**DNBNa**), 45 nm (**DNBK**) e 74 nm (**DNBRb**). A terceira banda há um deslocamento Stokes 34 nm (**DNBLi**), 11 nm (**DNBNa**), 4 nm (**DNBK**) e 51 nm (**DNBRb**).

Tabela 8. Valores dos λ de absorção e das respectivas absorções, em unidades arbitrárias, para os sais de amônio em uma concentração $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO.

Sal (DMSO)	λ_1 (nm)	Absorção	λ_2 (nm)	Absorção	a	λ_3 (nm)	Absorção	b
DNBLi	405	0,604	557	0,571	(80%)	650	0,147	(20%)
DNBNa	402	1,914	555	1,931	(80%)	650	0,474	(20%)
DNBK	401	1,435	555	1,379	(78%)	650	0,386	(22%)
DNBRb	406	1,648	555	1,685	(80%)	648	0,419	(20%)

a. Valores (%) de λ_2 em relação à soma das absorções de λ_2 e λ_3 .

b. Valores (%) de λ_3 em relação à soma das absorções de λ_2 e λ_3 .

Tabela 9. Valores dos λ de emissão e das respectivas intensidades, em unidades arbitrárias, para os sais de metais alcalinos em DMSO.

Sal (DMSO)	λ_1 (nm)	Intensidade	λ_2 (nm)	Intensidade	a	λ_3 (nm)	Intensidade	b
DNBLi	438	48 191.4	619	54 401.7	(65%)	684	28 890.6	(35%)
DNBNa	441	55 310.2	612	97 702.8	(49%)	661	101 940.8	(51%)
DNBK	456	122 271.9	600	105 130.3	(58%)	654	75 383.0	(42%)
DNBRb	423	45 640.5	629	62945.8	(51%)	689	60 557.0	(49%)
	439	45 459.0						

a. Valores (%) de λ_2 em relação à soma das absorções de λ_2 e λ_3 .

b. Valores (%) de λ_3 em relação à soma das absorções de λ_2 e λ_3 .

Tabela 10. Deslocamento Stokes para os sais de amônio no estado sólido.

Sal _(DMSO)	λ_1 (nm)			λ_2 (nm)			λ_3 (nm)		
	Abs	Emis	Stokes	Abs	Emis	Stokes	Abs	Emis	Stokes
DNBLi	405	438	33	557	619	62	650	684	34
DNBNa	402	441	39	555	612	57	650	661	11
DNBK	401	456	55	555	600	45	650	654	4
DNBRb	406	439	33	555	629	74	648	689	51

4.2. Fenômeno Fotoquímico no Estado Sólido

A característica de fotoquímica dos sais sintetizados pode ser comprovada através da mudança de coloração observada após exposição dos sais a doses de UV controlada digitalmente (para amostras no estado sólido) através de fonte de radiação UV calibrada. Estes testes foram realizados com fonte de radiação artificial, ao invés de radiação solar, uma vez que foram primeiramente usadas lâmpadas de UVC, radiação esta, quase totalmente filtrada pela atmosfera. As amostras inicialmente incolores após estas excitações mudam para coloração avermelhada. As transições de cor podem ser visualizadas para cada um dos sais de metais alcalinos na **Figura 21**, (cada sal foi colocado em um ependorf e depois aderido a uma fita adesiva) após exposição à lâmpada 6W de Hg, em cada caso. Enquanto as cores dos sais de amônio são apresentados na **Figura 9**.

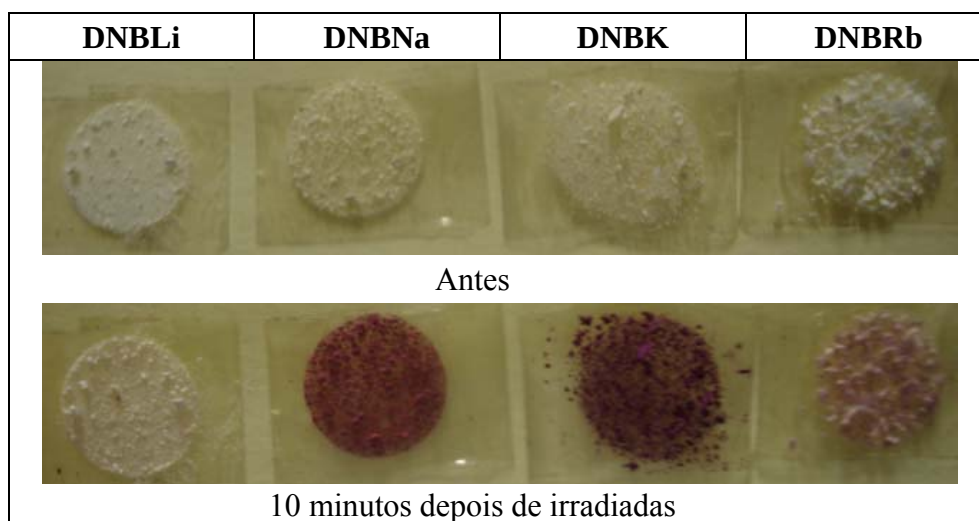


Figura 21. Mudança de cor observada após 10 minutos de irradiação ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$) de amostras sólidas dos sais em pó: DNBLi, DNBNa DN BK e DNBRb.

Foi realizada espectroscopia de emissão com os sais no estado sólido. As amostras não irradiadas não forneceram nenhuma banda de emissão, enquanto que os sais irradiados, por 30 min em lâmpada de 254 nm, apresentaram as bandas no espectro de excitação e emissão.

a. Sais de amônio no estado sólido

Descrição dos espectros de emissão obtidos para os sais de amônio no estado sólido.

I) DNBA

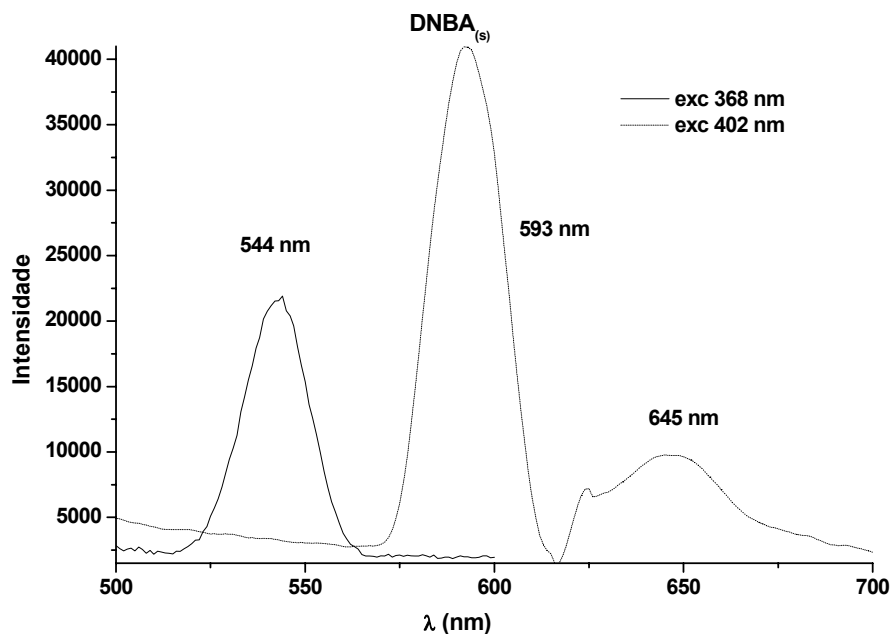


Figura 22. Espectro de fluorescência do DNBA no estado sólido.

II) DNBP

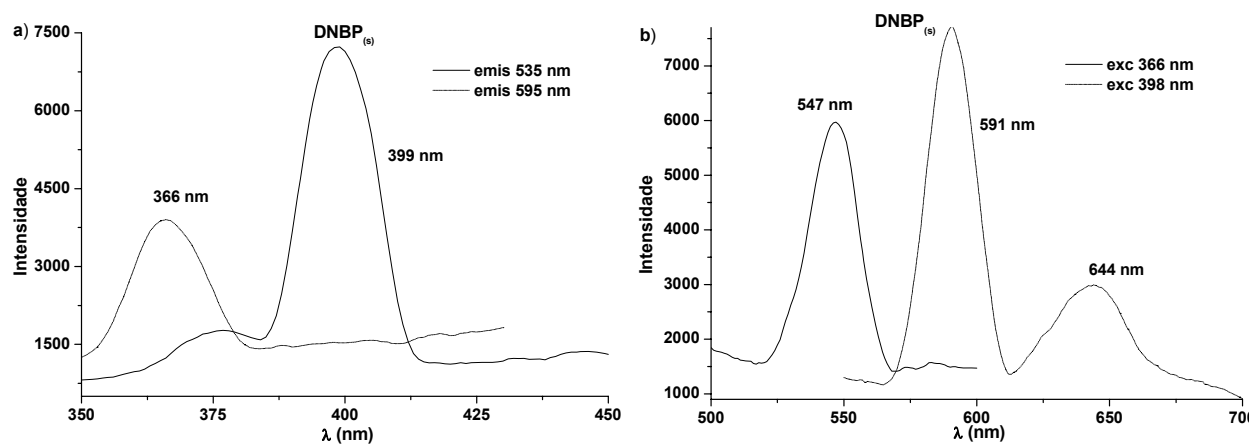


Figura 23. Espectro de DNBP no estado sólido. a) excitação, b) emissão.

III) DNBB

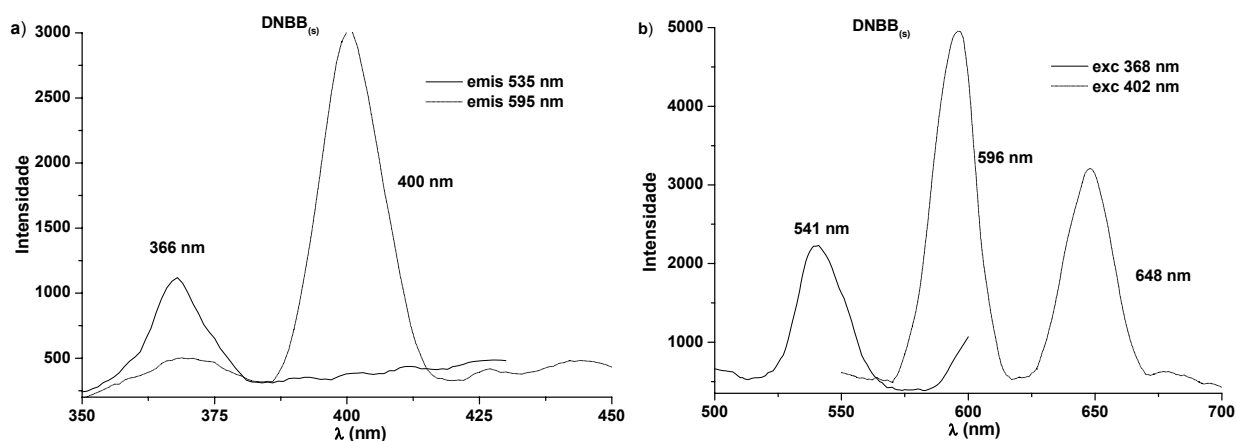


Figura 24. Espectro de DNBB no estado sólido. a) excitação, b) emissão.

IV) DNBD

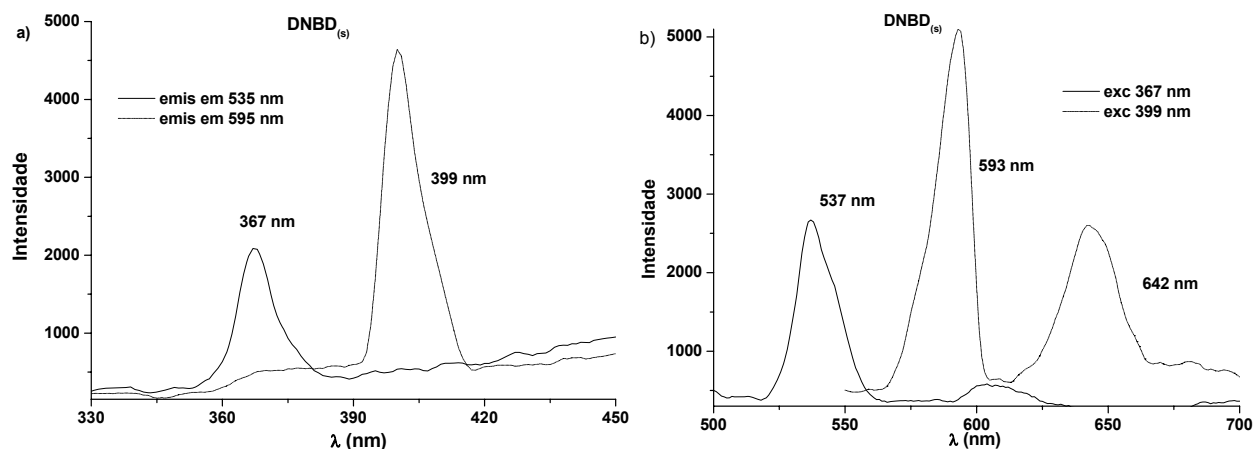


Figura 25. Espectro de DNBD no estado sólido. a) excitação, b) emissão.

V) DNBT

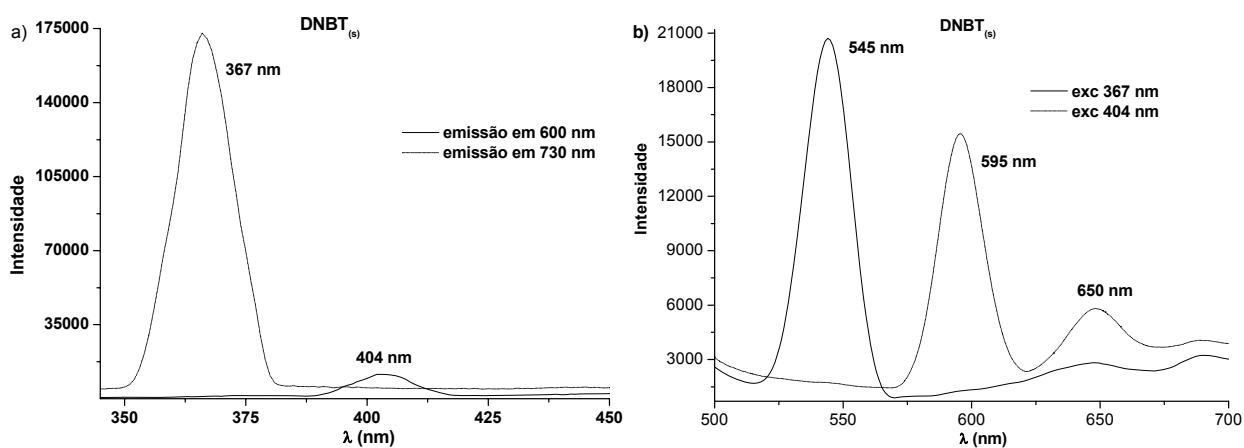


Figura 26. Espectro de DNBT no estado sólido. a) excitação, b) emissão.

b. Sais de Metais Alcalinos no estado sólido

I) DNBLi

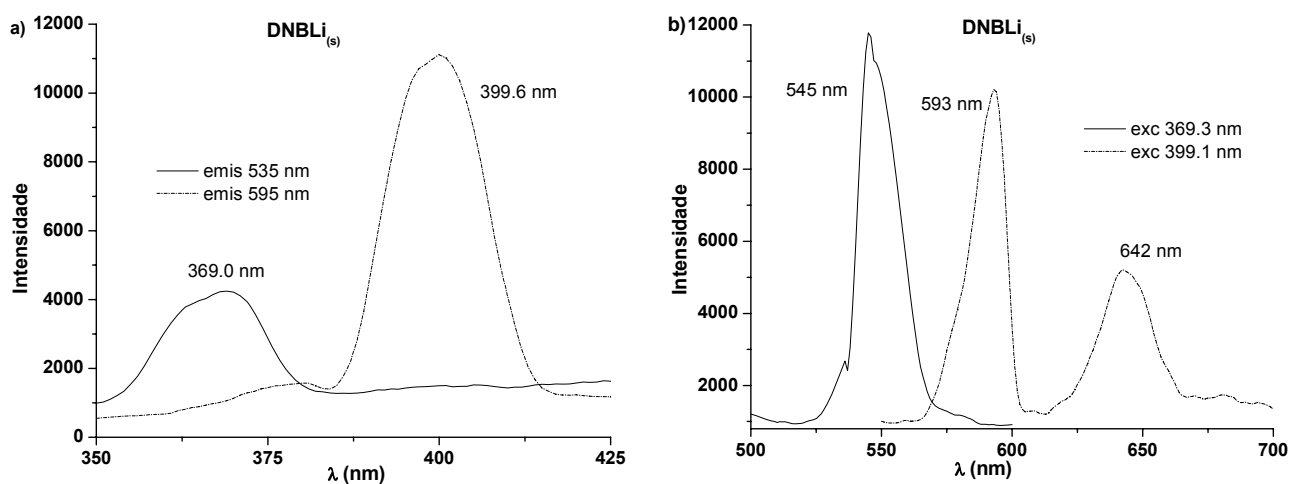


Figura 27. Espectro de DNBT no estado sólido. a) excitação, b) emissão.

II) DNBNa

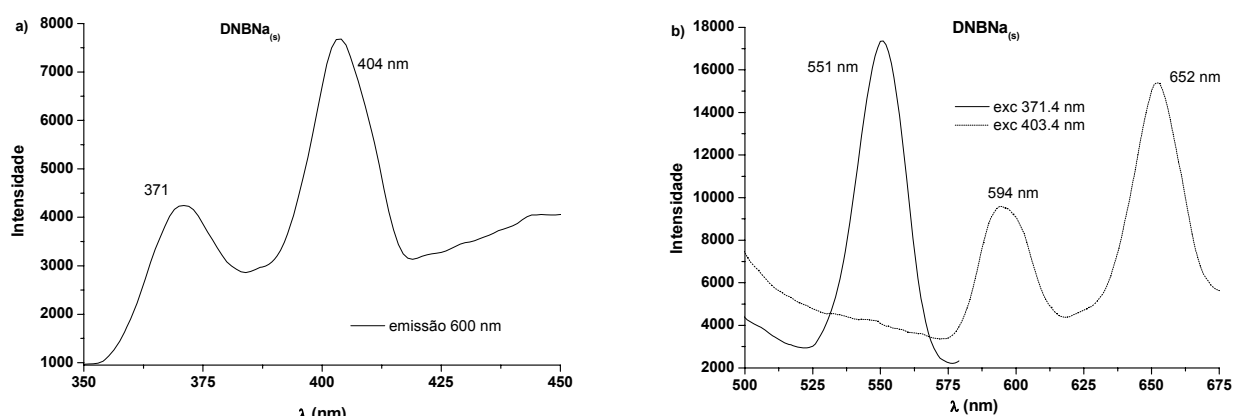


Figura 28. Espectro de DNBNa no estado sólido. a) excitação, b) emissão.

III) DNBK

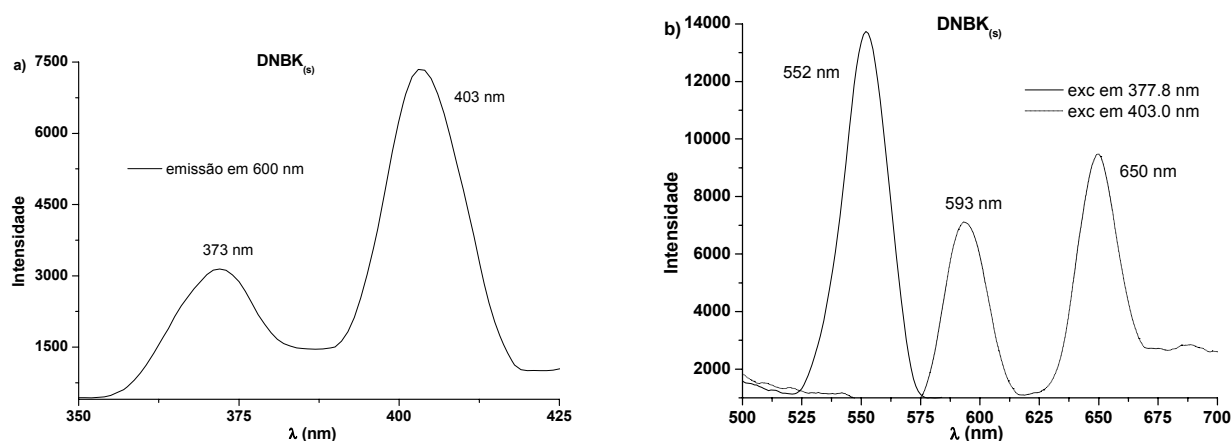


Figura 29. Espectro de DNBK no estado sólido. a) excitação, b) emissão.

IV) DNBRb

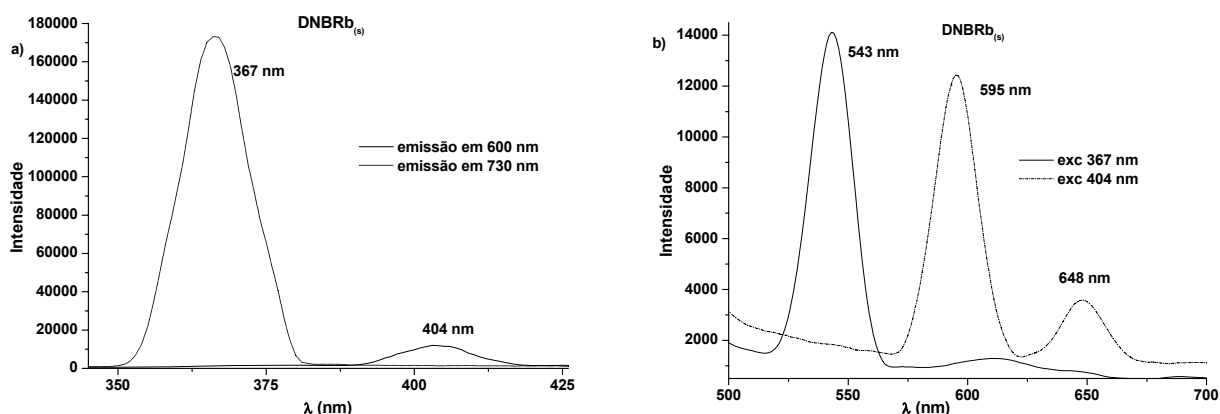


Figura 30. Espectro de DNBRb no estado sólido. a) excitação, b) emissão.

Para todos os sais analisados, os espectros de emissão mostram duas bandas de excitação, a primeira próxima a 365 nm e a segunda próxima a 400 nm. Ao serem excitados nos comprimentos de onda acima, os sais fornecem algumas bandas de emissão. Quando excitados a 365 nm, eles apresentam uma banda de emissão em aproximadamente 545 nm, enquanto a excitação a 400 nm produz duas bandas, a primeira com emissão próxima a 595 nm e a segunda em torno de 650 nm. A **Tabela 11** apresenta os valores das intensidades dos sais, bem como o valor percentual para λ_2 e λ_3 , já que ambos são devidos à excitação próxima a 400 nm.

Tabela 11. Valores dos λ de emissão e das respectivas intensidades, em unidades arbitrárias, para os sais de amônio e metais alcalinos no estado sólido.

Sal (s)	λ_1 (nm)	Intensidade	λ_2 (nm)	Intensidade	a	λ_3 (nm)	Intensidade	b
DNBA	544	21 899.2	593	40 927.6	(80%)	645	9 771.4	(20%)
DNBP	547	5 972.7	591	7 720.1	(72%)	644	2 994.0	(28%)
DNBB	541	2 101.4	596	4 956.0	(61%)	648	3 209.7	(39%)
DNBD	537	2 670.0	593	5 103.2	(66%)	642	2 601.1	(34%)
DNBT	545	20 922.6	595	15 705.2	(73%)	650	5 934.6	(27%)
DNBLi	545	11 779.4	593	10 206.4	(66%)	642	5 202.2	(34%)
DNBNa	551	17 358.9	594	9 594.3	(38%)	652	15 400.0	(62%)
DNBK	552	13 738.3	593	7 114.2	(43%)	650	9 483.4	(57%)
DNBRb	543	14 378.8	595	13 005.6	(78%)	647	3 698.6	(22%)

a. Valores (%) de λ_2 em relação à soma das intensidades de λ_2 e λ_3 .

b. Valores (%) de λ_3 em relação à soma das intensidades de λ_2 e λ_3 .

4.3. Proposta Mecanística para o Fenômeno Fotoquímico dos Sais derivados da N-(3,5-dinitrobenzoi)- α -fenilglicina

A ausência de deslocamentos químicos em $\delta \approx 6$ ppm, após a irradiação dos sais nos tem levado a excluir o mecanismo da formação do Complexo de Meisenheimer como responsável pelo fenômeno fotoquímico. Nós temos sugerido que a mudança de cor os sais e consequente aparecimento de bandas no espectro UV/Vis seja devido ao mecanismo de Transferência de Carga (**TC**). Há duas possibilidades para explicar a ocorrência da **TC**. A primeira poderia ocorrer de forma intermolecular, com formação de *excimer*, isto é, uma molécula serviria como espécie doadora e outra como espécie aceptora. A segunda possibilidade seria a **TC** intramolecular, neste caso A e D estariam na mesma molécula. Para solucionarmos esta questão, analisaremos alguns fatores observados na **TC** dos sais:

1) A mudança de coloração e, conseqüentemente a **TC** ocorre tanto em solução como no estado sólido, não é necessário nenhum solvente para que ela aconteça, contudo alguns solventes podem atrapalhar este fenômeno, como por exemplo, CHCl_3 e água. O fato deste fenômeno ocorrer no estado sólido é um indício de que a **TC** seja intramolecular.⁵⁸ Somando-se a isto, excluimos o solvatocromismo, pois resultado semelhante é obtido na presença e ausência do solvente;

2) As bandas de emissão obtidas dos sais no estado sólido são bem estruturadas, em geral é uma característica de **TC** intramolecular; espécies agregadas, *excimer*, em geral não exibem fluorescência;⁷

3) As bandas obtidas em DMSO, para todos os sais analisados, são bem parecidas com as obtidas em ACN, o que também é um indício de uma **TC** intramolecular;⁷

4) As **Tabelas 3 e 4** mostram a razão absorbâncias/concentração para os sais analisados. Esta razão pressupõe uma cinética de 1ª. ordem, logo, podemos rejeitar a formação *excimer*.⁷

Diante do exposto acima, propomos que os sais analisados, após excitação em $\lambda = 254$ nm, sofrem uma **TC** intramolecular, ou seja, tanto o aceptor como o doador pertencem à mesma molécula.

Uma vez proposto que a TC intramolecular seja responsável pelo fenômeno fotoquímico, é necessário identificarmos o doador e o aceptor de elétrons. Vários trabalhos têm demonstrado que o grupo dinitroarômático é um excelente aceptor de elétrons,⁵⁹ o que também foi comprovado através dos experimentos de solvatocromismo em DMF (**apêndice 7.1**) realizados com derivados de nitroarômáticos (3-nitrobenzoato de metila, 4-nitrobenzoato de metila e 3,5-dinitrobenzoato de metila), dos quais o dinitroderivado apresentou um melhor caráter aceptor.

Para o grupo doador de elétrons temos quatro possibilidades: 1) o nitrogênio do grupo amida, 2) o grupo fenil, 3) o grupo amônio (para os sais de amônio) e 4) o grupo carboxila. Para elucidarmos esta questão faremos algumas considerações:

1) O ácido, DNFG, ou o éster, DNBM, não apresentam mudança de coloração após serem irradiados. O que descarta a possibilidade do grupo fenil ou do nitrogênio do grupo amida serem os doadores de elétron, pois caso algum destes grupos fosse o responsável pela **TC**, tanto o DNFG como o DNBM também apresentariam este fenômeno. Como vimos ao decorrer do trabalho, é necessário que o composto seja um sal.

2) O grupo amônio também é eliminado como sendo o responsável pela **TC**, pois o mesmo fenômeno ocorre com os sais de metais alcalinos, além do mais o íon amônio

está carregado positivamente o que dificulta a possibilidade deste funcionar como espécie doadora;

3) Para os sais de metais alcalinos, conforme podemos observar na **Figura 31**, o tipo de cátion utilizado interfere na absorção do composto em solução de DMSO. Diferente do que ocorre com os sais de amônio, que apresentam constantes de dissociação do sal semelhantes, portanto, a resposta ao efeito fotoquímico foi a mesma (**Figura 10**). No entanto, no estado sólido os sais de amônio têm comportamento diferente, quanto maior a basicidade da amina utilizada para formação do sal de amônio maior será o efeito fotoquímico observado. Estes dados nos levam a crer que o grupo doador de elétrons responsável pela TC é o grupo carboxilato, o qual está diretamente ligado aos efeitos descritos acima.

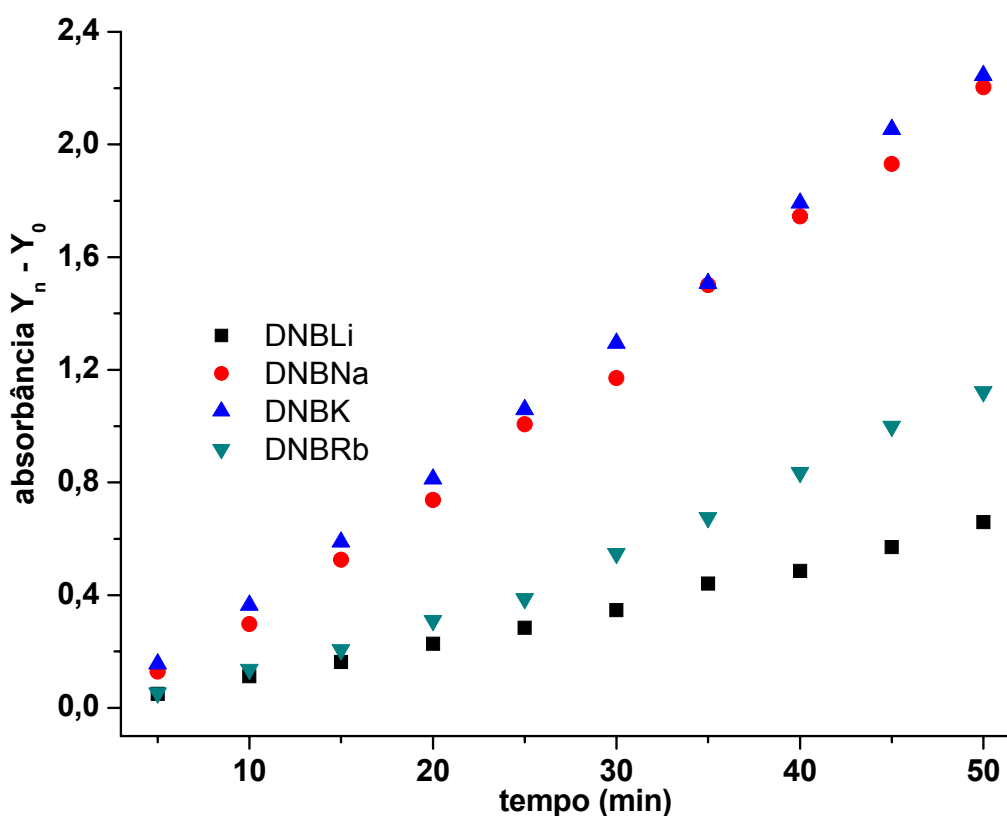


Figura 31. Gráfico da absorbância em $\lambda = 555$ nm em função do tempo de exposição para os sais de metais alcalinos [5×10^{-3} mol L $^{-1}$].

Em geral, a solubilidade dos sais de metais alcalinos em meio aquoso diminui de cima para baixo, na Tabela Periódica, com exceção do lítio foge a esta regra para alguns sais.⁶⁰ Em meio orgânico os sais de lítio costumam ser mais solúveis devido ao elevado caráter covalente da ligação. Portanto, como as medidas de irradiação fotoquímica dos sais alcalinos da DNFG foram efetuadas em DMSO, é de se esperar que esses sais solubilizem neste meio orgânico, porém a dissociação deve ser dificultada ou ocorre em pequena quantidade dependendo do contra-íon.

Com isto é de se esperar que o sal de lítio apresente uma **TC** menor que os demais sais da família, devido ao caráter covalente da ligação, em compensação os demais sais seguem a ordem esperada, com o DNBNa apresentando a maior **TC** seguido do DNBK e do DNBRb. A **Tabela 12** apresenta os coeficientes angulares para os sais dos metais alcalinos.

Tabela 12. Valores de coeficiente angular das retas obtidas a partir do estudo cinético (**Figura 30**), a 25°C.

Sal	Coeficiente angular
DNBLi	0.0133
DNBNa	0.0469
DNBK	0.0287
DNBRb	0.0243

A **Figura 32** apresenta os valores de condutividade do DNBNa em DMSO após diferentes excitações, podemos observar que a medida que o sal é irradiado, aumenta a condutividade da solução até chegar a um máximo. Esse resultado sugere que após ser irradiado, o sal apresenta as cargas iônicas mais livres, de tal maneira que influencia a condutividade da espécie como um todo. Um estudo mais detalhado estará sendo realizado para entender o efeito do cátion de metais alcalinos dos sais derivados da N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina na condutividade dessas soluções.

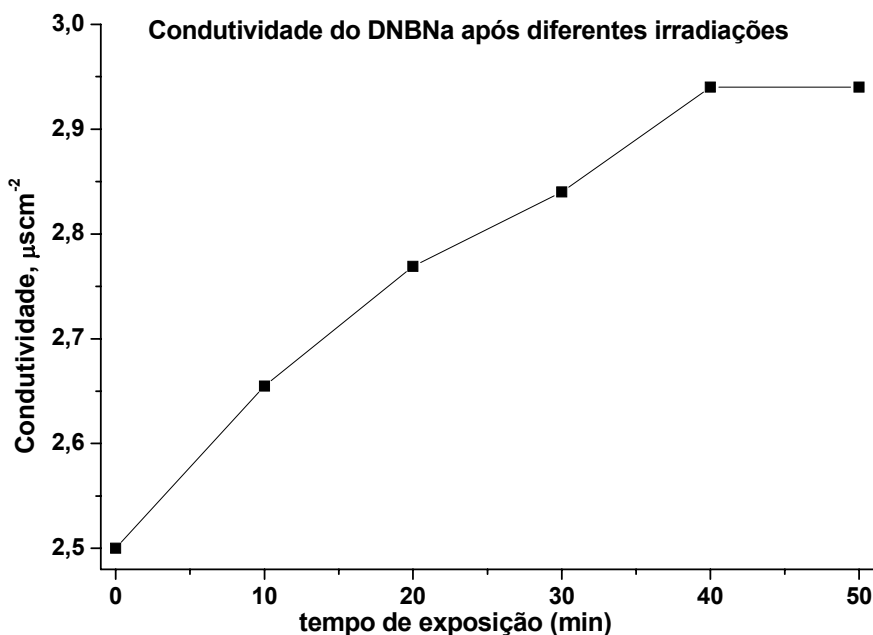


Figura 32. Condutividade da solução de DNBNa [$5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$] em DMSO, após várias irradiações com lâmpada UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

4) Dentre as bandas já relatadas na região do visível ($\lambda = 405, 555 \text{ e } 650 \text{ nm}$), podemos associar a banda de 555 nm à energia de absorção relativa à formação do CTC ($R\text{-CO}_2^{\cdot}/(\text{NO}_2)\text{Ar}^{\cdot}$). Guerrero et al. relatam que a transferência de carga opticamente induzida do grupo carboxilato ($R\text{-CO}_2^-/R\text{-CO}_2^{\cdot}$) para um ligante ($L = \text{fenantrolina}$) em complexos de Re está relacionada com uma banda de absorção com $\lambda = 560 \text{ nm}$.⁶¹

5) O espectro de IV do DNBT não-irradiado e irradiado, em pastilha de KBr, por 15, 30 e 60 minutos é descrito na **Figura 33**. Antes da irradiação não é observada nenhuma banda significativa entre $3.000 \text{ e } 2.000 \text{ cm}^{-1}$. Entretanto, após a irradiação aparecem bandas significativas nesta região, as quais estão relacionadas com a formação do sal de amônio (2.678 cm^{-1}) após o processo de TC.⁶² Com exceção da banda localizada em 2.335 cm^{-1} , que também aparece no espectro de IV do DNBNa (**Figura 34a**). Uma análise detalhada do espectro de IV do DNBNa (**Figura 34b**) mostra que ao mesmo tempo que surge a banda em 2.335 cm^{-1} ocorre a diminuição das bandas de absorção da carbonila referentes ao íon carboxilato, em $1.595 \text{ e } 1.390 \text{ cm}^{-1}$. Segundo os dados da literatura bandas de absorção na região de 2300 são características para ligações $\text{C}\equiv\text{X}$, carbonatos e CO_2 . Como não foi observada banda em 667 cm^{-1} (também característica para o CO_2),

acreditamos que o surgimento da banda em 2.335 cm^{-1} esteja relacionada à formação do radical $\text{R-CO}_2\cdot$, relativa à formação do CTC ($\text{R-CO}_2\cdot/\text{R-NO}_2\cdot$).⁶³

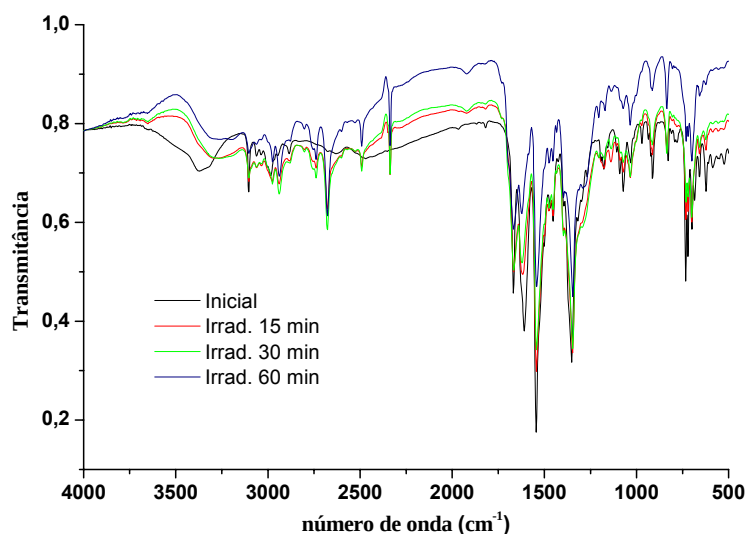


Figura 33. Espectros de IV de DNBT em pastilha de KBr. Amostra não irradiada e irradiada por intervalos de 15, 30 e 60 min.

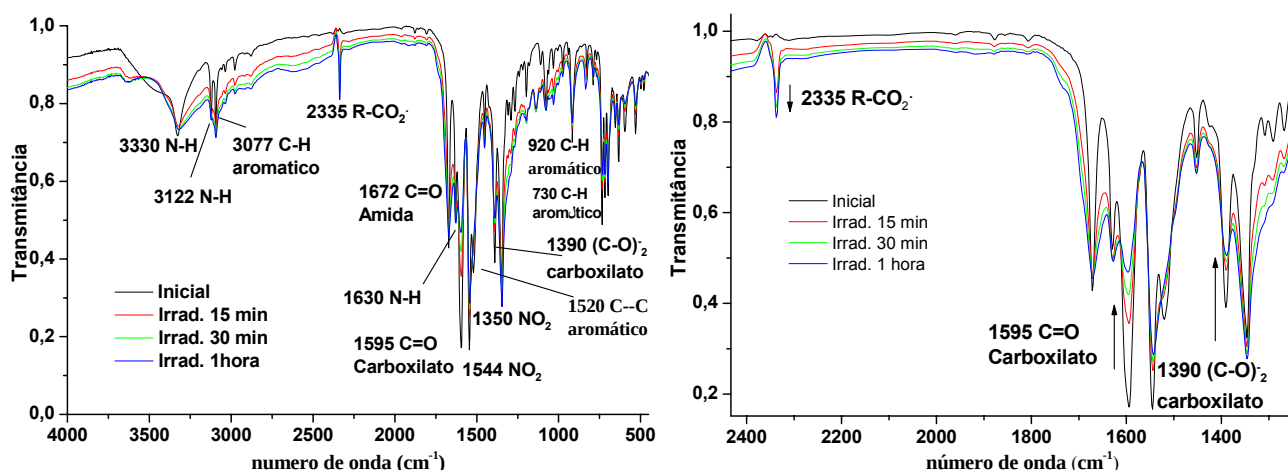


Figura 34. Espectro de I.V. de DNBNA em pastilha de KBr. Amostra não irradiada e irradiada em intervalos de 15, 30 e 60 min.

Pelo exposto acima, propomos que a **TC** dos sais de DNFG é intramolecular, esta ocorre pela interação do íon carboxilato, espécie doadora, com o grupo dinitroaromático, espécie aceptora. Os sais não devem formar complexo *excimer*, bem como o grupo carboxila é a espécie doadora e o grupo dinitroaromático a espécie aceptora, precisamos definir por qual mecanismo a **TC** ocorre. Para isto iremos fazer algumas considerações:

1) Para todos os sais obtidos temos três bandas de absorção (a primeira próxima a 405 nm, a segunda próxima a 555 nm e a terceira próxima a 650 nm);

2) Podemos rejeitar o argumento que as bandas de emissão ou absorção são produzidas por impurezas presentes nos sais estudados pelos seguintes motivos: I) Os espectros de emissão dos sais irradiados são semelhantes aos espectros de absorção; II) A mesma observação espectral é obtida independente dos espectros produzidos com a amostra recém preparada ou não.⁷

3) Para o estado sólido, os sais analisados fornecem três bandas de fluorescência, a primeira em 545 nm provinda da excitação em 365 nm, a segunda e terceira, em 595 e 650 nm, provindas da excitação da molécula em aproximadamente 400 nm. Desta forma, podemos dividir estas bandas em dois grupos:

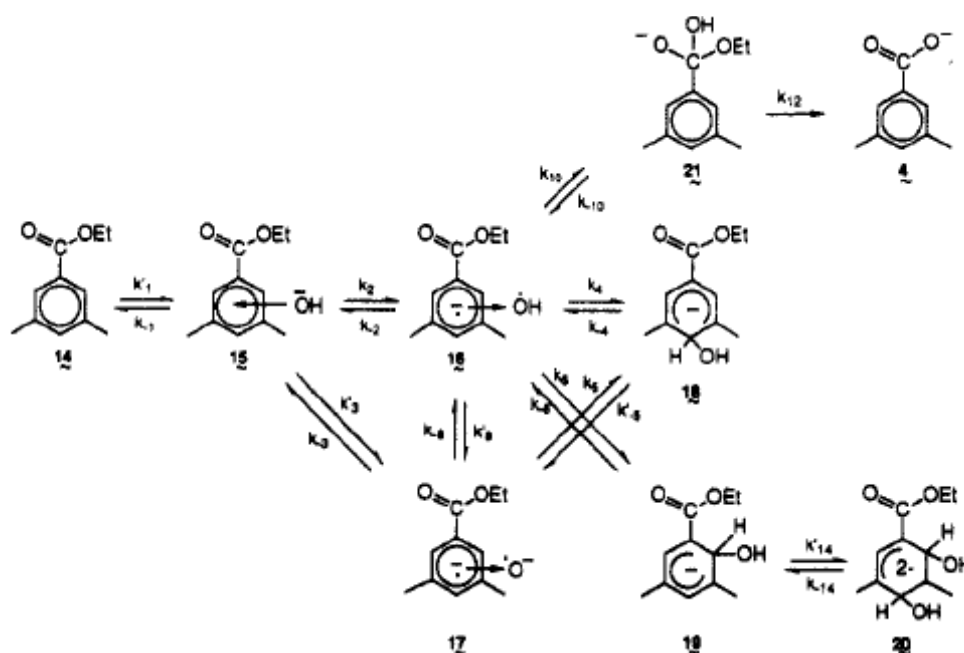


Figura 35. Mecanismo de formação do Complexo de Meisenheimer

A **Figura 35** mostra o mecanismo de formação do Complexo de Meisenheimer através do ataque do íon hidroxila ao anel aromático do 3,5-dinitrobenzoato de etila (estrutura 14). Bunton et. al. demonstraram que para formação do Complexo de

Meisenheimer (estruturas 16 e 17) há formação do complexo- π (estrutura 15) e do Complexo de Transferência de Carga (estrutura 16) estas estruturas estão em equilíbrio.

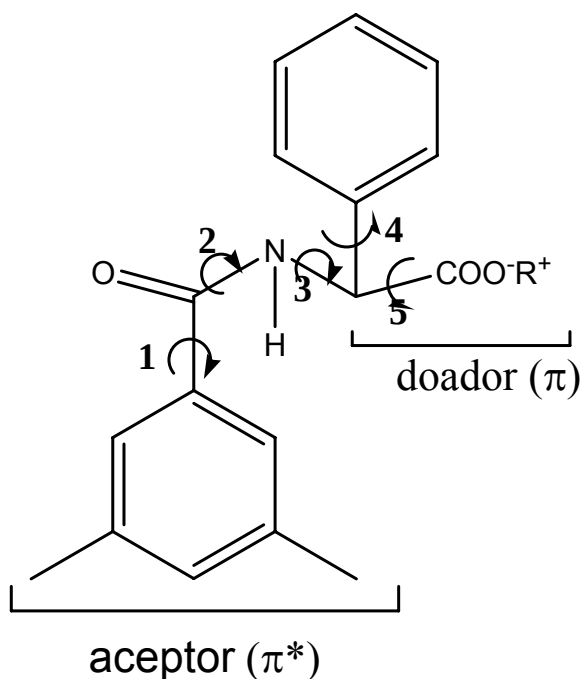
A primeira banda de emissão (ou absorção) está relacionada à aproximação do grupo doador e aceptor, distância suficiente para ocorrer interação eletrostática entre a nuvem do doador e os orbitais do aceptor, ainda sem que ocorra a **TC**. Bunton et al.^{59c} têm demonstrado que este tipo de complexo pode ser denominado como complexo- π .

As outras duas bandas estão relacionadas à **TCIT** do grupo amida. Há duas importantes consequências para formação do estado **TCIT**. A primeira segue que na fotoexcitação, o estado $S_1(\text{EL})$ relaxa para o estado $S_1(\text{TCIT})$ em solventes altamente polares e a emissão ocorre através de duas bandas.^{34,39,64} Desta forma, o estado $S_1(\text{TCIT})$ é preferencialmente estabilizado em solventes polares via reorganização do solvente, chamado de solvatação dipolar, o qual é revelado por um grande deslocamento Stokes da emissão para solventes mais polares.^{41a} Além do mais, é necessária uma interação com ambientes mais polares para que ocorra a emissão **TC**. Heldt et al.⁶⁵ têm mostrado que emissões F_2 de benzanilida em ciclo-hexano a 298K consiste de dois picos de fluorescência, o primeiro correspondendo a 78%, enquanto o segundo corresponde a 22%. O que é inteiramente coerente com os resultados obtidos para os nossos experimentos: espectro de absorção dos sais de amônio em DMSO (**Tabela 6**), espectro de absorção dos sais de metais alcalinos em DMSO (**Tabela 9**) e espectro de emissão no estado sólido para os sais de amônio e sais de metais alcalinos (**Tabela 12**). Em geral, obtivemos a intensidade da banda de fluorescência para a segunda emissão, 595 nm, correspondendo a aproximadamente 80%, enquanto para a terceira, 650 nm, um valor aproximado de 20%. Desta forma, assim como eles concluíram que estas emissões são relativas ao estado **TCIT** para anilidas, nós acreditamos que essas bandas de absorção e emissão dos sais estudados também ocorram por **TCIT**.

4) Além disso, amidas podem ser usadas como ponte (espaçador) entre a espécie doadora (D) e a espécie aceptor (A), este espaço é empregado para aumentar a ligação entre as espécies A e D, bem como fornecer uma estrutura mais rígida a molécula, desta forma o espaço entre A e D é propício para realizar uma grande **TC**.⁶⁶ Os sais produzidos apresentam uma ponte entre A e D, o grupo $-\text{CH}(\text{Ph})-$ destrói a conjugação entre elas.⁶⁷

5) A explicação para termos absorção e emissão apenas em solventes polares, enquanto que nos solventes apolares temos a ausência de algumas dessas bandas, está relacionado ao número de átomos de carbonos na ponte para formar o estado **TCIT**. Quando $n = 0$ (número de carbonos que servem como espaçador) o estado **TCIT** é bastante favorável.⁶⁸ Quando temos longas cadeias é possível que ocorra apenas formas de sanduíche planas. Para compostos que apresentam $n=1$, como é o caso aqui estudado, a **TC** intramolecular é favorecida apenas em solventes polares devido a mudança induzida do estado eletrônico durante o tempo de meia vida do estado excitado. O espaço com esta unidade metilênica prevê um plano paralelo de configuração, o qual é geometricamente requerido para formação da **TC** intramolecular.⁶⁹

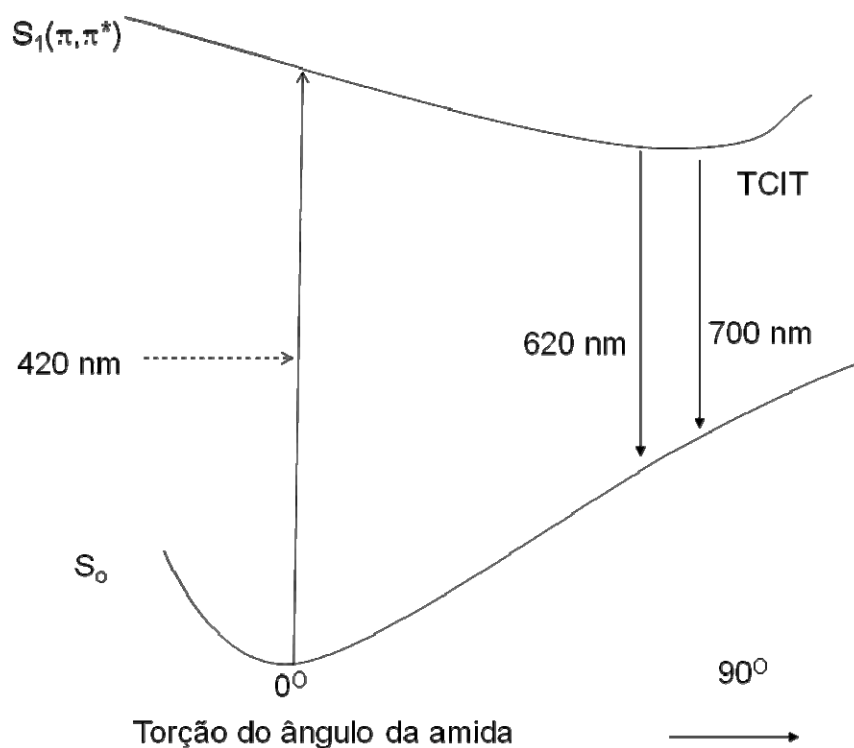
6) Há então, cinco ligações nos sais estudados que podem mudar a conformação no estado excitado para formar o estado **TCIT** (**Esquema 13**): a primeira através da ligação Ar-CO, a segunda pela ligação N-CO, a terceira pela ligação N-CH, a quarta por Ar-CH e a quinta por CH-COO⁻. Dessas possíveis torções, somente a ligação N-CO pode levar a estados excitados **TCIT**, enquanto as outras torções de ligações (Ar-CO; Ar-CH, N-CH e CH-COO⁻) não favorecem emissões F_2 .⁴⁴ Geralmente, a estabilização de estruturas **TCIT** pode ser interpretada em termos de separação de cargas.



Esquema 13. Possíveis torções de ligações para os sais.

7) Desta forma, o mecanismo poderá ser apresentado como no **Esquema 14**, onde as bandas de absorção em ~ 405 nm e emissão em ~ 440 nm (relativa à primeira excitação, $\lambda = 377$ nm), são transições característica π, π^* , em que a molécula ao ser excitada passa do estado fundamental, S_0 , para o primeiro estado excitado, S_1 , de tal forma que a absorção terá uma transição: $S_0 \rightarrow S_1(\pi, \pi^*)$; ao retornar ao estado fundamental a molécula faz uma transição cuja emissão é representada por $S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$. A segunda e terceira bandas de absorção ou emissão estão relacionadas ao estado **TCIT**, com uma torção de 90° da ligação amida. No espectro de absorção podemos observar bandas de absorção em ~ 555 e ~ 650 nm, enquanto que a emissão (após excitação em $\lambda = 420$ nm) ocorre em comprimentos de onda de ~ 620 e 700 nm.

Ao excitar o **CTC** em 420 nm, a molécula adquire energia suficiente para saltar do nível fundamental para o nível S_2 , cuja transição pode ser descrita por $S_0 \rightarrow S_2(\pi, \pi^*)$, a molécula sofre uma rotação de 90° , o que leva ao estado **TCIT**, neste estado sofre o decaimento de $S_2(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$, levando às duas transições, a primeira próxima a 620 nm e a segunda próxima a 700 nm.⁴⁴



Esquema 14. Diagrama das transições dos sais de amônio e de metais alcalinos estudados.

Desta forma, a proposta de mecanismo para a mudança de cor dos sais de DNFG analisados é feita através de um mecanismo **TCIT**.

4.4. Influência do Solvente na Formação do Estado TCIT

Realizamos espectros do sal DNBT na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes solventes polares próticos (metanol, etanol, etileno glicol, 1-propanol, 2-propanol, isobutanol, 2-pentanol, água, ácido acético) e apróticos (DMSO, ACN, acetona, CHCl_3 , acetofenona). Não foi obtida nenhuma resposta espectral para os seguintes solventes: ácido acético, acetofenona ou clorofórmio; no primeiro caso devido à protonação do íon carboxilato, e nos dois outros casos devido à baixa polaridade do solvente.

Dimroth e Reichardt⁷⁰ elaboraram uma escala empírica uniparamétrica de polaridade de solventes que recebeu a denominação de $E_T(30)$, energia de transição (kcal mol^{-1}), a qual pode ser calculada de acordo com a **Equação 4**:

$$E_T(30)(\text{kcal mol}^{-1}) = hc \bar{\nu}_{\max} N_A = 28591/\lambda_{\max} \quad (\text{Equação 4})$$

em que $E_T(30)$ é a energia de transição molar em um determinado solvente, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, $\bar{\nu}_{\max}$ é o número de onda máximo, N_A é o número de Avogadro e $\lambda_{\max}$ é o máximo no comprimento de onda de absorção do composto analisado.

A **Figura 36** mostra o gráfico da $E_T(30)$ versus os diferentes solventes utilizados. O DMSO apresenta a menor energia de transição para o sal utilizado, enquanto a acetofenona e o isobutanol apresentam as maiores energias. Comparando a $E_T(30)$ para os três solventes apróticos, temos que: $\text{DMSO} < \text{ACN} < \text{acetona}$. Para os solventes próticos: $1\text{-propanol} < \text{metanol} < \text{etileno glicol} < \text{H}_2\text{O} < 2\text{-propanol} < \text{etanol} < 2\text{-pentanol} < \text{isobutanol}$.

A **Tabela 13** apresenta as absorbâncias para os intermediários relativos às bandas de absorção localizadas próximo a 550 nm, banda normal para concentração de DNBT de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, após irradiação em $\lambda = 254 \text{ nm}$, e o valor da absorbância dividido pela concentração do sal. Entre os solventes apróticos o DMSO apresenta a maior relação absorbância/concentração (71,96), enquanto a acetona o menor valor (11,01). Para os solventes próticos, o etileno glicol apresenta a maior razão absorbância/concentração

(79,76), enquanto o metanol apresenta a menor razão (2,85). A polaridade, assim como a presença de hidrogênio prótico, interfere na formação da banda normal (550 nm).

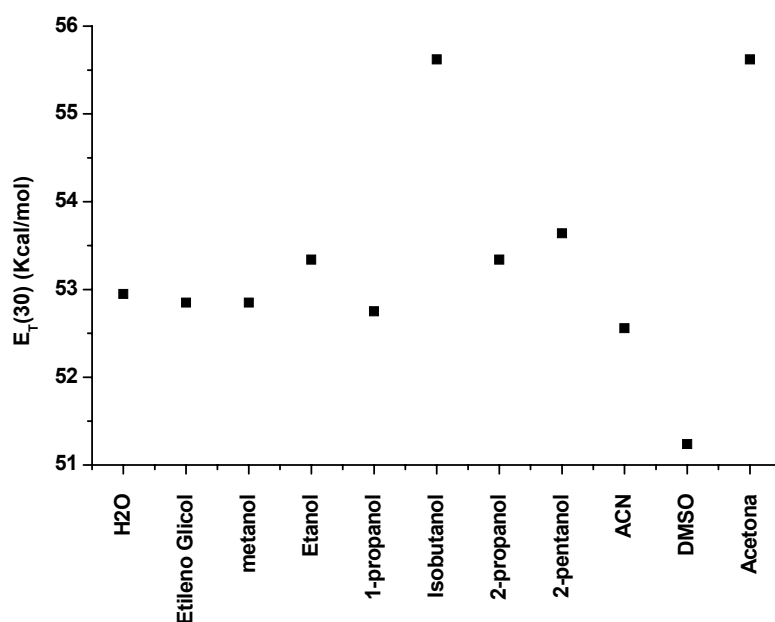


Figura 36. Gráfico de $E_T(30)$ versus solventes utilizados.

Tabela 13. Absorbância e razão entre absorbância/concentração os diversos solventes utilizados após 20 minutos de irradiação do sal DNBT [$5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$] em $\lambda = 254 \text{ nm}$.

	Solvente	Absorbância após 20 minutos de	A/[DNBT]
Aprótico	DMSO	0,37598	71,96
	ACN	0,31168	62,33
	Acetona	0,05505	11,01
Prótico	Metanol	0,01427	2,85
	Etanol	0,04587	9,17
	1-propanol	0,0303	6,06
	2-propanol	0,07513	15,03
	Isobutanol	0,07197	14,39
	Etileno Glicol	0,39881	79,76
	H ₂ O	0,07283	14,57
	2-pentanol	0,03727	7,45

O DMSO apresenta a melhor relação de intensidade entre a banda de absorção anormal (I_a) e a banda de absorção normal (I_n), enquanto para os outros solventes há uma

redução considerável da banda anormal (**Figura 37**). Para os solventes H₂O, 2-propanol e 2-pentanol a banda anormal é suprimida. A formação do **TCIT** é influenciada pela polaridade, presença de prótons e viscosidade.^{7,41,42c,43b}

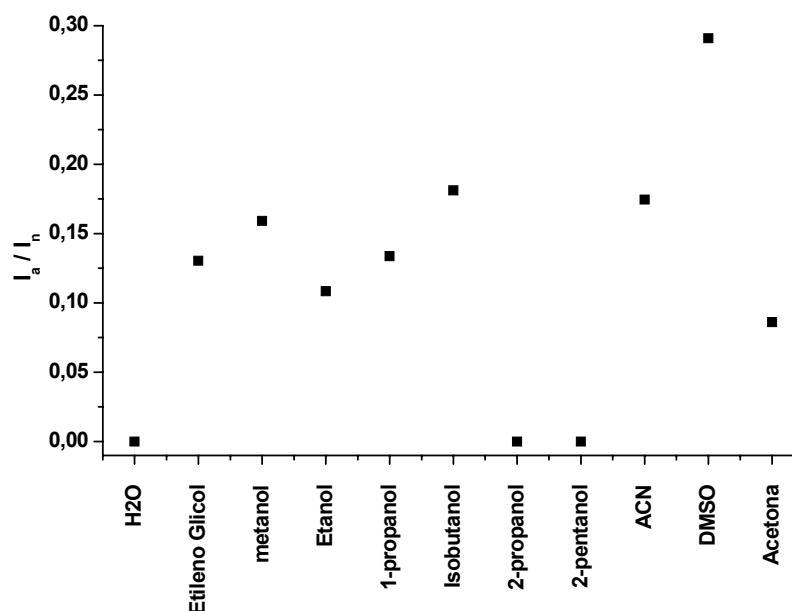


Figura 37. Relação I_a/I_n versus solventes utilizados.

Experimentos de espectroscopia de absorção molecular do sal DNBT em DMSO com acréscimo de glicerina são apresentados nas **Figuras 38 a 40**. Foram realizados espectros com quantidades de 0, 20, 40 60, 80 e 97,5% de glicerina. Não foi possível o experimento com 100% de glicerina devido à insolubilidade do DNBT em glicerina pura. A **Figura 36** apresenta os valores da absorbância do DNBT em uma concentração de 5×10^{-3} mol L⁻¹ para as diferentes misturas em relação ao tempo. Para a solução formada apenas por DMSO, temos o menor valor de absorbância por tempo, à medida que o meio torna-se mais viscoso, devido ao acréscimo de glicerina, esta relação aumenta chegando a um valor máximo para 60% de glicerina, após este valor a absorbância diminui.

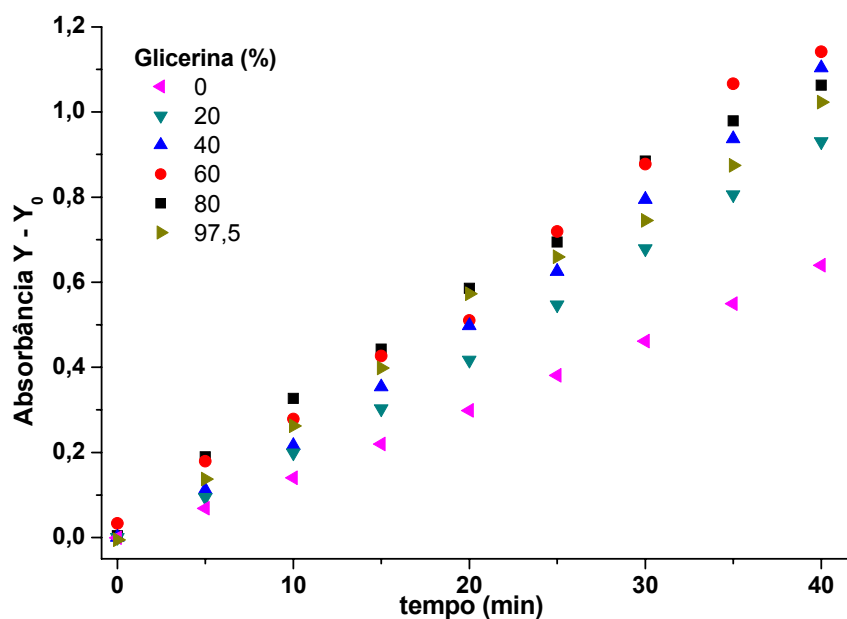


Figura 38. Absorbâncias de DNBt, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em várias proporções de DMSO e glicerina.

A **Figura 39** apresenta um gráfico do valor de $E_T(30)$ versus a percentagem de glicerina, bem como os valores do comprimento de onda para a banda de absorção normal. Podemos observar que para as soluções com 0, 20 e 40% de glicerina, o valor de $E_T(30)$ é o menor possível – e consequentemente o valor de λ_{abs} maior. Isto significa que a **TC** nestes casos ocorre mais facilmente que para as outras misturas (60, 80 e 97,5% de glicerina). Entretanto, a banda de absorção anormal diminui com o aumento da viscosidade (**Figura 40**). A intensidade da banda anormal (I_a) dividido pela intensidade da banda normal (I_n) diminui com o aumento da viscosidade, desta forma a formação do **TCIT** torna-se mais difícil. Resultado semelhante foi obtido em outros sistemas com a utilização de glicerol como solvente.^{7,41,42c,43b}

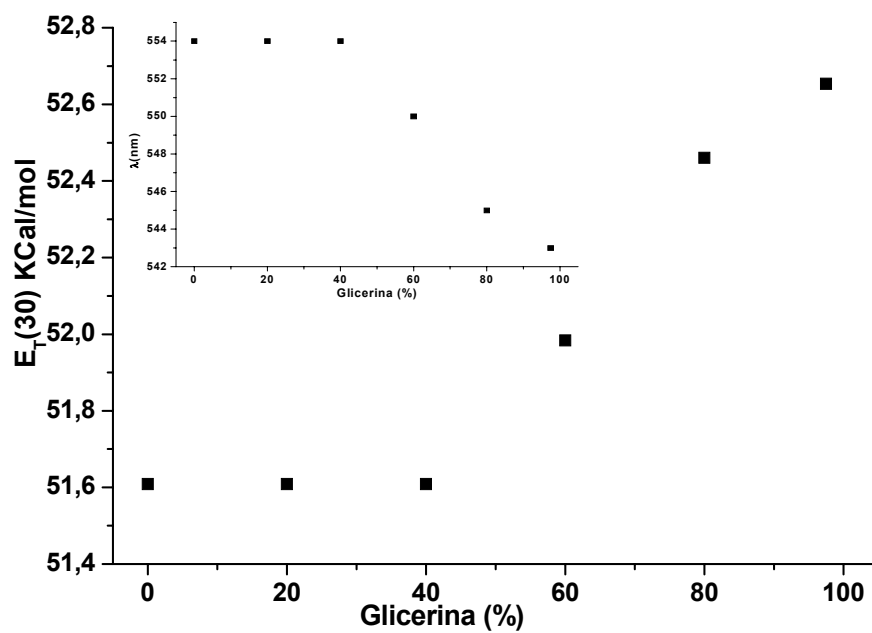


Figura 39. Gráfico de $E_T(30)$ versus misturas de DMSO e glicerina.

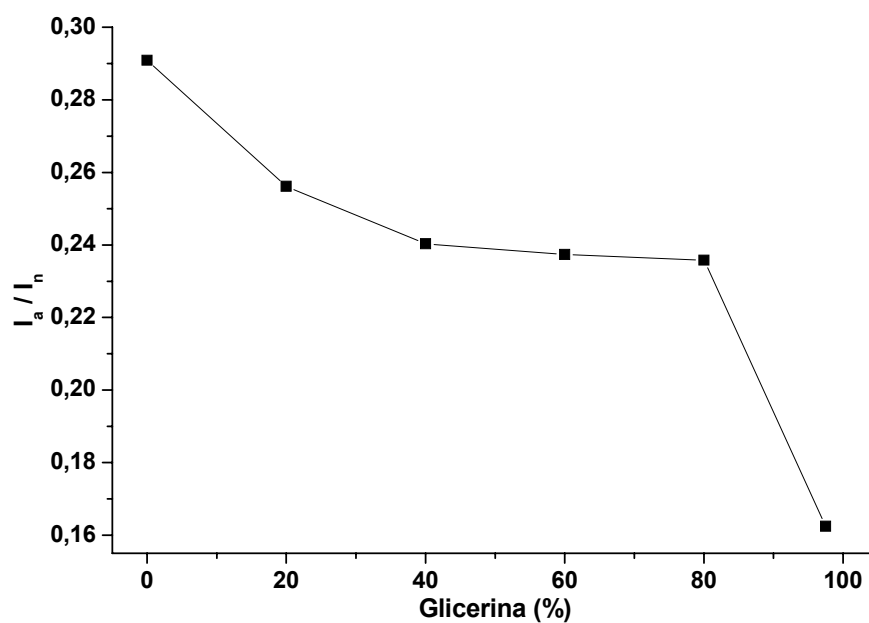


Figura 40. Relação I_a/I_n versus mistura de DMSO e glicerina.

4.5. Fixação dos Sais em Matriz Polimérica

O'Connell et al. reportaram que a fluorescência de benzanilida só é observada no estado sólido ou em uma matriz de EPA (etil éter:isopentano:etanol=5:5:2 v/v).⁷¹ Alguns testes foram realizados na tentativa de encapsular os sais estudados em uma matriz polimérica com o intuito de utilizar estes sais como sensores para radiação Ultravioleta.

A primeira matriz polimérica utilizada foi de polifosfato de alumínio,⁷² esta matriz foi produzida de duas maneiras:

✓ O primeiro método foi composto de 04 (quatro) passos:

I) Pesou-se 1 g de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o qual foi dissolvido em 10 mL de H_2O , produzindo uma concentração de $0,82 \text{ mol L}^{-1}$;

II) Misturou-se com 12 mL de solução de polifosfato (NaPO_3) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$;

III) Misturou-se 08 mL de uma solução 1 mol L^{-1} de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;

IV) A esta mistura 50 mg do sal produzido.

✓ O segundo método utilizado foi sem a presença do metassilicato:

I) Misturou-se com 12 mL de solução de polifosfato (NaPO_3) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$;

II) Juntou-se 50 mg do sal produzido.

III) Misturou-se 08 mL de uma solução 1 mol L^{-1} de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;

Todos os sais se dissolveram muito bem na matriz polimérica. Entretanto, como o polímero é feito a partir de uma solução aquosa, os sais não mudaram de cor, como já era de se esperar pelos resultados obtidos com o estudo dos sais em solução aquosa.

Em uma segunda tentativa foi escolhida uma matriz polimérica que não utilizasse água no seu preparo. Após alguns estudos, foi escolhido o PVA, o qual pode ser preparado em

DMSO, um solvente polar que responde muito bem aos testes de **TC** para estes sais. O PVA foi preparado como descrito na literatura,⁷³ para o seu preparo utilizou-se como precursores o PVA, o glutaraldeído e $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$. Novamente conseguimos encapsular os sais desejados e desta vez a quantidade de água era mínima, já que utilizamos o ácido inorgânico na forma concentrada (**Figura 41**). Mas novamente obtivemos o mesmo resultado, ou seja, os sais encapsulados na matriz polimérica não apresentaram nenhuma mudança de coloração após irradiação ultravioleta. Provavelmente porque o ácido inorgânico utilizado regenerava o ácido orgânico (DNFG), eliminando o sal orgânico fotoquimicamente ativo. Um PVA alternativo foi preparado, no qual não se utilizava o ácido inorgânico, foi obtido um material gelatinoso, que respondia positivamente a radiação ultravioleta, entretanto este material não foi bem aceito, pois desejávamos uma matriz de base sólida. A partir desse resultado, procuramos uma matriz que fosse ausente de água ou ácido, a matriz polimérica também não poderia conter base, pois a mesma provocava o aparecimento do **CM**, o que também não era interessante.



Figura 41. Sal de DNBT encapsulado na matriz polimérica de PVA

Devido às imposições descritas acima, resolvemos utilizar um polímero de silicone desenvolvido por Anjos,⁷⁴ o qual não utiliza solvente aquoso ou qualquer tipo de ácido ou base. O polímero foi preparado conforme descrito na literatura,⁷⁴ onde conseguimos encapsular os sais, entretanto estes sais não ficaram dissolvidos no polímero, eles simplesmente ficaram dispersos. Diferentemente das outras matrizes poliméricas, o material obtido mostrou-se ativo à radiação ultravioleta (**Figura 42**).

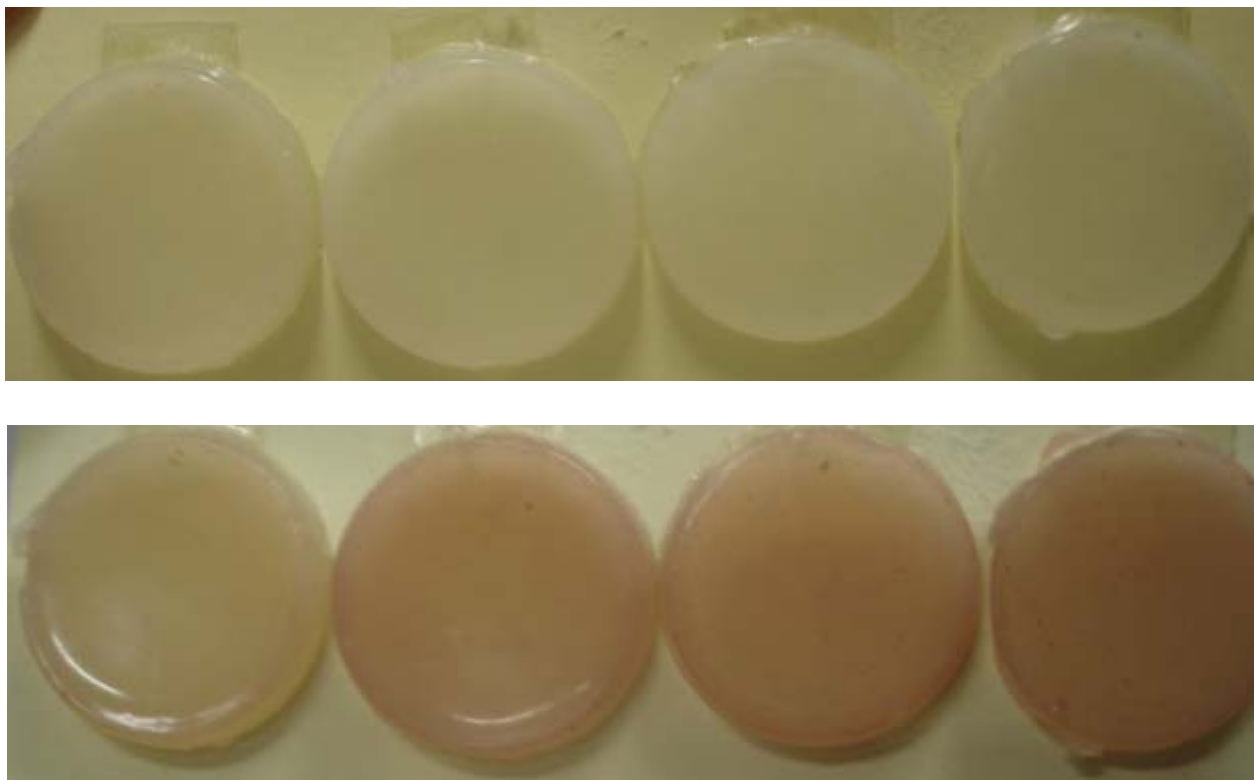


Figura 42. Sais encapsulados em Borracha de silicone não irradiado e irradiado por 30 minutos.

4.6. Caracterização morfológica (Microscopia eletrônica de varredura - MEV)

Inicialmente, foram realizadas fraturas das borrachas de silicone a temperatura ambiente. Foram utilizados suportes de cobre e cola de carbono para fixação das amostras sobre eles.

As metalizações (*sputtering*) foram realizadas sob vácuo, em atmosfera inerte de argônio, a 45 mA de corrente, 10^{-5} torr de pressão por um tempo de 70 s. Nestas condições é realizada a deposição de uma fina camada de ouro (20 nm) sobre as superfícies das amostras. O equipamento utilizado foi o da Bal-Tec modelo SCD 050 *Sputter Coater*, no Laboratório de Microscopia, do Departamento de Física da UFPE.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas utilizando-se um equipamento da JEOL JSM-5900 *Noran Instrument*, do Laboratório de Microscopia, do Departamento de Física da UFPE. Para aquisição das imagens da maioria das amostras, os seguintes parâmetros foram utilizados: distância de trabalho de 12 mm, *spot size* (abertura do feixe de elétrons) de 37 a 40 nm e tensão de 6kV.

Na **Figura 43** estão apresentadas micrografias das superfícies das borrachas de silicone na ausência dos sais de amônio e de metais alcalinos, nestas imagens podemos perceber que o silicone apresenta estruturas na escala de $100\mu\text{m}$, que o silicone apresenta uma superfície bem irregular.

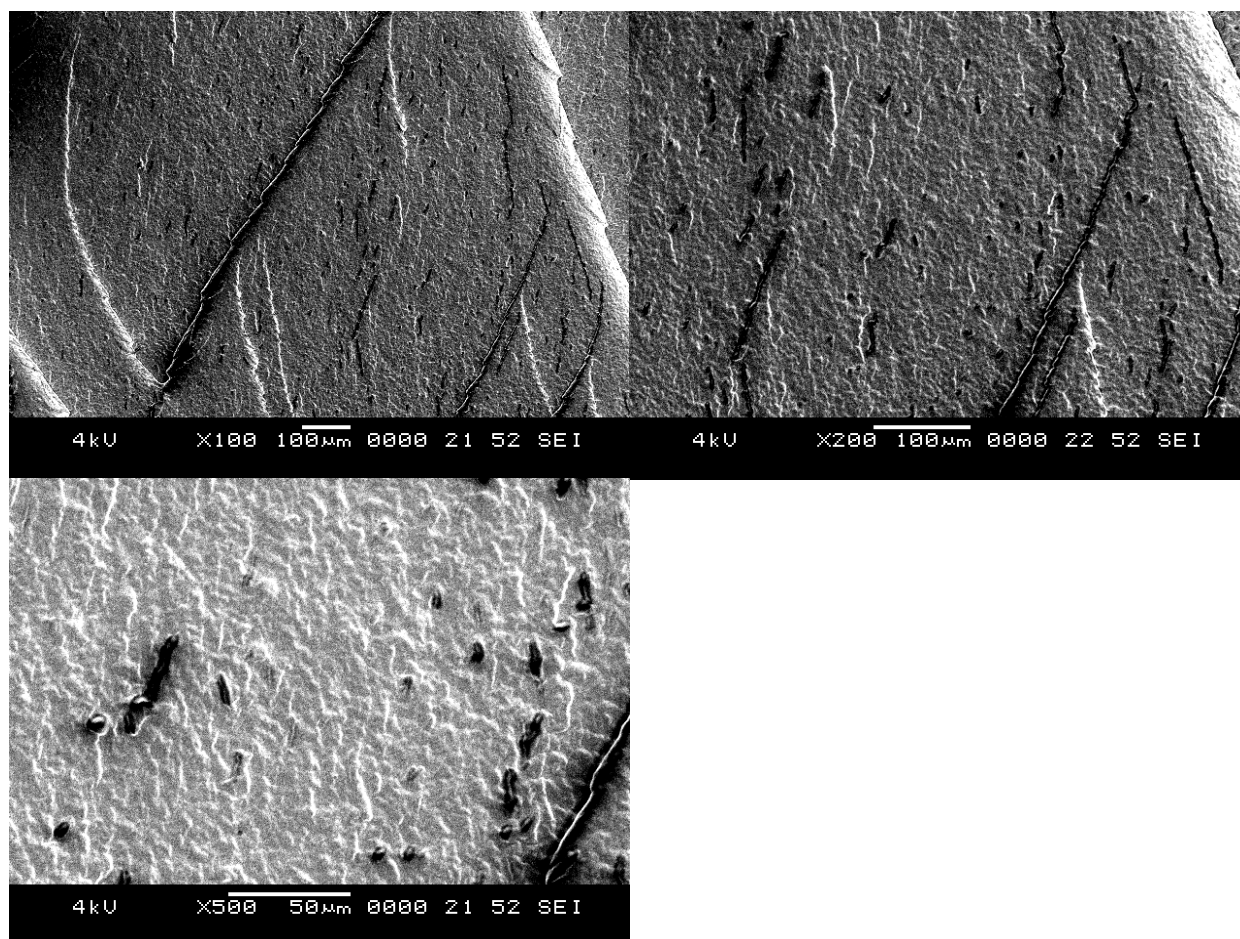


Figura 43. Microscopia de Varredura Eletrônica para a borracha de silicone

As **Figuras 44** (100x), **45** (200x) e **46** (500x) apresentam as micrografias da borracha de silicone na presença de **DNBA**, **DNBP**, **DNBB**, **DNBD** e **DNBT**. Podemos perceber que as micrografias apresentam diferenças morfológicas nas superfícies do silicone após a introdução destes sais de amônio.

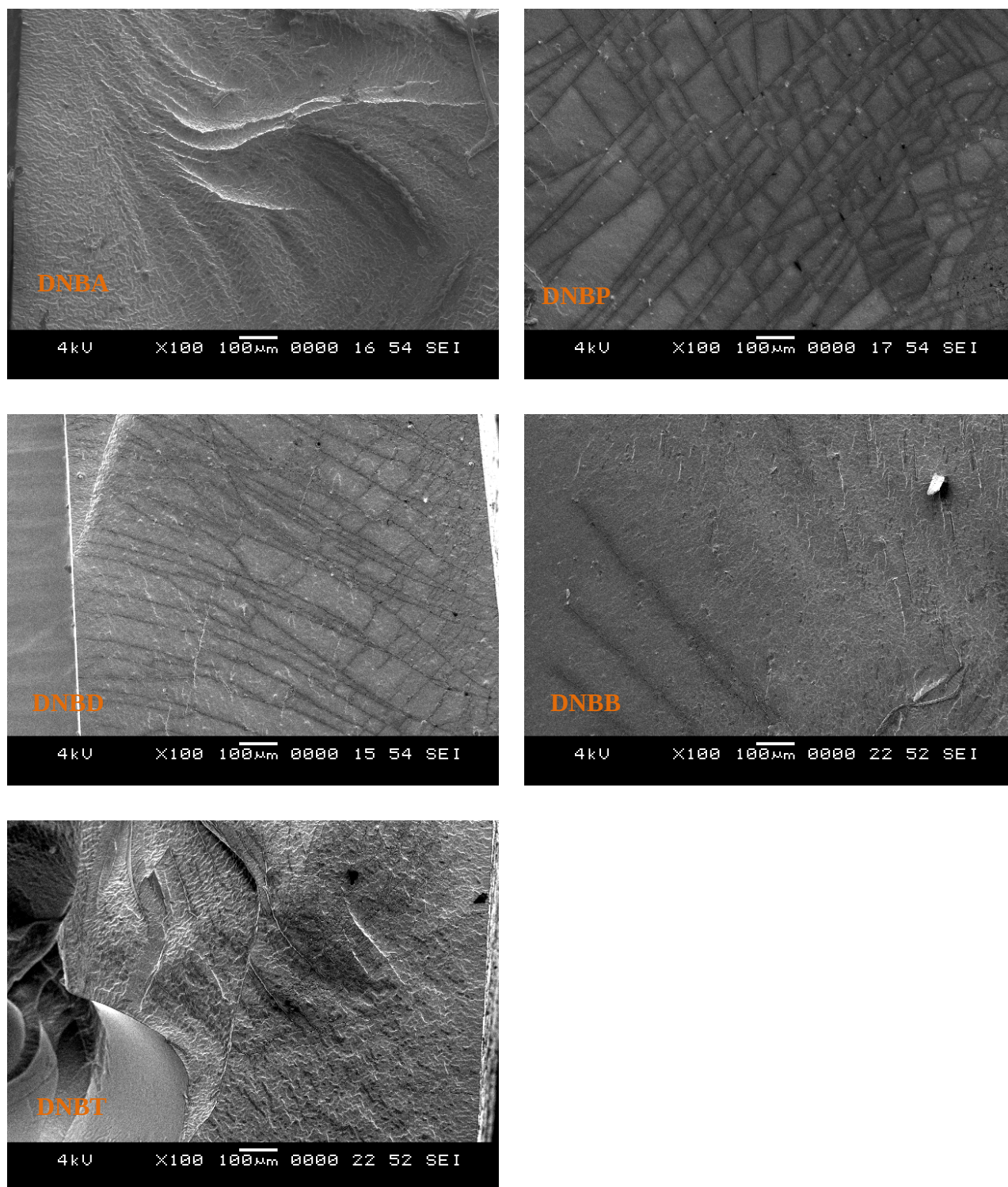


Figura 44. Microscopia de Varredura Eletrônica (100x) dos da borracha de silicone na presença de **DNBA**, **DNBP**, **DNBB**, **DNBD** e **DNBT** respectivamente.

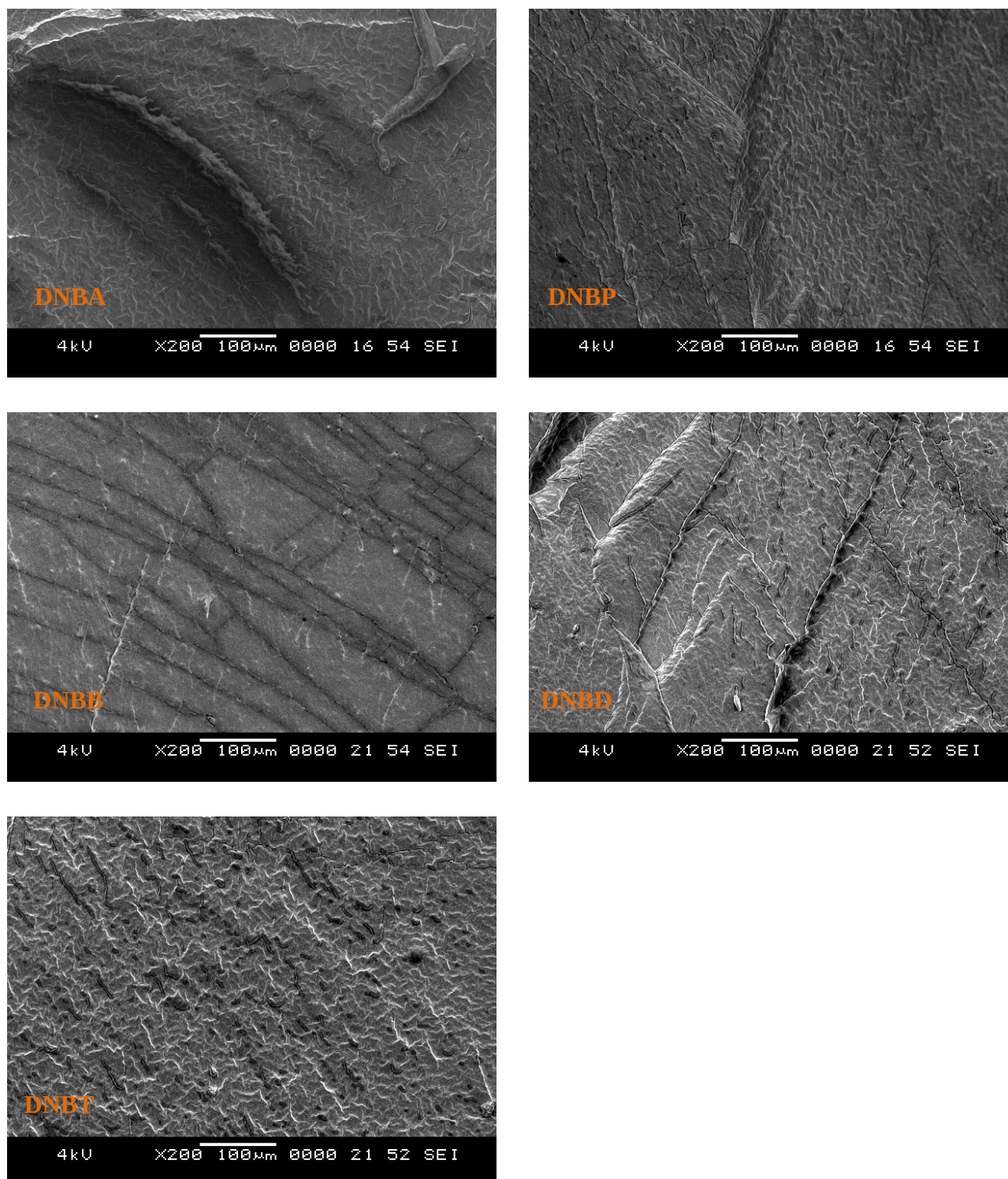


Figura 45. Microscopia de Varredura Eletrônica (200x) dos da borracha de silicone na presença de **DNBA**, **DNBP**, **DNBB**, **DNBD** e **DNBT** respectivamente.

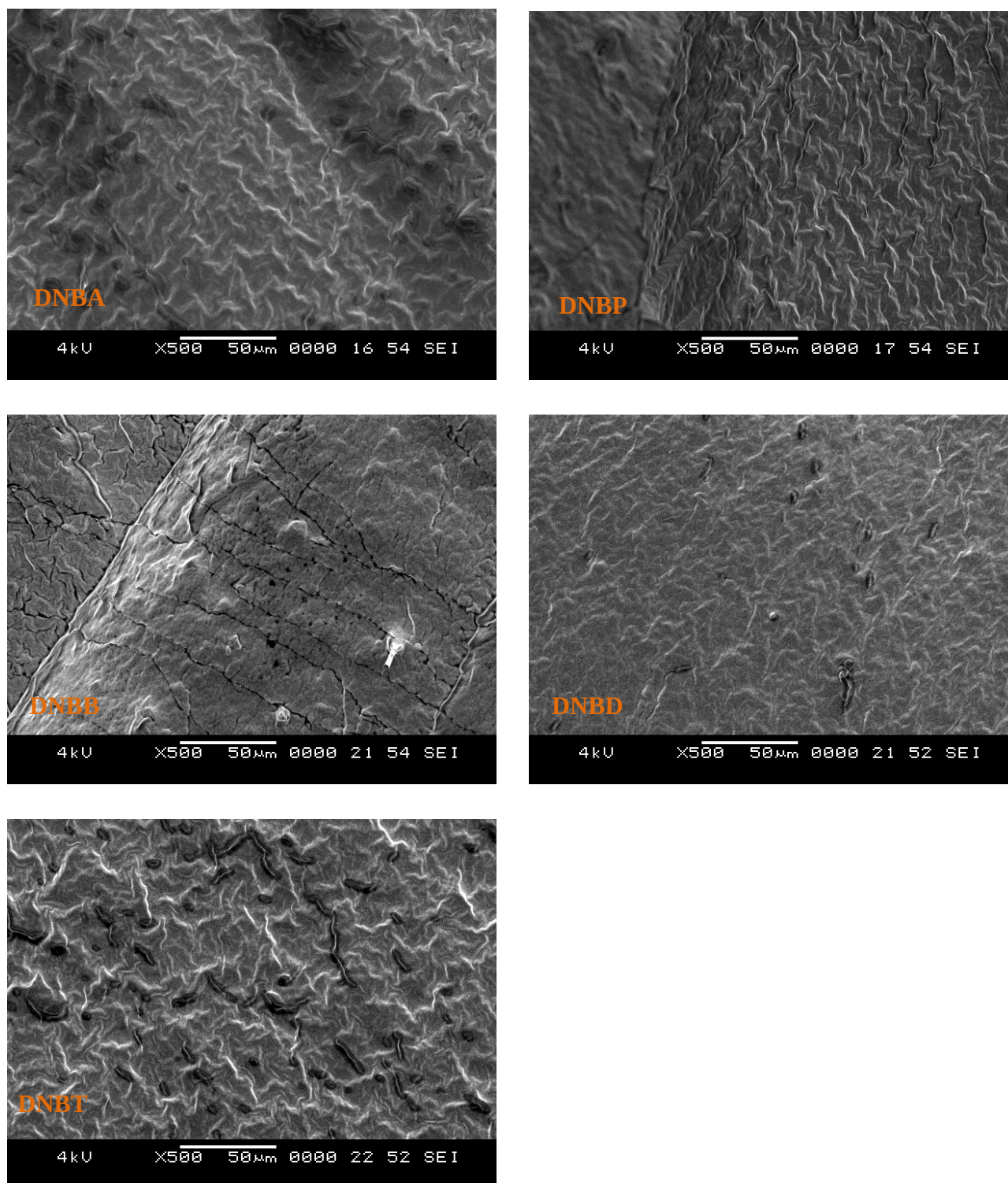


Figura 46. Microscopia de Varredura Eletrônica (500x) dos da borracha de silicone na presença de **DNBA**, **DNBP**, **DNBB**, **DNBD** e **DNBT** respectivamente.

A **Figura 47** (na presença de DNBLi) e **48** (na presença de DNBRb) apresentam as micrografias da borracha de silicone (100x), (200x) e (500x). As superfícies com a presença do DNBLi é bastante diferente da superfície com o DNBRb.

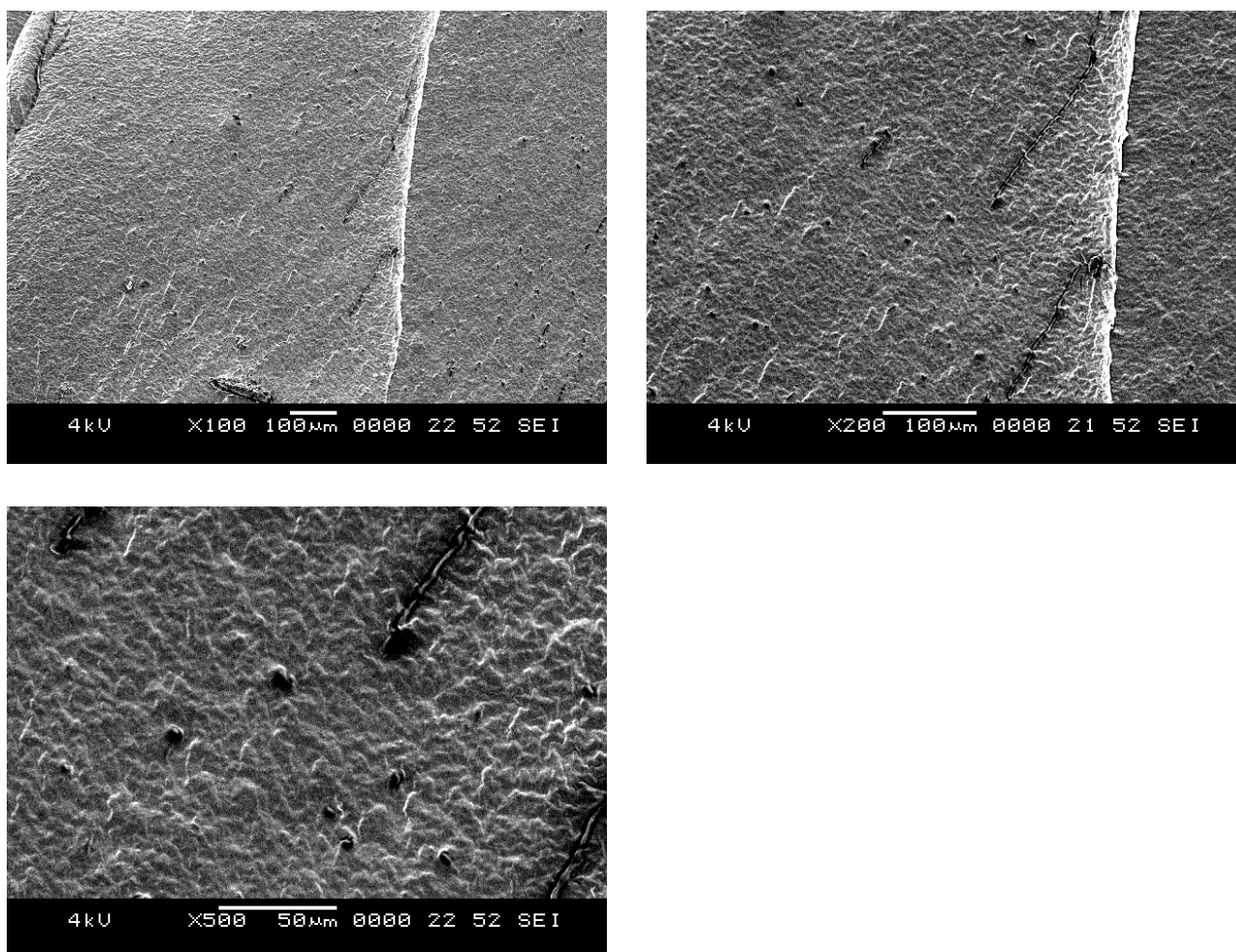


Figura 47. Microscopia de Varredura Eletrônica da borracha de silicone na presença de DNBLi, (100x), (200x) e (500x).

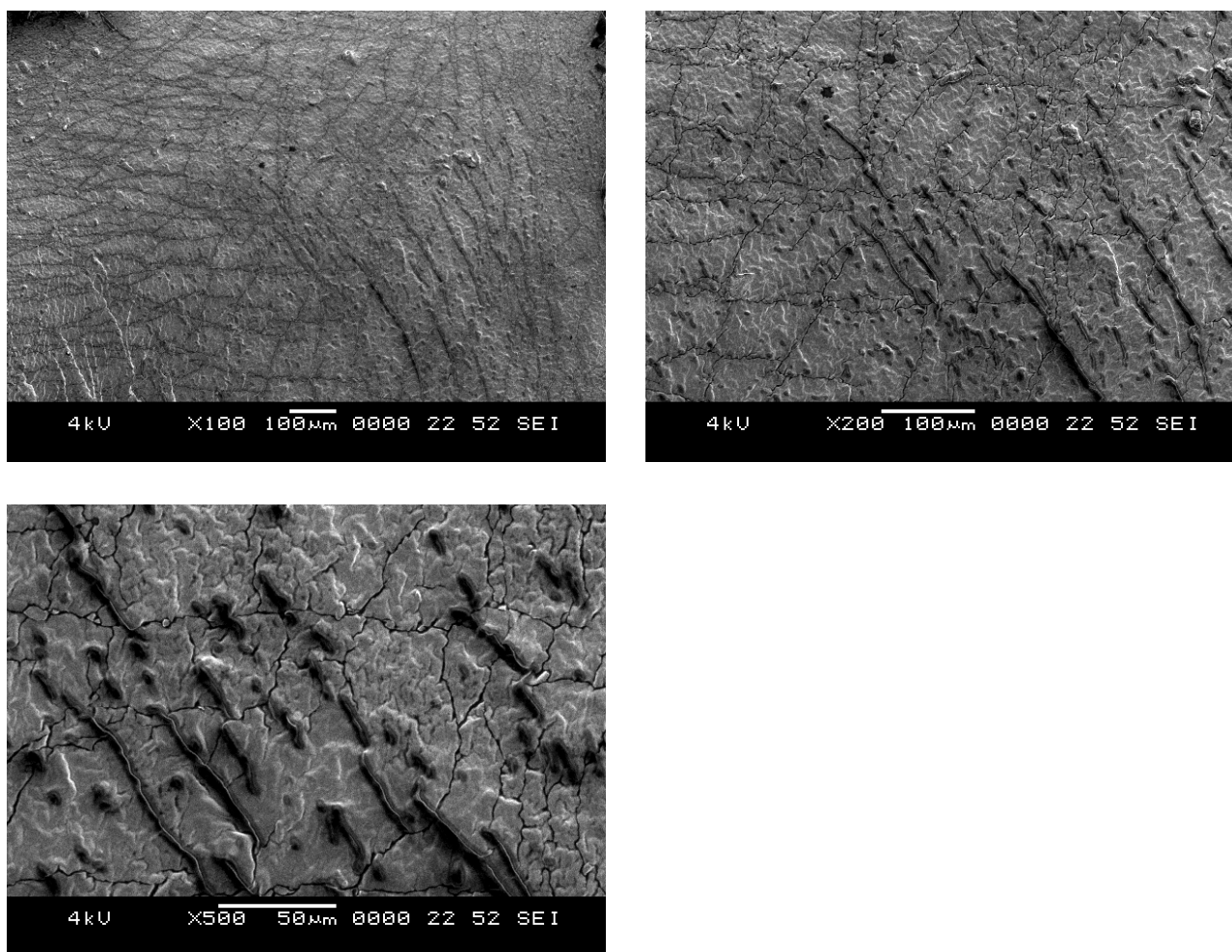


Figura 48. Microscopia de Varredura Eletrônica da borracha de silicone na presença de DNBRb, (100x), (200x) e (500x).

A **Figura 49** mostra a borracha de silicone acoplada ao DNBT e depois irradiada, comparando com as micrografias da amostra não irradiada as superfícies são praticamente iguais. O mesmo pode ser dito com a amostra de DNBRb irradiada (**Figura 50**).

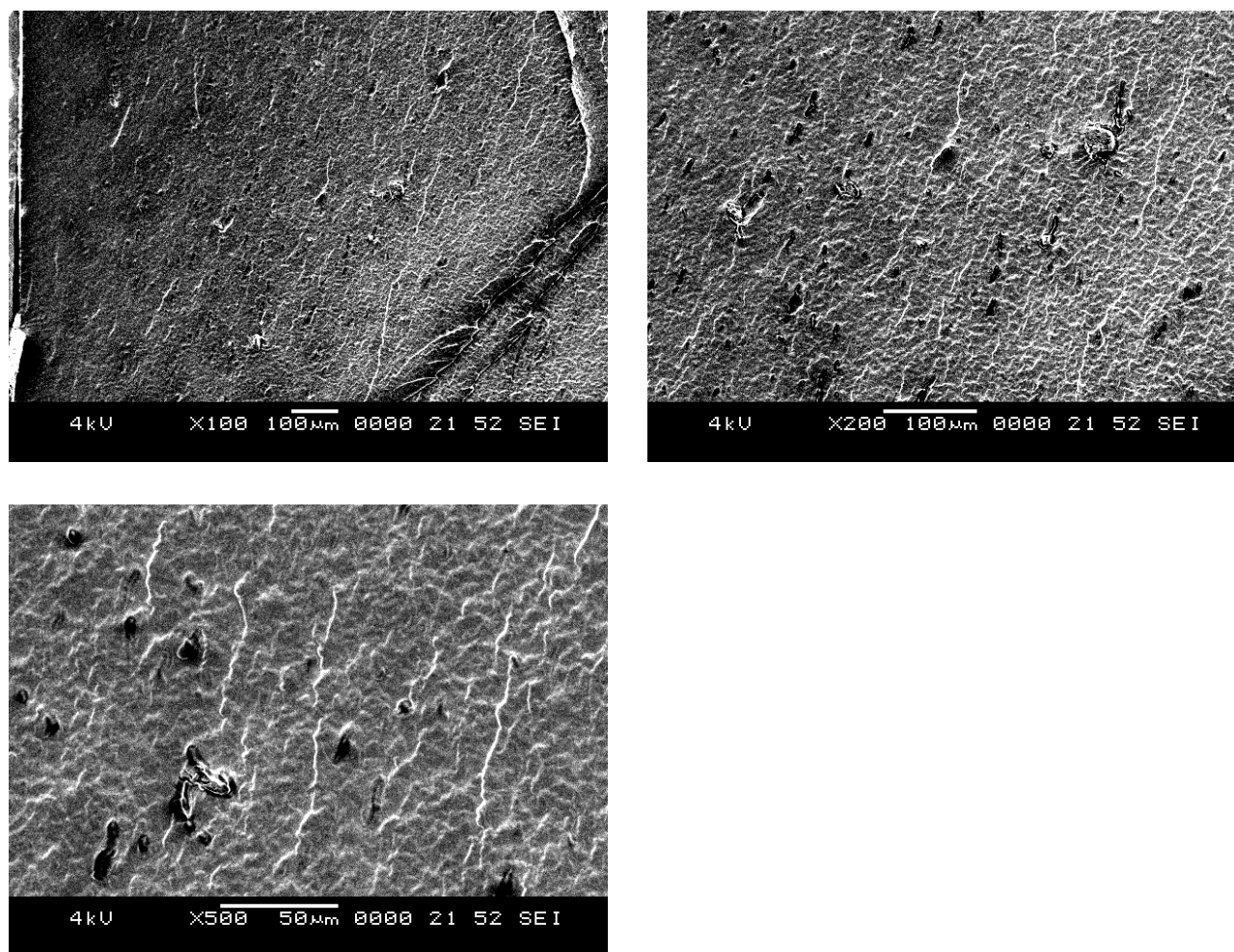


Figura 49. Microscopia de Varredura Eletrônica da borracha de silicone na presença de DNBT irradiada, (100x), (200x) e (500x).

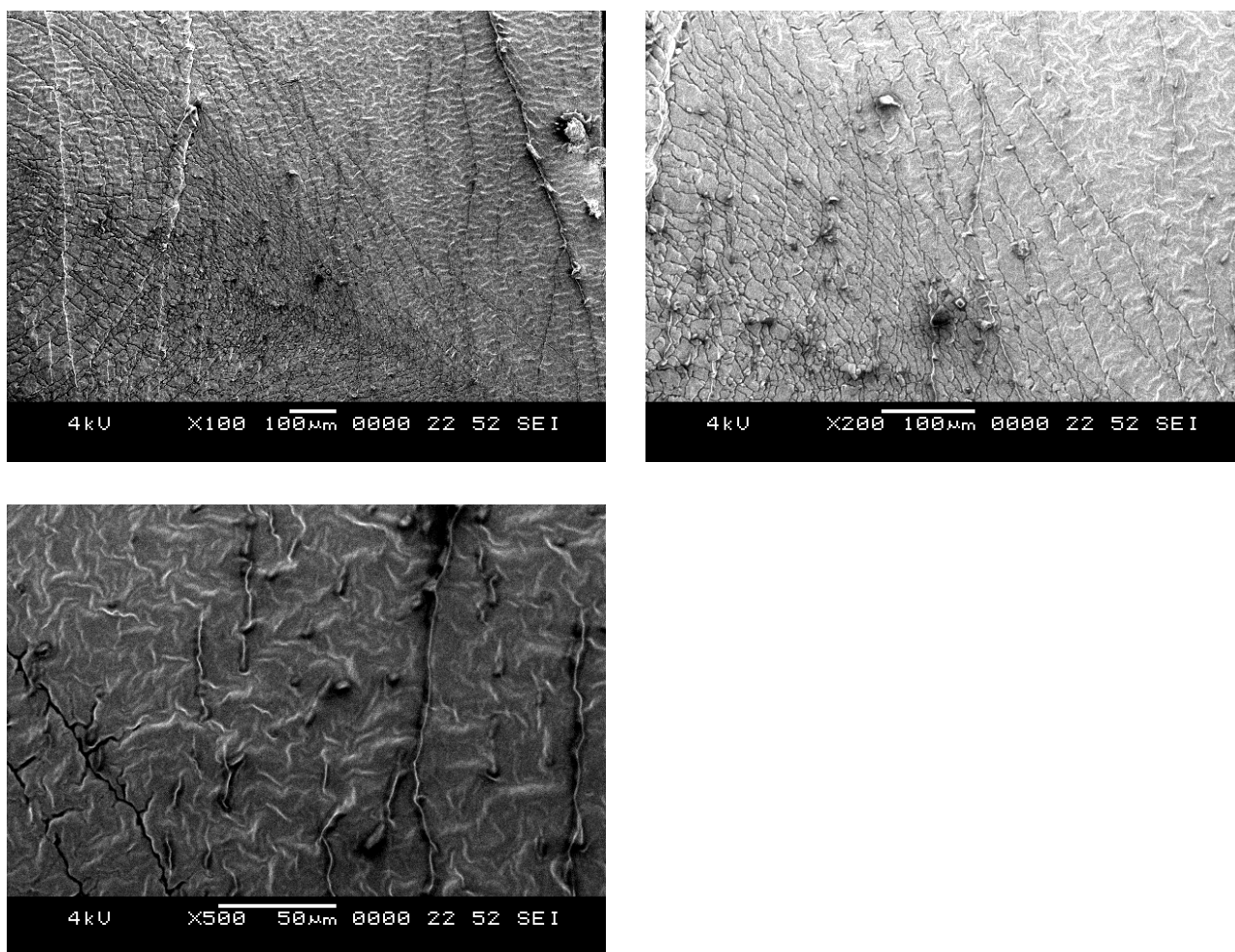


Figura 50. Microscopia de Varredura Eletrônica da borracha de silicone na presença de DNBT irradiada, (100x), (200x) e (500x).

4.7. Estudo Computacional

Foi realizado o estudo computacional do íon DNFG com o método AM1, em que, inicialmente obteve-se a sua estrutura no estado fundamental. Esta estrutura está ilustrada na **Figura 51** juntamente com a numeração dos átomos. Esta numeração é utilizada na apresentação dos valores das distâncias interatômicas, ângulos e ângulos diédricos na **Tabela 14**.

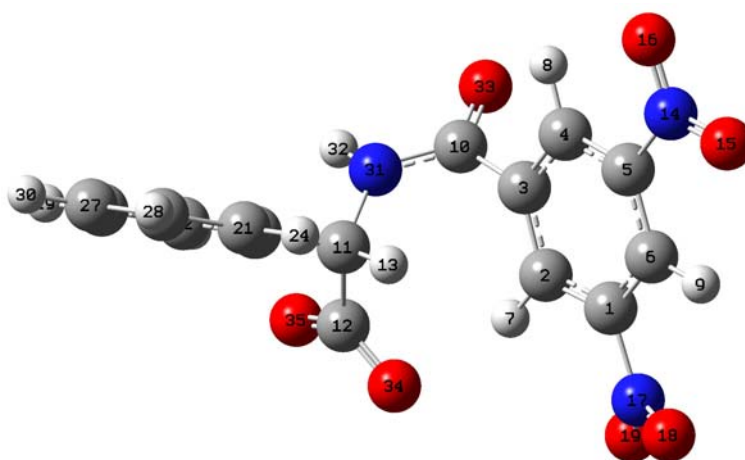


Figura 51. Estrutura do íon DNFG obtida com o método AM1. Notação de cores: C = esfera cinza; H = esfera branca; O = esfera vermelha e N = esfera azul.

Tabela 14. Valores das distâncias interatômicas (Å), ângulos de ligação (°) e ângulos diédricos (°) para o íon DNFG na conformação torcida obtida com o método AM1.

Átomos	Distância (Å)	Átomos	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo Diédrico (°)
1-2	1,40	2-1-6	119,3	6-1-2-3	6,8
1-6	1,42	2-1-17	120,4	6-1-2-7	-168,7
1-17	1,47	6-1-17	119,8	17-1-2-3	179,1
2-3	1,40	1-2-3	118,1	2-1-6-5	-26,6
2-7	1,10	1-2-7	121,1	2-1-6-9	163,9
3-4	1,40	3-2-7	120,6	17-1-6-5	160,9
3-1	1,49	2-3-4	121,2	2-1-17-18	-175,2
4-5	1,40	2-3-10	117,6	2-1-17-19	7,9
4-8	1,10	4-3-10	119,6	6-1-17-18	-2,9
5-6	1,42	3-4-5	118,2	1-2-3-4	14,2
5-14	1,47	3-4-8	120,7	1-2-3-10	-151,6
6-9	1,10	5-4-8	120,9	7-2-3-4	-170,1
10-31	1,38	4-5-6	119,2	2-3-4-5	-14,5
10-33	1,25	4-5-14	120,3	2-3-4-8	169,2
11-12	1,57	6-5-14	119,8	10-3-4-5	151,0
11-13	1,13	1-6-5	116,7	2-3-10-31	97,7
11-2	1,51	1-6-9	121,1	2-3-10-33	-81,9
11-31	1,46	5-6-9	121,1	4-3-10-31	-68,3
12-34	1,25	3-10-31	114,4	3-4-5-6	-6,2
12-35	1,28	3-10-33	124,6	3-4-5-14	-177,6
14-15	1,20	31-10-33	120,9	8-4-5-6	170,0
14-16	1,21	12-11-13	106,1	4-5-6-1	26,3
17-18	1,20	12-11-20	109,3	4-5-6-9	-164,2
17-19	1,20	12-11-31	115,1	14-5-6-1	-162,1
20-21	1,40	13-11-20	108,6	4-5-14-15	-178,9
20-22	1,40	13-11-31	106,7	4-5-14-16	-1,0
21-23	1,39	20-11-31	110,5	6-5-14-15	9,6
21-24	1,10	11-12-34	119,6	3-10-31-11	0,2
22-25	1,39	11-12-35	116,6	3-10-31-32	-164,6
22-26	1,11	34-12-35	123,7	33-10-31-11	179,9
23-27	1,39	5-14-15	119,6	13-11-12-34	-173,5
23-28	1,10	5-14-16	119,2	13-11-12-35	6,3
25-27	1,40	15-14-16	121,1	20-11-12-34	69,4
25-29	1,10	1-17-18	119,4	12-11-20-21	125,6
27-3	1,10	1-17-19	119,2	12-11-20-22	-54,1
31-32	0,99	18-17-19	121,2	13-11-20-21	10,1
		11-20-21	120,0	12-11-31-10	-49,5
		11-20-22	120,2	12-11-31-32	115,3
		21-20-22	119,6	13-11-31-10	67,9
		20-21-23	120,1	11-20-21-23	-179,9
		20-21-24	119,9	11-20-21-24	-0,5
		23-21-24	119,9	22-20-21-23	-0,2
		20-22-25	120,0	11-20-22-25	-179,8
		20-22-26	118,8	11-20-22-26	2,5
		25-22-26	121,1	21-20-22-25	0,4
		21-23-27	120,1	20-21-23-27	-0,2
		21-23-28	119,8	20-21-23-28	179,6
		27-23-28	120,0	24-21-23-27	-179,6
		22-25-27	120,2	20-22-25-27	-0,1
		22-25-29	119,7	20-22-25-29	-179,6
		27-25-29	120,0	26-22-25-27	177,3
		23-27-25	119,8	21-23-27-25	0,5
		23-27-30	120,0	21-23-27-30	-179,9
		25-27-30	120,0	28-23-27-25	-179,3
		10-31-11	123,7	22-25-27-23	-0,3
		10-31-32	117,3	22-25-27-30	-179,8
		11-31-32	117,2	29-25-27-23	179,1

Foi realizada uma varredura do ângulo diédrico formado pelos átomos O(33)-C(10)-N(31)-C(11), isto é, da ligação C-N do grupo amida, ilustrada na **Figura 52**.

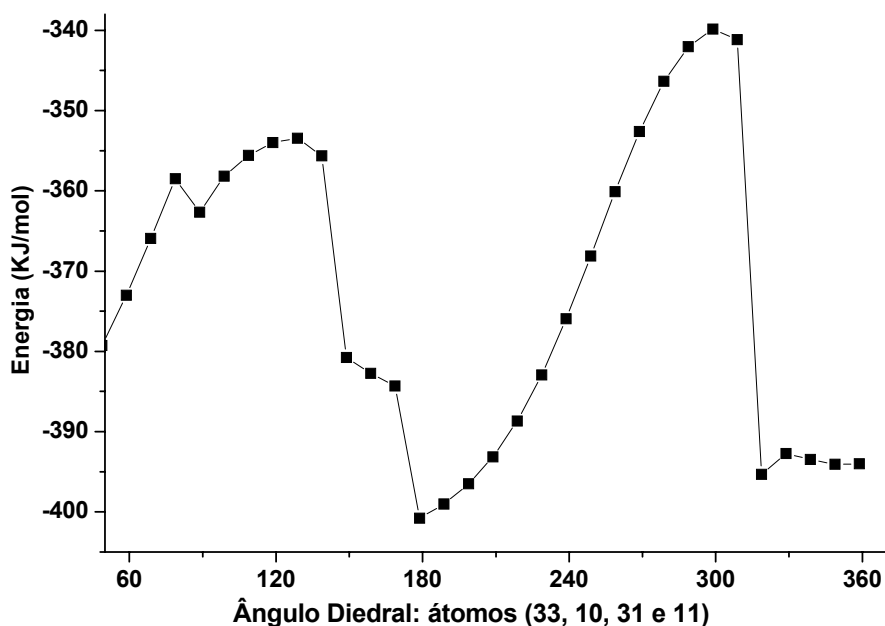


Figura 52. Varredura do ângulo diédrico O(33)-C(10)-N(31)-C(11) utilizando o método AM1 para a o íon DNFG.

Cabe ressaltar que para cada valor do ângulo diédrico O(33)-C(10)-N(31)-C(11) apresentado na **Figura 52**, os outros parâmetros geométricos do íon DNFG foram otimizados, isto é, foram determinados de tal maneira a fornecer a menor energia do sistema. Da **Figura 52**, observamos que a conformação *anti* (ou *trans*) da ligação C-N é a mais estável, sendo a conformação *syn* (ou *cis*) um mínimo local cerca de 25 kJ/mol menos estável. Nota-se ainda que a barreira de rotação interna para interconversão entre estas conformações é ~ 50 kJ/mol, característica de ligações amida. Isto indica também que a interconversão entre estas conformações não deve ser rápida na temperatura ambiente e que não há garantias de que o equilíbrio entre estas conformações seja estabelecido. Além disso, estes resultados sugerem que o método AM1, apesar de suas deficiências em análises conformacionais, é adequado para tratar os confôrmeros do íon DNFG, possivelmente devido às interações predominantemente eletrostáticas e estéricas.

Utilizando a estrutura apresentada na **Figura 51** obteve-se o espectro de absorção com o método INDO/S-CI (ZINDO) apresentado na **Figura 53**. De fato, este espectro de absorção teórico foi simulado, a partir das forças de osciladores e energias de transição calculadas, utilizando um perfil de banda Lorentziano cuja largura foi ajustada para ser

comparável à largura de banda experimental. Na **Figura 53** é apresentado também o espectro experimental do DNBT não irradiado e o teórico. Podemos observar uma boa concordância entre as bandas de absorção: a experimental apresenta um máximo em 260 nm, enquanto a teórica em 270 nm, uma diferença de 3,8%. Estes resultados são relevantes, pois aumenta a confiabilidade das estruturas obtidas com o método AM1 para o íon DNFG. Devemos enfatizar que os cálculos computacionais não levam em consideração os efeitos do solvente, sejam na estrutura molecular ou na determinação do espectro de absorção. Logo, uma concordância completa entre os valores computacionais e experimentais não deve ser esperada.

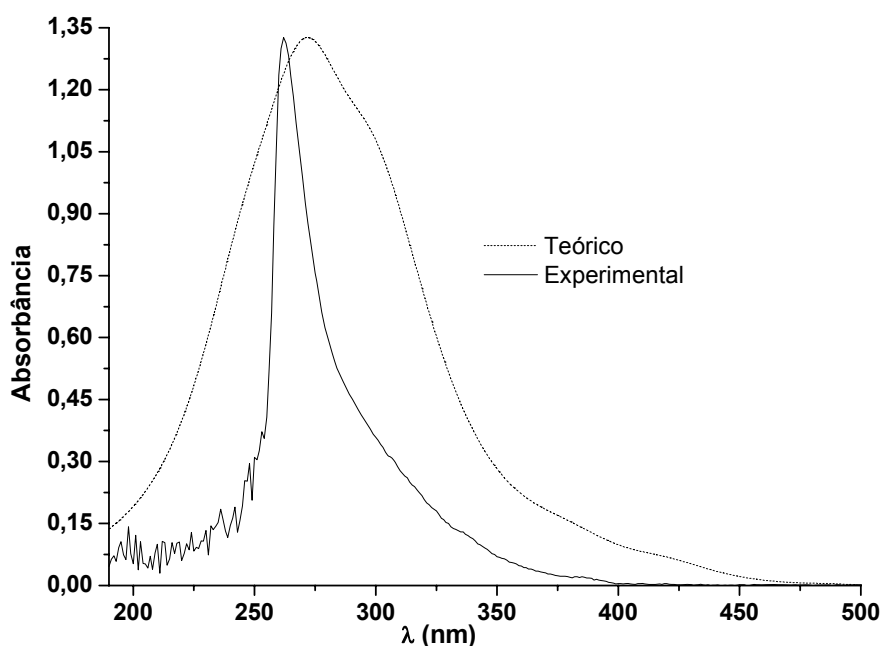


Figura 53. Espectro experimental para o DNBT não irradiado e o teórico para o íon DNFG obtido com o método ZINDO utilizando a estrutura apresentada na **Figura 51**.

Para o íon DNFG, a transição com menor energia corresponde à excitação do orbital molecular ocupado com maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado com menor energia (LUMO), e estes orbitais estão ilustrados na **Figura 54**. Claramente observamos que o HOMO está localizado no grupo carboxilato, enquanto o LUMO está localizado principalmente sobre os grupos nitro e no carbono 6. Estes resultados sugerem que a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO resultará numa reorganização significativa da densidade eletrônica, caracterizada, principalmente, pela transferência de carga do grupo carboxilato para os grupos nitroaromáticos.

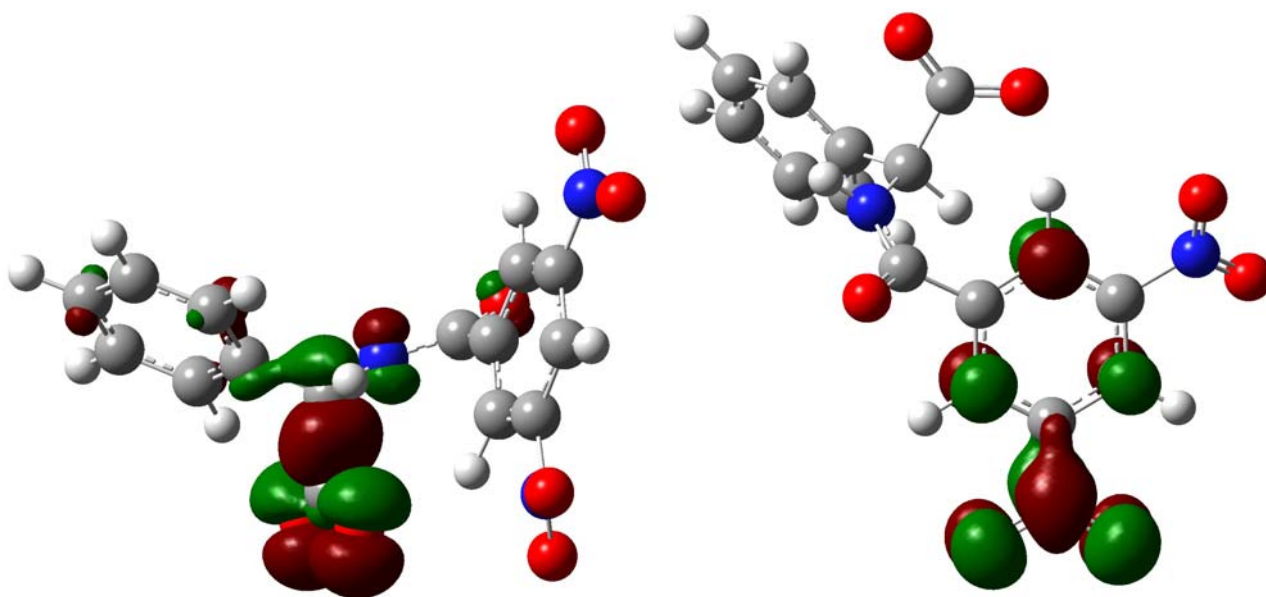


Figura 54. Ilustração do HOMO (orbital molecular ocupado com maior energia), à esquerda, e do LUMO (orbital molecular desocupado com menor energia), à direita, do íon DNFG. Estes orbitais foram obtidos com o método ZINDO utilizando a estrutura obtida com o método AM1. Note que as ilustrações apresentadas estão rotacionadas para melhor visualização dos orbitais.

Nota-se ainda da **Figura 51** que o grupo carboxilato pode rotacionar ao redor da ligação C-C, fazendo com que um dos átomos de oxigênio do grupo COO^- se aproxime da região aceptora de carga do grupo dinitrobenzeno, particularmente do átomo C6. De fato, quando se realiza esta rotação, obtém-se uma estrutura quase isoenergética à estrutura apresentada na **Figura 51** e que pode ser caracterizada como um complexo- π . Esta estrutura, juntamente com os seus orbitais HOMO e LUMO, está ilustrada na **Figura 55**. O orbital LUMO continua altamente localizado sobre os grupos nitroaromáticos, entretanto, o orbital HOMO está mais deslocalizado que no caso da estrutura que não forma o complexo- π , inclusive sobre o anel nitroaromático. Este resultado é esperado, pois a interação do grupo carboxilato com o sistema- π é relativamente forte e a formação do complexo- π deve levar a um compartilhamento de densidade eletrônica entre estes grupos.

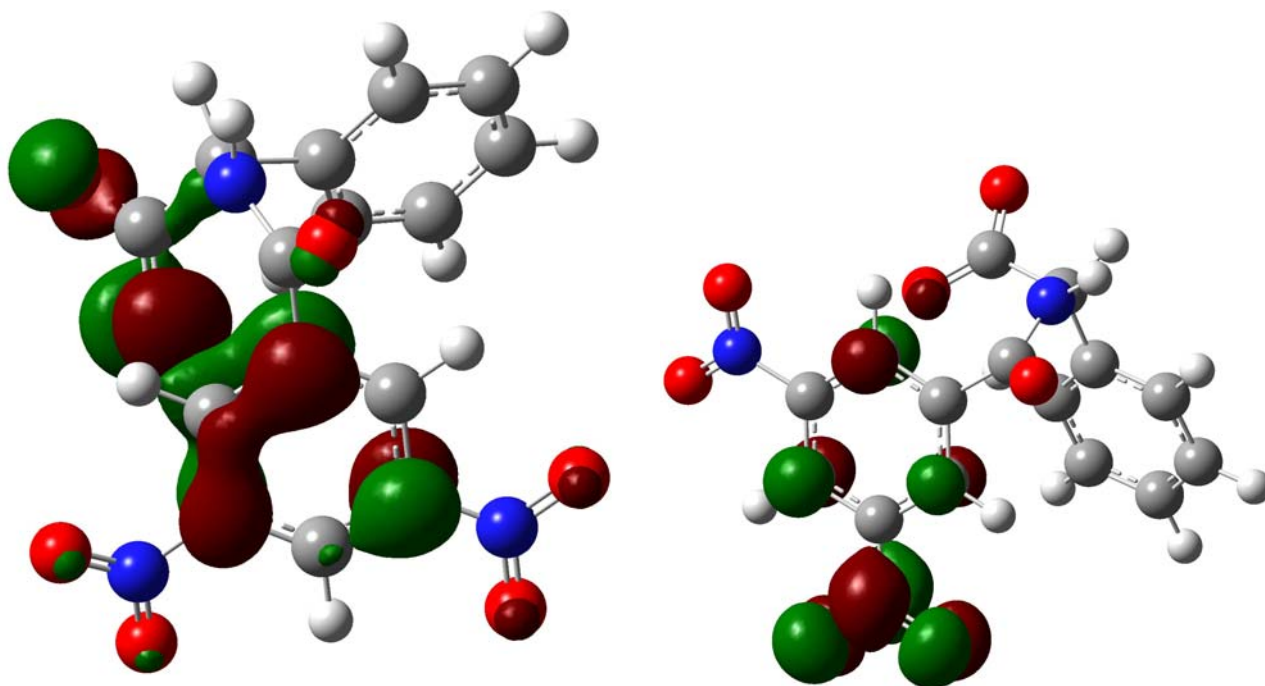


Figura 55. Ilustração do HOMO (orbital molecular ocupado com maior energia), à esquerda, e do LUMO (orbital molecular desocupado com menor energia), à direita, do complexo- π . Estes orbitais foram obtidos com o método ZINDO. Note que as ilustrações apresentadas estão rotacionadas para melhor visualização dos orbitais.

O grupo carboxilato, em particular o átomo O36, pode se aproximar ainda mais do grupo dinitroaromático, especialmente do átomo C6, através de deformações estruturais (ângulos de ligações e diédricos) e formar o **CTC (EL)**. De fato, uma possível estrutura está apresentada na **Figura 56**, juntamente com os orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO). A distância entre estes dois átomos é de 6,87 para o íon DNFG não irradiado, 6,11 para o Complexo- π e 2,12 para o **CTC (EL)**.

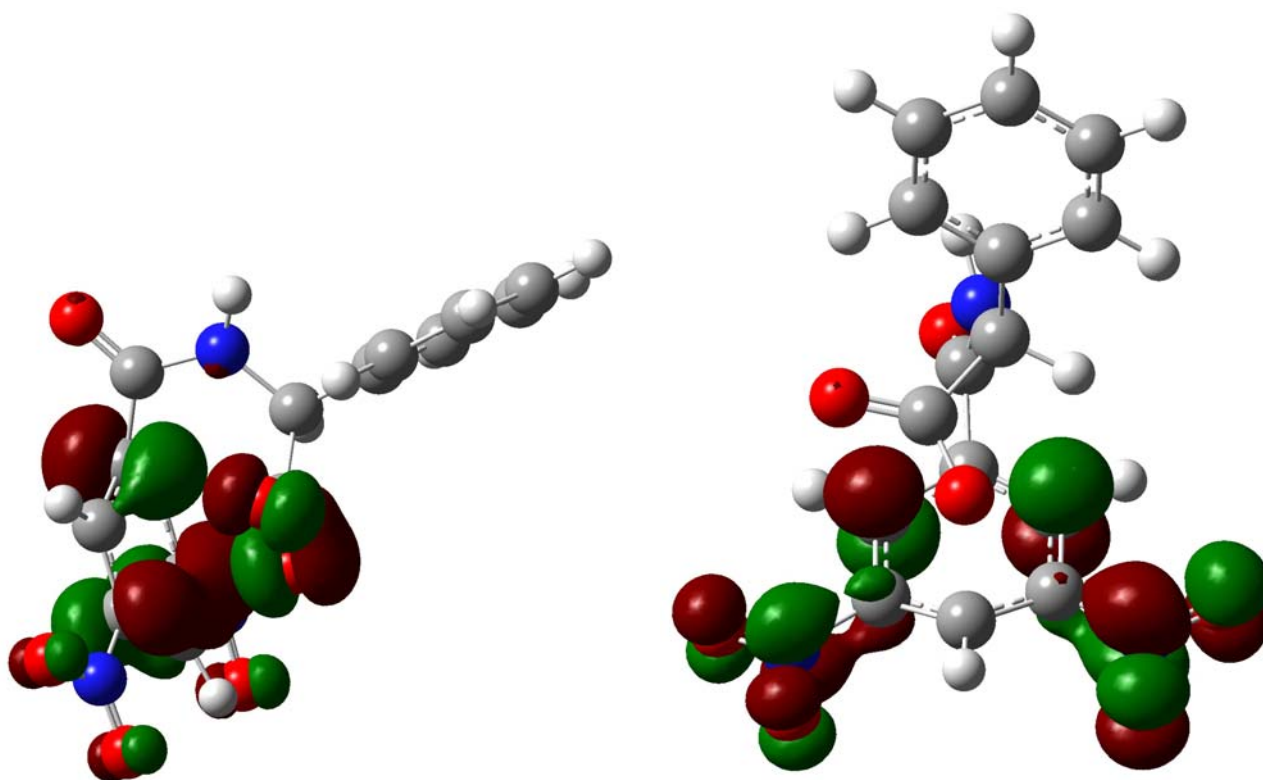


Figura 56. Ilustração do HOMO (orbital molecular ocupado com maior energia), à esquerda, e do LUMO (orbital molecular desocupado com menor energia), à direita, do complexo de transferência de carga (**CTC**). Estes orbitais foram obtidos com o método ZINDO. Note que as ilustrações apresentadas estão rotacionadas para melhor visualização dos orbitais.

A estrutura apresentada na **Figura 56** foi então utilizada no cálculo espectroscópico (energias de transição e forças de osciladores) utilizando o método ZINDO. Assim como a representação da estrutura na **Figura 57** a qual apresenta a conformação do estado TCIT para o íon DNFG. Grabowski e Rotkiewicz sugeriram uma torção de 90° do átomo de nitrogênio da amina para formação do estado TCIT. Nos nossos cálculos, através do método semi-empírico AM1, encontramos uma torção de 100° no estado excitado para formação do estado TCIT do íon DNFG. O HOMO do TCIT apresenta a densidade eletrônica bastante deslocalizada entre os átomos do anel dinitroaromático e a carboxila, enquanto o LUMO apresenta a densidade eletrônica localizada no grupo nitro e nos átomos de carbono 3 e 5. A distância entre os átomos orto do anel dinitroaromático e os hidrogênios do grupo fenila muda para cada complexo. A distância entre o hidrogênio orto do anel dinitroaromático e os hidrogênios orto do grupo fenila é de 4,76 para o íon não irradiado, 4,24 para o complexo- π , 4,48 para o CTC (EL) e 2,18 para o TCIT. Enquanto a

distância entre o átomo orto do anel dinitroaromático e os hidrogênios meta do grupo fenila é de 7,12 para o íon não irradiado; 6,46 para o complexo- π ; 6,95 para o CTC (EL) e 3,42 para o TCIT. Outra diferença entre as estruturas está relacionada ao plano diedral formado entre o anel dinitroaromático e o átomo de nitrogênio: 61° para o íon não irradiado, 122° para o complexo- π , 248° para o CTC (EL) e 100 para o TCIT.

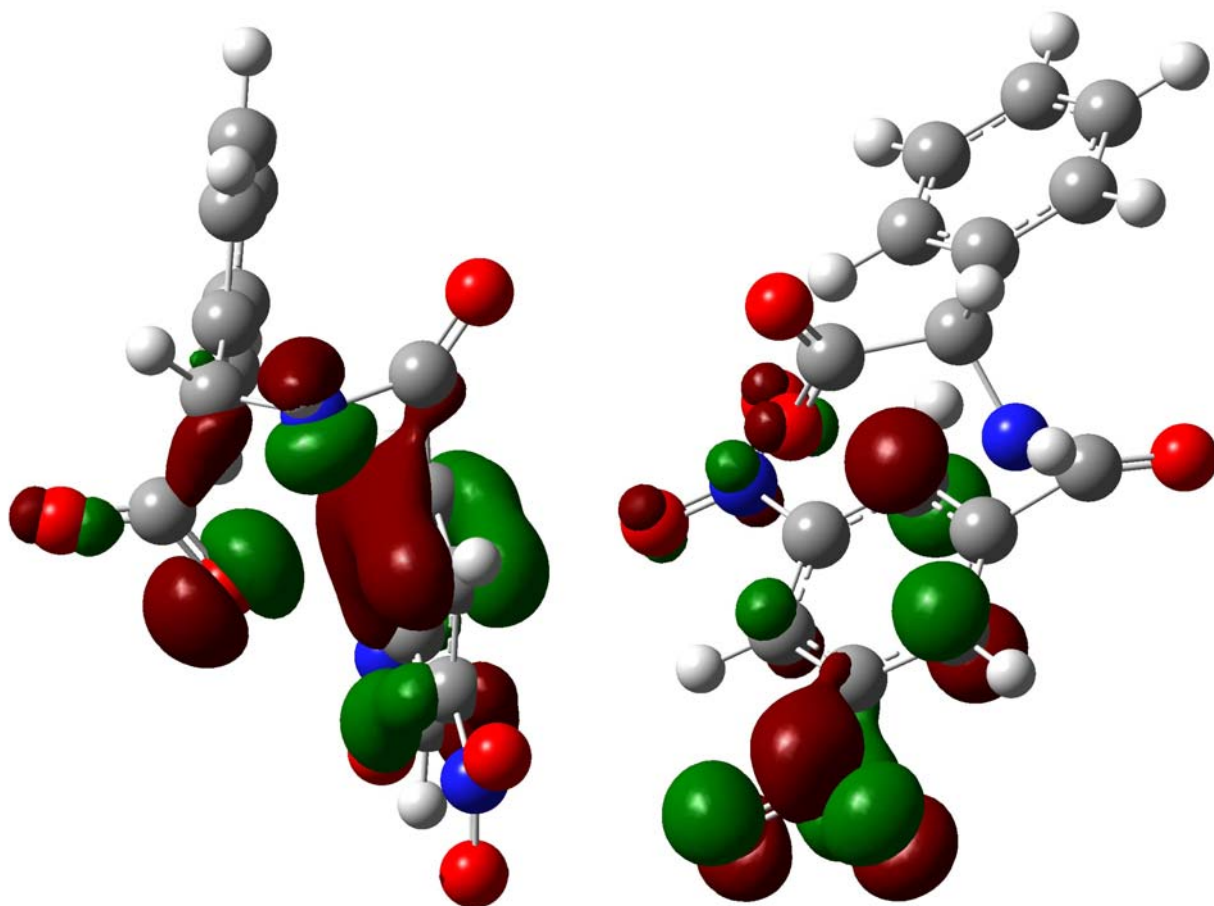


Figura 57. Ilustração do HOMO (orbital molecular ocupado com maior energia), à esquerda, e do LUMO (orbital molecular desocupado com menor energia), à direita, do complexo de transferência de carga intramolecular por torção (**TCIT**). Estes orbitais foram obtidos com o método ZINDO. Note que as ilustrações apresentadas estão rotacionadas para melhor visualização dos orbitais.

Uma simulação do espectro eletrônico de absorção para o **CTC** está apresentada na **Figura 58** juntamente com o espectro experimental do DNFG obtido após irradiação com ultravioleta. O espectro de absorção eletrônica teórico foi obtido mesclando-se os

espectros teóricos numa proporção de 38% para o **Complexo- π** , 41% para o **CTC (EL)** e 21% para a forma **TCIT**, subtraindo-se o espectro teórico para o íon DNFG não irradiado. Assim como o espectro experimental foi mostrado subtraindo-se o espectro irradiado do DNBT subtraindo-se do espectro desta molécula não irradiada. Há uma significativa relevância entre os valores experimentais e teóricos, mesmo não levando em consideração os efeitos do solvente nos cálculos computacionais, tanto na estrutura molecular como na determinação do espectro de absorção. A banda de absorção experimental para o complexo- π está localizada em 405 nm e, a teórica localizada em 419 nm, uma diferença percentual de 3,5%. A banda de absorção experimental para o **CTC (EL)** apresenta um valor de 555 nm, enquanto a teórica de 560 nm, uma diferença de 0,9%; a forma TCIT com valor experimental e teórico foi de 645 nm. Graficamente, já é observada boa coerência entre os dados experimentais e teóricos.

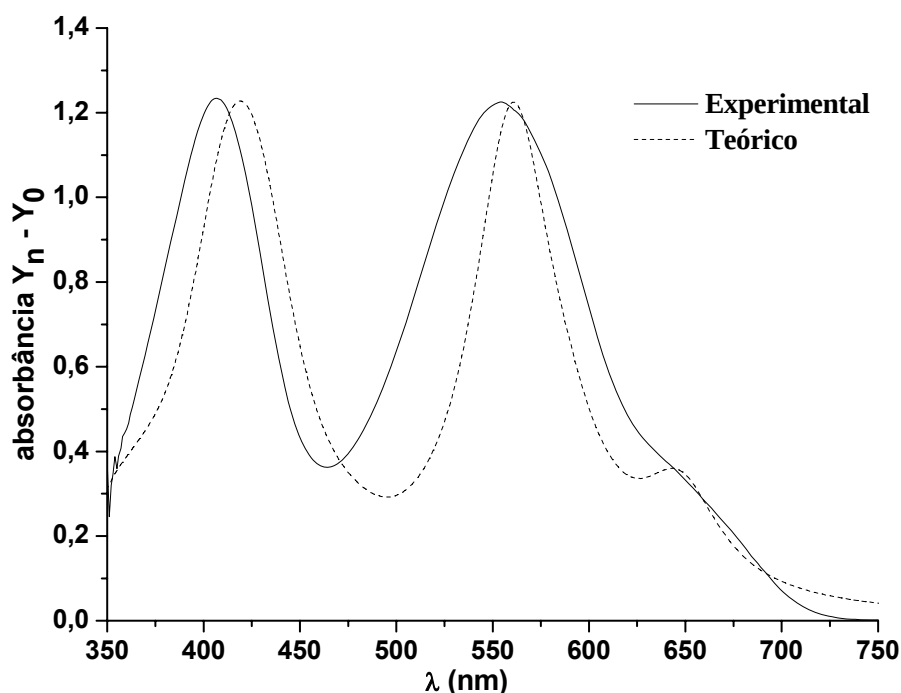


Figura 58. Espectros eletrônicos de absorção experimental para o DNBT irradiado e teórico, utilizando o método ZINDO, para o íon DNFG na estrutura **CTC (EL e torcida)**.

O esquema representado na **Figura 59** apresenta a proposta de mecanismo para a transferência de elétrons foto-induzida para os sais derivados da DNFG, após a foto-irradiação em comprimento de onda de 254 nm,

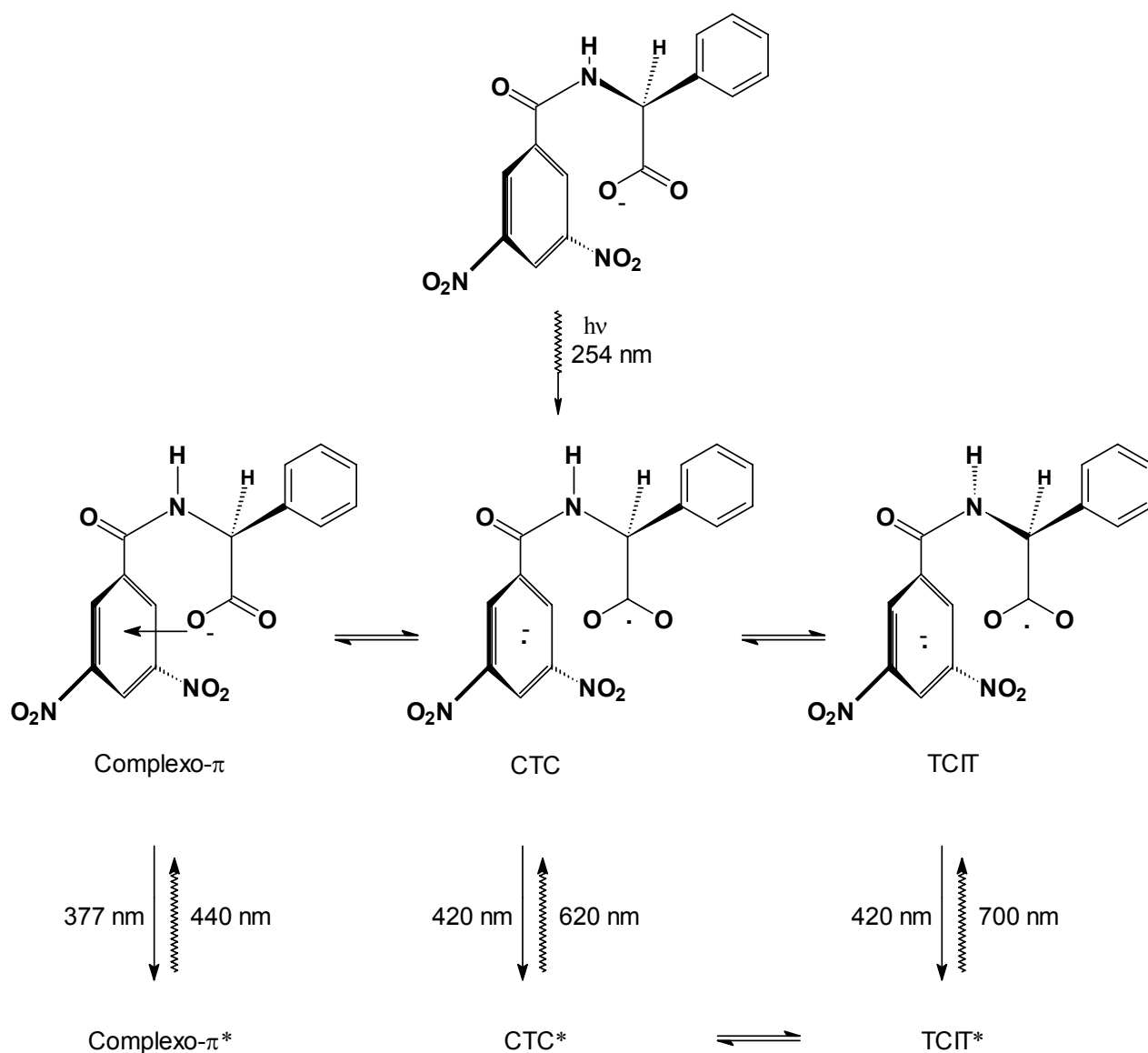


Figura 59. Esquema da formação dos intermediários (complexo- π , CTC (EL e TICT)) para os sais derivados da DNFG.

Os sais de DNFG não são luminescentes. Após a foto-irradiação em DMSO ($\lambda = 254$ nm) são observadas três bandas de absorção em comprimentos de onda 405, 555 e 650 nm, correspondentes à formação do complexo- π , CTC e TCIT, respectivamente, os quais permanecem em equilíbrio, conforme proposto por Bunton et al.^{59c} para o mecanismo de formação do complexo de Meisenheimer (complexo- σ). Como a transferência de elétron foto-induzida é intramolecular, a formação do complexo- σ é dificultada devido à necessidade de formação de um anel de sete membros, altamente desfavorável. O complexo- π , CTC e TCIT permanecem em equilíbrio em solução e apresentam emissão de fluorescência ($\lambda = 440$, 620 e 700 nm, respectivamente), quando

excitados em comprimentos de onda diferentes. Para o complexo- π a excitação ocorre em comprimento de onda de 377 nm e no caso dos complexos CTC e TCIT, a excitação ocorre no mesmo comprimento de onda de 420 nm, devido à semelhança dessas estruturas.

5. CONCLUSÃO

Os resultados aqui obtidos nos permitem concluir que:

- Os resultados obtidos a partir dos espectros de infravermelho indicam alterações nas bandas de absorção do grupo carboxilato e a formação do radical carboxila $R-CO_2^{\cdot}$. O fato do processo ocorrer no estado sólido, apresentando bandas de emissão bem estruturadas e a ocorrência desse processo com amostra recém preparada ou não, indicam a formação de um exciplex intramolecular.
- O processo fotoquímico deve ocorrer através de transferência de carga, tanto para os sais de amônio (DNBA, DNBB, DNBP, DNBD e DNBT) como para os sais de metais alcalinos (DNBLi, DNBNa, DNBK e DNBRb), na presença de radiação ultravioleta. O mesmo processo ocorre em solução e o DMSO foi o solvente que apresentou menor interferência no processo de TC, uma vez que o mesmo também ocorre no estado sólido.
- O processo de transferência de carga intramolecular é possível ocorrer por torção (TCIT);
- O grupo $-CH(Ph)-$ deve servir como ponte entre os grupos doador e acceptor;
- O acceptor em todos os sais deve ser o grupo dinitroaromático; enquanto o doador deve ser o grupo carboxilato;
- Quando o ânion carboxilato é protonado (ácido) ou alquilado (éster) o processo de TC não ocorre;
- Sais de amônio e sais de metais alcalinos podem ser fixados em matriz de silicone sem perder a característica fotoquímica. Entretanto, matrizes que apresentam solução aquosa, como polifosfato de alumínio ou solução ácida como PVA, inibem o processo fotoquímico;
- Os sais possuem emissões definidas tanto no estado sólido como em solução de DMSO;

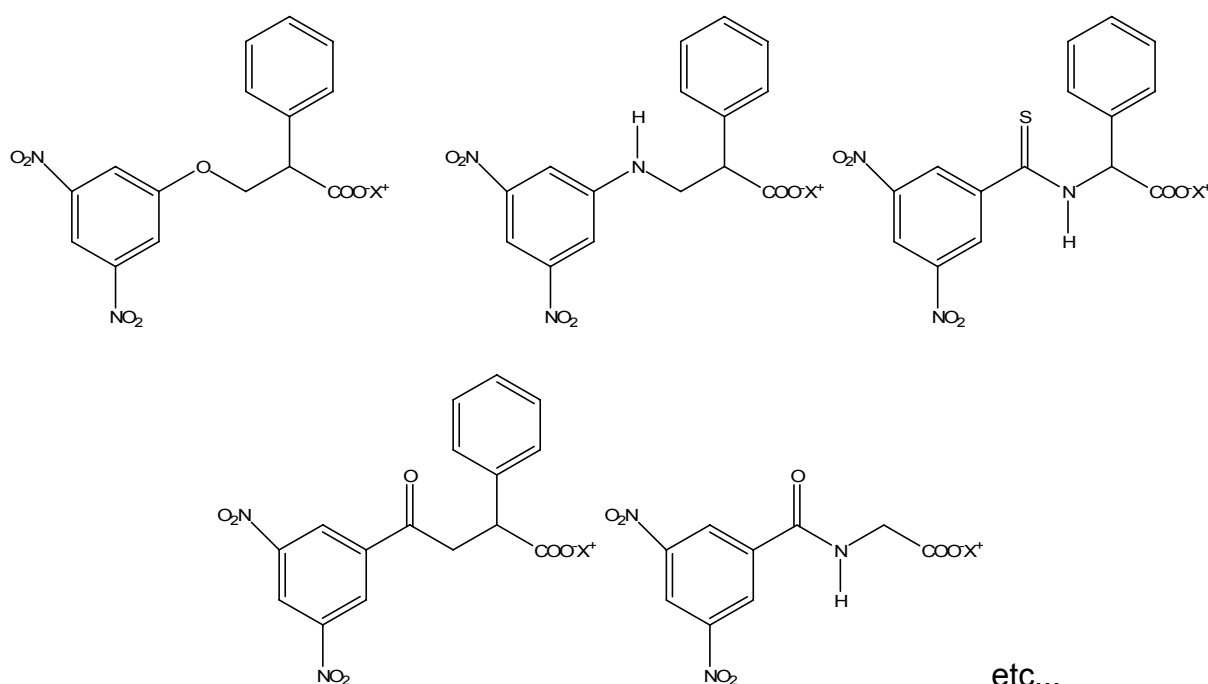
- Os dados teóricos obtidos pela otimização da molécula com o método AM1 e o espectro de absorção com o método INDO/S-CI (ZINDO) apresentaram resultados muito significantes;
- É possível obter uma boa aproximação da banda do sal não irradiado ($\lambda_{\text{exp}} = 260$ nm) utilizando-se o ânion DNFG⁻ ($\lambda_{\text{teor}} = 260$ nm);
- A banda de absorção do Complexo- π ($\lambda_{\text{exp}} = 405$ nm) foi obtida com boa aproximação em ($\lambda_{\text{teor}} = 420$ nm);
- A banda de absorção do CTC ($\lambda_{\text{exp}} = 555$ nm) foi obtida com boa aproximação em ($\lambda_{\text{teor}} = 560$ nm);
- Foi possível obter uma proporção teórica (43:57) entre o complexo π e o CTC pelo método AM1.

6. PERSPECTIVAS

Após a análise dos resultados aqui obtidos, experimentos adicionais podem ser realizados para confirmar os mecanismos aqui propostos ou até mesmo levar a novos caminhos.

Parte experimental:

- Aprimorar o sensor sensível à radiação de luz ultravioleta, através da matriz de silicone; o qual poderá permitir uma mudança de cor controlada através da incidência de luz ultravioleta;
- Calcular o tempo de meia vida do CTC;
- Calcular o rendimento quântico do processo fotoquímico;
- Estudos de EPR;
- Analisar eletroquimicamente o comportamento dos sais;
- Produção de novos sais, onde haja variação da ponte:



➤ $X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4^+, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+, (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+, (\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$.

Parte Computacional:

- Realizar otimização da molécula do íon DNFG com método DFT, utilizando base B3LYP ou PBE1PBE;
- Incluir o efeito do solvente na otimização da molécula, bem como na obtenção do espectro de absorção teórico.

7. APÊNDICE

7.1. CTC por Contato em DMF como solvente

Foi produzido **CTC** por contato, através da irradiação, em lâmpada de $\lambda = 254$ nm, de uma solução de 3,5-dinitrobenzoato de metila (DNM) [5.0×10^{-3} mol L⁻¹] em DMF (**Figura 60**), uma vez que o DMF é o solvente, permite maior contato com as moléculas do grupo nitroaromático. Entretanto, em uma solução de DMSO contendo DNM e DMF nas concentrações de 5.0×10^{-3} mol L⁻¹ não foi possível a observação de formação de nenhuma banda, mesmo após intensa irradiação, pois neste caso o DNM apresenta uma esfera de solvatação que dificulta o contato com as moléculas de DMF, também solvatadas. Estes complexos exibem coloração alaranjada, diferente da observada para os **CTC** observados neste trabalho.

Nossos estudos indicam que para formação destes complexos é necessário que o soluto (DNM) esteja com sua parte aceptora neutra, se uma carga negativa estiver próxima ao centro aceitor de elétrons não será possível a formação do **CTC** por contato. Desta forma, não foi possível a formação de **CTC** por contato para uma solução de 3,5-dinitrobenzoato de sódio (DNNa) em DMF, pois o DNNa é um sal, a carga negativa do carboxilato impede que o DMF possa realizar este tipo de complexo. O mesmo resultado foi observado com o ácido 3,5-dinitrobenzóico (ADB), que é um ácido muito forte, quando solvatado em um solvente polar (base de Lewis) sofre ionização, o qual se assemelha, em comportamento, com o DNNa.

Outro fato importante se refere à quantidade de grupos nitro na molécula aromática para funcionar como elétron aceitor, foi observado para molécula contendo um grupo nitro (3-nitrobenzoato de metila ou 4-nitrobenzoato de metila) ou até mesmo sem nenhum grupo nitro (benzoato de metila) não haver formação de **CTC**, pois há necessidade do grupo ser um bom aceitor, como acontece para o grupo dinitroaromático. Entretanto, podemos ter **CTC** mesmo para um composto iônico, desde que a parte iônica não esteja tão próximo ao grupo dinitroaromático, como pode ser observado para o DNBNa. O DMF forma **CTC** com DNBNa, mesmo este último possua uma carga negativa na molécula. Além do mais, este espectro de absorção é bem diferente do formado pelo DNBNa em

DMSO para o processo **TCIT**. Sem irradiação para todos os casos analisados não foi observada nenhuma alteração espectral, demonstrando que é necessária a irradiação para que ocorra a formação do **CTC**.

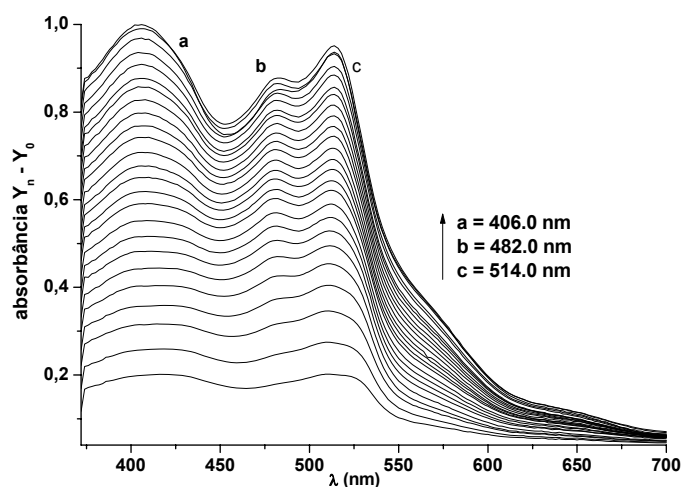


Figura 60. Espectro de UV/Vis para DNM $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DMF, irradiações a cada 2 min.

7.2. Formação de Complexo de Meisenheimer: Nitroaromáticos e OH^- (ou CO_3^{2-})

Os complexos de Meisenheimer foram obtidos pela reação de NaOH com DNFG (**Figura 61**), para uma quantidade inicial de HO^- , o complexo *para* é favorecido (banda localizada em 572 nm), entretanto para uma maior quantidade de íon hidroxila o complexo *orto* é favorecido (banda em 528 nm). Para o DNBT e DNBM, obtivemos espectros semelhantes ao DNFG.

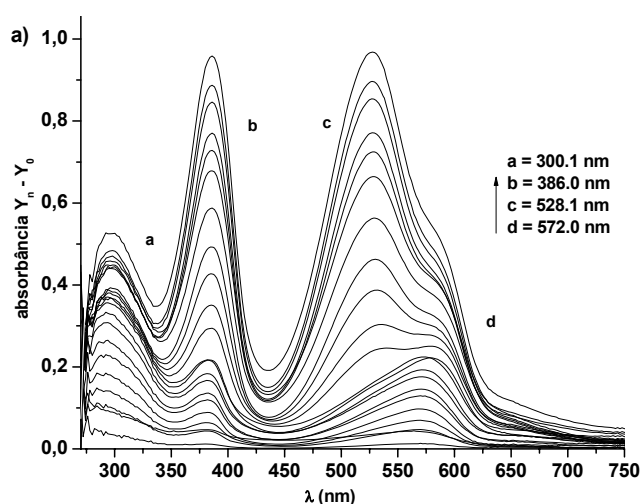


Figura 61. Espectro de UV/Vis para formação de Complexo de Meisenheimer, utilizando DNFG $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO e adições de $1,0 \mu\text{L}$ de NaOH 0.085 mol L^{-1} .

Tabela 15. λ da reação de nucleófilo com compostos dinitroaromático.

Nucleófilo	Dinitro	Complexo- π (nm)	o-CM (nm)	p-CM (nm)
HO^-	DNFG	300 e 386	528	572
	DNBM	286 e 388	526	576
	DNBT	300 e 386	528	580
CO_3^{2-}	DNFG	298 e 386	524	582
	DNBM	280 e 386	538	566
	DNBT	304 e 386	526	584
	DNM	287 e 390	510	610
HCO_3^-	DNM	387	535	606

Utilizando o íon carboxilato foi possível produzir **CM**. O espectro é bem semelhante ao obtido com o íon hidroxila. Os λ obtidos para a reação do K_2CO_3 com DNFG, DNBM e DNBT são semelhantes aos obtidos com o nucleófilo HO^- , **Tabela 15**.

8. REFERÊNCIAS

-
- ¹ Turro, N. J.; Hammond, G. S.; *Science*, **1963**, *142*, 3599, 1541-1553.
- ² Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; *Princípios de Análise Instrumental*, 6ª Ed. – Porto Alegre, Bookman, 2009, pag. 415-418.
- ³ Cavicchioli, A.; Gutz, I. G. R.; *Quim. Nova*, **2003**, *26*, 6, 913-921.
- ⁴ a) Mo, Y.; Gao, J.; *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 6530-6536. b) Tse, Hing-Cheung; Tamres, M.; *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, *14*, 1367-1376. c) Childs, J. D.; Christian, S. D.; Grundnes, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *74*, *16*, 5657-5662. d) Krishna, V. G.; Chowdhury, M.; *J. Phys. Chem.*, **1963**, *67*, 1067-1069. e) Plyler, E. K.; Mulliken, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 823-826. f) Itoh, M.; Mulliken, R. S.; *J. Phys. Chem.*; **1969**, *73*, *12*, 4332-4334. g) Mulliken, R. S.; *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23*, *2*, 397-398. h) Saito, G.; Matsunaga, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1972**, *45*, 2214-2215. i) Merer, A. J.; Mulliken, R. S.; *J. Chem. Phys.*, **1969**, *50*, 1026-1027. j) Mulliken, R. S.; *J. Chem. Phys.*, **1935**, *3*, 517-528. k) Christian, S. D.; Grundnes, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, *24*, 6363-6366.
- ⁵ a) Constatinou, C. P.; Mukundau, T.; Chaudhri, M. M, *Phil. Trans., R. Soc. Lond. A*, **1992**, *339*, 403-417. b) Landauer, J.; McConnell, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, *74*, 1221-1224. c) Scherer Jr., K. V.; *J. Chem. Educ.*, **1971**, *48*, 634-&. d) Inabe, T.; Matsunaga, Y.; Nanba, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1981**, *54*, 2557-2564
- ⁶ a) Ungnade, H. E.; Loughran, E. D.; Kissinger, L. W.; *J. Phys. Chem.*, **1965**, *69*, *5*, 1758-1760. b) Alifanova, E. N.; Kalninh, K. K.; Kaminsky, A. Ja.; Atroshchenko, Yu, M.; Gitis, S. S.; Kutzenko, A. D.; Chudakov, P. V.; Tarasova, E. Yu; *J. Mol. Liq.*, **2001**, *91*, 115-122. c) Cohen, S.; Kaluszyner, A.; *Anal. Chem.*, **1957**, *29*, *1*, 161-164.
- ⁷ Dey, J.; Dogra, S. K.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 3638-3644.
- ⁸ Siddiqi, Z. M., Pathania, D., *Talanta*, **2003**, *60*, 1197-1203.
- ⁹ Aoki, S.; Kagata, D.; Shiro, M.; Takeda, K.; Kimura, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13377-13390.
- ¹⁰ Jackson, C. J.; Gazzolo, F. H.; *Am. Chem. Soc.*, **1900**, *23*, 376-396.
- ¹¹ Meisenheimer, J.; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1902**, *323*, 205-246.
- ¹² a) Buncel, E.; Dust, J. M.; Terrier, F.; *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2261-2280. b) Strauss, M. J.; Bard, R. R.; *J. Org. chem.*, **1978**, *43*, 3600-3603. c) Strauss, M. *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 667-712. d) Terrier, F.; Millot, F.; Simonnin, Marie-Paul; *Tetrahedron. Lett.*, **1971**, *31*, 2933-2936. e) Millot, F.; Terrier, F.; *Bull. Soc. Chim. Franc.*; **1974**, *9*, 1823-1826. f) Millot, F.; Terrier, F.; *Bull. Soc. Chim. Franc.*; **1969**, *8*, 2692-&.
- ¹³ Bunnett, J. F.; Zahler, R. E.; *Chem. Rev.*, **1951**, *49*, 273-412.
- ¹⁴ a) Artamkina, G. A.; Ergorov, M. P.; Beletskaya, I. P.; *Chem. Rev.*, **1982**, *82*, 427-459. b) Buncel, E.; Tarkka, R. M.; Dust, J. M; *Can. J. Chem.*, **1994**, *72*, 1709-1721.
- ¹⁵ Rieger, Paul – G.; Sinnwell, V.; Preub, A.; Francke, W.; Knackmuss, Hans – J.; *J. Bacter.*, **1999**, 1189-1195.
- ¹⁶ a) Fendler, E. J.; Fendler, J. H.; Arthur, N. L.; Griffin, C. E.; *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 812-819. b) Fyfe, C. A.; Cocivera, M.; Camji, S. W. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 5707-5713. c) Bernasconi, C. F.; Schmid, P.; *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 2953-2956.
- ¹⁷ a) Chen, H.; Chen, H.; Cooks, R. G.; *J. Am. Soc. Mass. Spec.*, **2004**, *15*, 998-1004. b) Eijk, A. M. J. V.; Huizer, A. H.; Varma, C. A. G. O.; Marquet, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 88-95. c) Chiacchiera, S. M.; Singh, J. O.; Anunziata, J. D.; Silber, J.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1987**, 987-993. d) Chiacchiera, S. M.; Singh, J. O.; Anunziata, J. D.; Silber, J.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1988**, 1585-1589. e) Bernasconi, C. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 129-137.
- ¹⁸ Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 2703-2707.

- ¹⁹ a) Mulliken, R. S.; *J. Phys. Chem.*, **1952**, 56, 7, 801-822. b) Mulliken, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 811-824.
- ²⁰ a) Mulliken, R. S.; *Phys. Rev.*, **1936**, 50, 1017-1027. b) Mulliken, R. S.; *Phys. Rev.*, **1936**, 50, 1028-1040. c) Mulliken, R. S.; *Phys. Rev.*, **1937**, 51, 310-332. d) Mulliken, R. S.; *J. Chem. Phys.*, **1939**, 7, 20-34.
- ²¹ a) Wentworth, W. E.; Drake, G. W.; Hirsch, W. C.; *J. Chem. Educ.*, **1964**, 41, 373-379. b) Arnold, B. R.; Schill, A. W.; Poliakov, P. V.; *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 537-543.
- ²² William, K.; *Organic spectroscopy*. 2. ed. London: Macmillan, **1987**, p. 211.
- ²³ Turro, N. J.; *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books: Mill Valley, CA, **1992**.
- ²⁴ a) Evans, D. F.; *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 1424-1426; b) Evans, D. F.; *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 1426-1428; c) Evans, D. F.; *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 1429-1430.
- ²⁵ Evans, D. F.; *J. Chem. Soc.*, **1953**, 345-356.
- ²⁶ a) Evans, D. F.; *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4229-4232. b) Evans, D. F.; *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3885-3888.
- ²⁷ a) Chandross, E. A.; "The exciplex", Gordon, M.; Ware, W. R.; *Ed. Academic Press, New York*, **1975**, p 187. b) Chandross, E. A.; Thomas, H. T. *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 9, 397-400.
- ²⁸ Orgel, L. E.; Mulliken, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 4839-4846.
- ²⁹ Bonner, O. D.; Woolsey, G. B., *Tetrahedron*, **1968**, 24, 3625-3633.
- ³⁰ Wang, Y.; McAuliffe, M.; Novak, F.; Eisenthal, K. B.; *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 3736-3739.
- ³¹ a) Pina, F.; Parola, A. J.; Ferreira, E.; Maestri, M.; Armaroli, N.; Ballardini, R.; Balzani, V.; *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 12701-12703. b) Parola, A. J.; Pina, F.; Ferreira, E.; Maestri, M.; Balzani, V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11610-11616.
- ³² De Silva, A. P. H.; Gunaratne, Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E.; *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1515-1566.
- ³³ Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Siemiarz, A.; Cowley, D. J.; Baumann, W.; *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3, 443-454.
- ³⁴ Lippert, E.; Lüder, W.; Boos, H.; *Advan. Mol. Spectrosc.*, **1962**, 443-
- ³⁵ a) Khalil, O. S.; Hofeldt, R. H.; McGlynn, S. P.; *Chem Phys. Lett.*, **1972**, 19, 479-481. b) Khalil, O. S.; Hofeldt, R. H.; McGlynn, S. P.; *J. Lumin.*, **1973**, 6, 229-244. c) Khalil, O. S.; Meeks, J. L.; McGlynn, S. P.; *Chem Phys. Lett.*, **1976**, 39, 3, 457-460.
- ³⁶ a) Dodiuk, H.; Kosower, E. M.; *Chem Phys. Lett.*, **1975**, 34, 2, 253-257. b) Kosower, E. M.; Dodiuk, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 924-929.
- ³⁷ Zachariasse, K. A., *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 320, 8-13.
- ³⁸ Sobolewski, A.; Domcke, W., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 320, 428-436.
- ³⁹ a) Rotkiewicz, K.; Grellmann, K. H.; Grabowski, Z. R.; *Chem Phys. Lett.*, **1973**, 19, 3, 315-318. b) Rotkiewicz, K.; Rubaszewska, W.; *Chem Phys. Lett.*, **1980**, 70, 3, 444-448. c) Rotkiewicz, K.; Grabowski, Z. R.; Krowczynski, A.; *J. Lumin.*, **1976**, 12/13, 877-885. d) Kirkor-Kaminska, E.; Rotkiewicz, K.; Grabowska, A.; *Chem Phys. Lett.*, **1978**, 58, 379-384. e) Rullière, C.; Grabowski, Z. R.; Dobkowski, J.; *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 137, 5, 408-413.
- ⁴⁰ Leinhos, U.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 2013-2021.
- ⁴¹ Bhattacharyya, K.; Chowdhury, M., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 507 - 535.

- ⁴² a) Visser, R. J.; Varma, C. A. G. O.; Jonijenberg, J.; Bergwerf, P.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1983**, 79, 347–367. b) Rappoport, D.; Furche, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1277–1284. c) Dash, N.; Chipem, F. A. S.; Swaminatha, R.; Krishnamoorthy, G.; *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 460, 119–124. d) Herbich, J.; Kapturkiewicz, A.; Nowacki, J.; Golinski, J.; Dabrowski, Z.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 2438–2449. e) Nikolaev, A. E.; Myszkiewicz, G.; Berden, G.; Meertsb, W. L.; Pfanstiel, J. F.; Pratt, D. W.; *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 84309–1–10. f) Okada, T.; Mataga, N.; Baumann, W.; Siemiarczuk, A.; *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 4490–4495. g) Sinha, H. K.; Muralidharan, S.; Yates, K.; *Can. J. Chem.*; **1992**, 70, 1932–1938. h) Cazeau-Dubroca, C.; Ait Lyazidi, S.; Cambou, P.; Peirigua, A.; *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 2347–2358. i) Singh, R. B.; Mahanta, S.; Kar, S.; Guchhait, N.; *J. Lumin.*, **2008**, 128, 1421–1430.
- ⁴³ a) Singh, A. K.; Darshi, M.; Kanvah, S.; *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 464–471. b) Dey, J.; Warner, I. M.; *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 4872–4878. c) Gude, C.; Rettig, W.; *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 8050–8057. d) Dekhtyar, M.; Rettig, W.; *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 2035–2039. e) Sinha, H. K.; Yates, K.; *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 7085–7093. f) Jödicke, C. J.; Lüthi, H. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 252–264. g) Jamorski, C.; Foresman, J. B.; Thilgen, C.; Lüthi, H. P.; *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 8761–8771. h) Amatast, Y.; *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 7225–7235.
- ⁴⁴ a) Azumaya, H. Kagechika, Y. Fujiwara, M. Itoh, K. Yamaguchi, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 2833 – 2838. b) Lewis, F. D.; Long, T. M.; *J. Phys. Chem.: A*, **1998**, 102, 5327–5332.
- ⁴⁵ Braun, D.; Retting, W.; Delmond, S.; Létard, J.–F.; Lapouyade, R.; *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 6836 – 6841.
- ⁴⁶ Morozumi, T.; Anada, T.; Nakamura, H.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2923–2931.
- ⁴⁷ a) Arimoni, S.; Bosch, L. I.; Ward, C. J.; James, T. D.; *Tetrahedron Lett.*; **2001**, 42, 4553–4555. b) Bosch, L. I.; Mahon, M. F.; James, T. D.; *Tetrahedron. Lett.*; **2004**, 45, 2859–2862.
- ⁴⁸ Speiser, S.; *J. Photochem.*, **1983**, 22, 195–211.
- ⁴⁹ a) Morozumi, T.; Higara, H.; Nakamura, H.; *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 2, 146–147. b) Morozumi, T.; Hama, H.; Nakamura, H.; *Anal. Sci.*, **2006**, 22, 659–661. c) Kim, J.; Morozumi, T.; Nakamura, H.; *Org. Lett.*, **2007**, 9, 4419–4422. d) Kim, J.; Morozumi, T.; Kurumatani, N.; Nakamura, H.; *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 1984–1987. e) Aoki, S.; Kagata, D.; Shiro, M.; Takeda, K.; Kimura, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13377–13390.
- ⁵⁰ a) Crampton, M. R.; Greenhalgh, C.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1986**, 873–878. b) Bacaloglu, R.; Bunton C. A.; Ortega, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3512–3518.
- ⁵¹ Hosangadi, B. D.; Dave, R. H.; *Tetrah. Let.*, **1996**, 37, 35, 6375–6378
- ⁵² Abe, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1960**, 33, 220–222.
- ⁵³ Venturini, C. G. Estudos do Comportamento de Corantes Solvatocrômicos em Soluções de Ciclodextrinas. Blumenau, **2005**. P. 77. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau.
- ⁵⁴ . a) Ribeiro, S.; Kanazawa, A.; Navarro, D. M. A. F.; Moutet, J. C.; Navarro, M.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10, 3735–3745.
- ⁵⁵ Padwa, A.; *Chem. Rev.* 1977, **77**, 37–68.
- ⁵⁶ a) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W.; *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3899–4031. b) Closs, G. L.; Miller, J. R.; *Science*, **1988**, 240, 440–447.
- ⁵⁷ a) Irie, M.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1685–1716. b) Morimoto, M.; Kobatake, S.; Irie, M.; *Chem. Commun.*, **2006**, 2656–2658.
- ⁵⁸ Nespurek, S.; Schnabel, W.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **1994**, 81, 37–43.
- ⁵⁹ a) Mir, M.; Marquet, J.; Massot, O.; *Tetrahedron*, **1999**, 55, 12603–12614. b) Porter, C. C.; *Anal. Chem.*, **1955**, 27, 5, 805–807. c) Bacaloglu, R.; Bunton C. A.; Ortega, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1041–1047. d) Bacaloglu, R.; Blaskó, A.; Bunton C. A.; Ortega, F.; Zucco, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7708–7718.

e) Görner, H.; Döpp, D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, 159, 219–225. f) Singh, J. O., Anunziata, J. D., Silber, J. J., *Can. J. Chem.*, **1985**, 63, 903-907.

⁶⁰ Lee, J. D.; Química Inorgânica: Um novo texto conciso, Trad. Da 3ª edição inglesa, Editora Edgard Blücher Ltda, 1980, pag. 134-136.

⁶¹ Juliarena, M. P.; Ruiz, G. T.; Wolcan, E.; Lezna, R. O., Feliz, M. R., Ferraudi, G. Guerrero, J.; *Organometallics*, **2007**, 26, 272-280.

⁶² F. X.; Kiemle, David ; Identificação de Compostos Orgânicos, 3ª Edição, Editora Guanabara, pag.94-95.

⁶³ a) Santos, E. S.; Estudo Das Propriedades Estruturais Das Ligas Amorfas De Carbono Nitrogênio Hidrogenadas, **2006**, p. 56, Dissertação de Mestrado, *Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento*, São José dos Campos, SP. b) Capistrano, B. J. S.; Síntese e caracterização de componentes nanoestruturados de células a combustível de óxidos sólidos, **2008**, p 56, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

⁶⁴ a) Huppert, D.; Rand, S. D.; Rentzepis, P. M.; Barbara, P. F.; Struve, W. S.; Grabowski, Z. R. *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 5714–5719. b) Rettig, W. In *Topics of Current Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 1994; p 254–. c) Lippert, E.; Rettig, W.; Bonacic-Koutecký, V.; Heisel, F.; Mieche, J. A.; *Adv. Chem. Phys.* **1987**, 68, 1–.

⁶⁵ Heldt, J.; Gormin, D.; Kasha, M.; *Chem. Phys.*, **1989**, 136, 321-334.

⁶⁶ a) Fukuzumi, s.; Yoshida, Y.; Okamoto, K.; Imahori, H.; Araki, Y.; Ito, O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6794–6795. b) Heldt, J.; Heldt, J. R.; Szatan, E.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1999**, 121, 91–97.

⁶⁷ Brozis, M.; Heldt, J.; Heldt, J. R.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1999**, 128, 39–45.

⁶⁸ Bissell, R. A.; de Silva, A. P.; Gumaratne, H. Q. N.; Lynch, P. L. M.; Maguire, G. E. M.; Sandanayaka, K. R. A.; *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 187–195

⁶⁹ a) Mataga, N.; *Pure Appl. Chem.*, **1993**, 65, 1605–1610. b) Wang, H.; Zhang, B. W.; Cao, Y.; *J. Photochem. Photobiol. A*, **1995**, 92, 29–34.

⁷⁰ Reichardt, C.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH: Weinheim; **1988**, p. 285-405.

⁷¹ O'Connell, E. J. Jr.; Delmauro, M.; *J. Photochem. Photobiol.*, **1971**, 14, 189-195.

⁷² Anjos, F. S. C.; Filmes e beads à base de quitosana:: incorporação de compostos luminescentes e estudos de interações hospedeiro-hóspede. Recife, 2005. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental.

⁷³ Llanos, G. R., Sefton, M.V.; *Macromolecules*, **1991**, 24, 6065-6072.

⁷⁴ Anjos, D. S. C.; Blendas de PDMS-PMMA: preparação e compatibilização com organosilano. Recife, 2006. 207 folhas Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental.