

MARCELO DOS SANTOS AZEVEDO

**ESTUDO MECÂNICO-QUÂNTICO
DE COMPOSTOS DE INCLUSÃO
COM MOLÉCULAS FOTOCRÔMICAS**

CURITIBA

2007

MARCELO DOS SANTOS AZEVEDO

**ESTUDO MECÂNICO-QUÂNTICO
DE COMPOSTOS DE INCLUSÃO
COM MOLÉCULAS FOTOCRÔMICAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, Área de Concentração: Físico-Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador:
Prof. Dr. Joaquim Delphino Da Motta Neto

CURITIBA

2007

A994e

Azevedo, Marcelo dos Santos

Estudo mecânico-quântico de compostos de inclusão com moléculas fotocromicas / Marcelo dos Santos Azevedo. – Curitiba, 2007.

85 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2007.

Orientador: Joaquim Delphino Da Motta Neto .

Bibliografia: p. 81-85.

1. Fotocromismo. 2. Dispositivos de armazenamento holográfico (Ciência da computação). 3. Compostos heterocíclicos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Da Motta Neto, Joaquim Delphino. III. Título.

CDD: 547.59

TERMO DE APROVAÇÃO

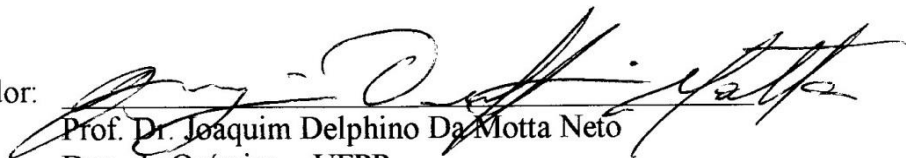
**ESTUDO MECÂNICO-QUÂNTICO DE COMPOSTOS DE INCLUSÃO COM MOLÉCULAS
FOTOCRÔMICAS**

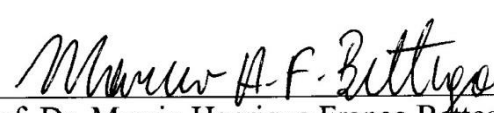
por


MARCELO DOS SANTOS AZEVEDO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Joaquim Delphino Da Motta Neto
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettiga
Dep. de Física - UFPR


Prof. Dr. Lauro Camargo Dias Júnior
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 31 de outubro de 2007.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai e padrinho Augusto Francisco de Castro *in memoriam* e às minhas duas mães Eva dos Santos Azevedo e Angelina Carossielo de Castro por todo o empenho, carinho, apoio e dedicação, durante a minha vida.

Ao M.Sc. Charles Narloch, por toda a paciência, companheirismo, apoio financeiro e todo estímulo.

À minha família: Ivone, Mauren, Mariana e Mauricio pelo apoio, paciência e empenho.

Ao orientador Joaquim Delphino Da Motta Neto e família, pela paciência, pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Eduardo Lemos de Sá, Harley Paiva Martins Filho, Carlos Jorge da Cunha e Lauro Camargo Dias Jr. pelas sugestões feitas ao trabalho.

À Prof^a. Dra. Shirley Nakagaki Bastos pela inestimável ajuda, generosidade, conselhos e sugestões.

À Prof^a Dr^a Jaísa Fernandes Soares pelo apoio precioso em horas muito difíceis.

À M.Sc. Cristina Aparecida Setúbal pelo apoio inigualável, longas conversas e cafés e pelo suporte tecnológico para a conclusão deste trabalho.

Ao Secretário da Pós-Graduação Marcelino Câmara pela paciência em repetir muitas vezes as mesmas informações.

À Prof^a Dra. Adélia Silvia Angeli Teixeira de Paula por uma ajuda indireta, mas muito preciosa na finalização de trabalho.

À Prof.^a Dra. Maria Elena Walter que me apoiou e me incentivou a realização deste trabalho muito antes que o projeto tivesse início.

Ao amigo José Luiz Borges dos Santos por me ensinar os primeiros passos em Curitiba.

A Denis Jeison Gulin pelos ensinamentos iniciais e ajuda com o sistema operacional FreeBSD.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, pois certamente sem ajuda e o apoio de tão diferentes pessoas, que dispuseram de um tempo tão precioso não poderia jamais ter realizado esta tarefa.

Muito obrigado

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Índice.....	v
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tabelas.....	viii
Resumo	ix
Abstract.....	x
Capítulo I - Introdução.....	1
Capítulo II - Histórico	6
Capítulo III - Objetivos.....	10
Capítulo IV.....	11
4.1 Propriedades de Interesse	11
4.1.1 Energia de um sistema de camada fechada.....	11
4.1.2 Regras de Seleção para Transições Eletrônicas.....	12
4.1.3 Coeficiente de Absortividade Molar	13
4.1.4 Forças de Oscilador.....	13
Capítulo V -Fotocromismo.....	15
5.1 Moléculas Fotocrômicas	15
Capítulo VI - Metodologia	19
6.1 Recife Model 1 - RM1	21
6.2 Parametrização espectroscópica do modelo <i>Intermediated Neglect of Differential Overlap</i> - INDO/S	25
Capítulo VII - Resultados e Discussão	28
7.1 Validação da Metodologia Empregada nos Cálculos	28
7.1.1 Otimização das Geometrias.....	28
7.1.2 Espectros de Absorção.....	32
7.2 Compostos fotocrômicos	35
7.2.1 Espiropiranos	36
7.2.2 Fulgidas e Fulgimidas.....	41
7.3 Espiropiranos.....	46
7.3.1 6-nitro-BIPS	46
7.3.2 6,8-dinitro-BIPS	52
7.3.3 6,8,10-trinitro-BIPS	56
7.3.4 Conclusões.....	58
7.4 Gaiolas	59
7.4.1 Vértice de $(Zn_4O)^{6+}$	61
7.4.2 Espaçadores: BDC, BPDC, TPBC e PDC	61
7.4.3 Modelo de IRMOF-14	65
Capítulo VIII - Conclusões.....	68
Referências	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático do armazenamento de dados em duas e três dimensões.....	2
Figura 2 - Estrutura de $\{ [Cd(4,4'-bpy)_2] (NO_3)_2 \}_\infty$	5
Figura 3 - Estrutura molecular e mudança de cor fotoquímica e termicamente induzida do tetraceno.....	6
Figura 4 - Espectro de absorção experimental do tetraceno.....	6
Figura 5 - Estrutura molecular do 2,3,4,4 tetracloronaftaleno-1(4H)-ona (β -TCDHN).....	7
Figura 6 - Estrutura molecular do 1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indol] ou 6-nitro-BIPS (BIPS - Benzo Indol Pyran Spyro).....	8
Figura 7 - Esquema da técnica de excitação de dois fótons em seção cruzada.....	9
Figura 8 - Representação esquemática da quebra da ligação $C_{\text{espiro}}-O$ por via fotoquímica.....	15
Figura 9 - Diagrama de energia para processo de excitação com dois fótons.....	16
Figura 10 - Esquema da fotoreação da conversão de espiropirano e merocianina.....	17
Figura 11 - Ilustração esquemática da reação fotoquímica do espiropirano.....	18
Figura 12 - Estrutura molecular do espiropirano.....	28
Figura 13 - Estrutura molecular da merocianina.....	29
Figura 14 - Estrutura molecular dos espiroindolilpiranos.....	32
Figura 15 - Espectro ideal para um fotocrômico para MOT.....	35
Figura 16 - Estrutura básica dos espiropiranos analisados neste trabalho.....	36
Figura 17 - Esquema mostrando a ortogonalidade entre os planos formado pelos grupos presos ao carbono assimétrico.....	38
Figura 18 - Geometria otimizada da forma fechada da molécula 2.....	38
Figura 19 - Geometria otimizada da forma aberta da molécula 2.....	39
Figura 20 - Geometria otimizada da forma fechada da molécula 3.....	39
Figura 21 - Geometria otimizada da forma aberta da molécula 3.....	39
Figura 22 - Espectros sobrepostos das formas fechada e aberta da molécula 2.....	40
Figura 23 - Espectros sobrepostos das formas fechada e aberta da molécula 3.....	40
Figura 24 - Diferenças estruturais entre as fulgimidas e fulgidas.....	41
Figura 25 - Estrutura básica das fulgidas e fulgimidas.....	41
Figura 26 - Geometria otimizada da forma aberta da molécula 21.....	43
Figura 27 - Geometria otimizada da forma fechada da molécula 21.....	44
Figura 28 - Geometria otimizada da forma aberta da molécula 28.....	44
Figura 29 - Geometria otimizada da forma fechada da molécula 28.....	44
Figura 30 - Espectros sobrepostos das formas fechada e aberta da molécula 21.....	45
Figura 31 - Espectros sobrepostos das formas fechada e aberta da molécula 28.....	45
Figura 32 - Estrutura do 6-nitro-BIPS com destaque para os ângulos diédricos.....	47
Figura 33 - Geometria RM1 otimizada da forma aberta, confôrmero TTT.....	48
Figura 34 - Geometria RM1 otimizada da forma fechada, confôrmero A.....	48
Figura 35 - HOMO do confôrmero A da forma fechada do 6-nitro-BIPS.....	51
Figura 36 - LUMO do confôrmero A da forma fechada do 6-nitro-BIPS.....	51
Figura 37 - Conjunto de espectros calculados para 6-nitro-BIPS.....	52
Figura 38 - Geometria otimizada (RM1) de 6,8-dinitro-BIPS, forma aberta TTT.....	53
Figura 39 - Geometria otimizada (RM1) de 6,8-dinitro-BIPS, forma fechada A.....	54
Figura 40 - Conjunto de espectros calculados para 6,8-dinitro-BIPS.....	55
Figura 41 - Estrutura molecular do 6,8,10-trinitro-BIPS.....	56
Figura 42 - Conjunto de espectros calculados para 6,8,10-trinitro-BIPS.....	57
Figura 43 - Estrutura de raio-x do IRMOF-1.....	60

Figura 44 - Estrutura molecular de BDC, BPDC, TPBC e PDC.....	62
Figura 45 - Geometria otimizada (RM1) de BDC.....	63
Figura 46 - Geometria otimizada (RM1) de BPDC	64
Figura 47 - Geometria otimizada (RM1) de TPDC	64
Figura 48 - Geometria otimizada (RM1) de PDC.....	64
Figura 49 - Orientação relativa dos espaçadores nas estruturas tipo IRMOF.....	65
Figura 50 – Geometria de partida da estrutura “none” em modelo <i>space filling</i>	66
Figura 51 – Geometria de partida da estrutura “none+ empty”	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas moleculares de algumas moléculas fotocrômicas.....	4
Tabela 2 - Intensidades das transições eletrônicas.....	13
Tabela 3 - Relação entre os valores de coeficiente de absorvidade molar e força de oscilador para diversos tipos de bandas	14
Tabela 4 - Erros médios absolutos para as propriedades envolvidas na parametrização dos métodos AM1, PM3, PM5 e RM1	24
Tabela 5 - Dados Termodinâmicos	29
Tabela 6 - Comprimentos de ligação das formas espiropirano e merocianina mostrados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.....	30
Tabela 7 - Ângulos de ligação das formas espiropirano e merocianina mostrados nas Figuras 10 e 11	31
Tabela 8 - Posição e intensidade das principais bandas que aparecem no espectro de absorção experimental em etanol para diversos substituintes dos espiroindolilpiranos.....	33
Tabela 9 - Posição das principais bandas que aparecem no espectro de absorção experimental em etanol para diversos substituintes dos espiroindolilpiranos.....	34
Tabela 10 - Substituintes dos espiropiranos analisados neste trabalho.....	36
Tabela 11 - Nome dos espiropiranos analisados.	37
Tabela 12 - Substituintes das fulgidas e fulgimidas analisados neste trabalho.	42
Tabela 13 - Nome das fulgidas e fulgimidas analisadas.	42
Tabela 14 - Resultados das otimizações de geometria de 6-nitro-BIPS.	47
Tabela 15 - Espectros de absorção calculados (INDO/S) de 6-nitro-BIPS.....	49
Tabela 16 - Espectros de absorção calculados (INDO/S) de 6-nitro-BIPS.....	50
Tabela 17 - Resultados das otimizações de geometria (RM1) de 6,8-dinitro-BIPS...	53
Tabela 18 - Espectros de absorção calculados (INDO/S) de 6,8-dinitro-BIPS.....	54
Tabela 19 - Espectros de absorção calculados (INDO/S) de 6,8-nitro-BIPS.....	55
Tabela 20 - Resultados de otimizações RM1 dos espaçadores dianiônicos.....	63

RESUMO

Nos últimos anos tem havido intensa pesquisa sobre novos compostos que possam ser empregados como dispositivos de armazenamento de dados para uso em Informática. Estes compostos são atraentes para tal uso devido a apresentarem fotocromismo. Neste estudo tentamos utilizar a Mecânica Quântica como instrumento de análise inicial de moléculas fotocromicas para esta utilização tecnológica, baseados em critérios sugeridos por grandes grupos de pesquisa em fotocromicos com esta finalidade. Entretanto, sugerimos a utilização como meio de suporte para o fotocromico de uma rede molecular com características covalentes de estrutura tridimensional com propriedades mecânicas e estruturais bem definidas, assim como a utilização da técnica de excitação de dois fótons em seção cruzada para alterar o estado do composto fotocromico por excitação. Entre as diversas classes de composto disponíveis na literatura, os dados obtidos sugerem a utilização do 6-nitro-BIPS como o fotocromico com características mais apropriadas. Neste trabalho foi examinada a espectroscopia de fotocromicos conhecidos. As geometrias foram otimizadas em nível RM1, e os espectros foram calculados para cada geometria otimizada usando-se o método INDO/S. O aspecto geral dos espectros é correto quanto à ordenação das bandas. Os resultados obtidos são discutidos em detalhe, mostrando que a metodologia empregada é adequada para a descrição do comportamento espectroscópico dos compostos estudados, permitindo a proposição de moléculas inéditas usando-se apenas cálculos de Mecânica Quântica.

Palavras-Chave: Fotocromismo, memória ótica tridimensional (MOT), espiropiranos, RM1, INDO/S.

ABSTRACT

There has been an intense research on new compounds that can be used as data storage devices for use in Informatics. Such compounds are known to exhibit photochromism. In this work we use Quantum Chemistry as initial analysis tool on a series of photochromic molecules. We review the criteria previously suggested by other research groups. Since the photochromic molecules need a support media, we suggest the employment of a molecular grid with three-dimensional covalent structure. In addition, we envision the use of the cross beam two photon excitation technique to change the state of the photochromic through excitation. Among the several classes of compounds available in the literature, our results suggest the use of 6-nitro-BIPS as this was the photochromic whose calculated properties were the most appropriate. In this work we have examined the spectroscopy of a number of known photochromic compounds. Geometries were optimized at the semiempirical RM1 level, and spectra were calculated for each optimized geometry using the INDO/S method. The calculated spectra reproduce the available experimental data. We discuss the obtained results in detail, showing that the chosen methodology properly describes the spectroscopic behaviour of the studied compounds, allowing for the proposition of new molecules using Quantum Mechanical calculations.

Keywords: Photochromism, three-dimensional optical memory (TOM), spiropyranes, RM1, INDO/S.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Atualmente, o gerenciamento de informações digitalizadas é primordial no desenvolvimento e estruturação de muitas atividades humanas. Apesar de sua importância, inúmeros fatores ainda limitam e condicionam a manipulação de dados. Uma destas situações limite se refere aos equipamentos usados para armazenamento.

Muitas aplicações comerciais e militares geram enorme quantidade de dados, sendo necessário o armazenamento destes dados em dispositivos com pequeno tempo de acesso e rápido processamento, então o limite computacional é facilmente atingido.

Em se tratando de unidades de armazenamento de dados a unidade de medida de um dispositivo para esta finalidade é o bit. O bit (simplificação para dígito binário, "*Binary digit*") é a menor unidade de informação usada na Computação e na Teoria da Informação. Fisicamente, o valor de um bit é, de uma maneira geral, armazenado como uma carga elétrica acima ou abaixo de um nível padrão em um único capacitor, que é o componente que armazena energia num campo elétrico, pelo acúmulo de um desequilíbrio interno de carga elétrica [1].

Segundo Parthenopoulos e Rentzepis [2], um dispositivo de memória bidimensional possui uma capacidade teórica de armazenamento (proporcional a $1/\lambda^2$, onde λ é o comprimento de onda em nanômetros) igual a $3,5 \times 10^8$ bit.cm⁻² para $\lambda = 532$ nm, enquanto em uma memória tridimensional a densidade máxima de armazenamento é igual a $6,5 \times 10^{12}$ bit.cm⁻³. Estes valores representam os limites

superiores da capacidade máxima de armazenamento. Comparando-se estes valores, conclui-se que há mais vantagens no uso de dispositivos tridimensionais ao invés de dispositivos bidimensionais. Na Figura 1 é mostrado o diagrama esquemático do armazenamento de dados em duas e três dimensões.

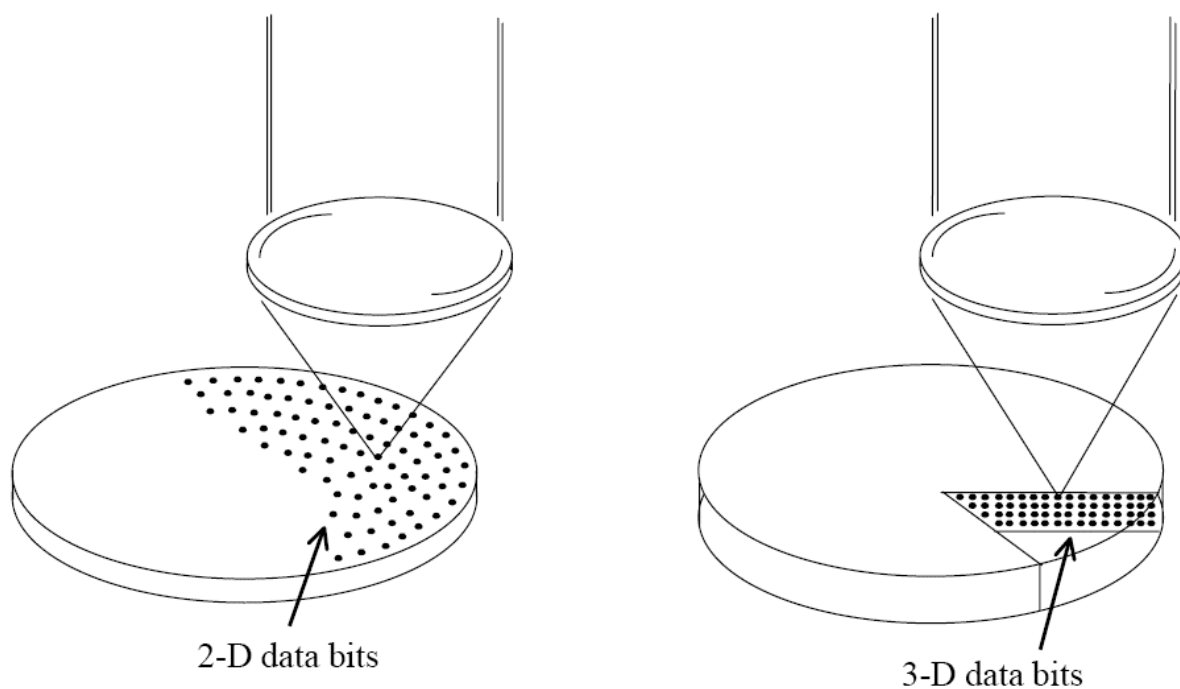


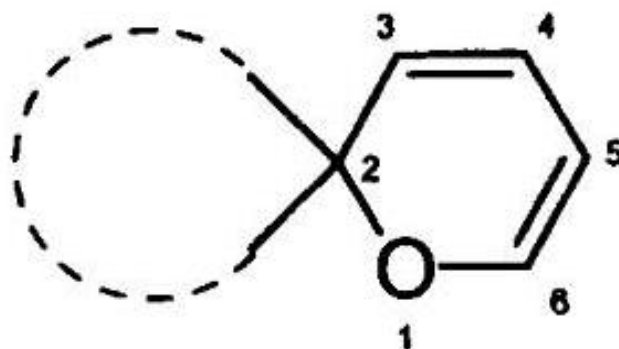
Figura 1 - Diagrama esquemático do armazenamento de dados em duas e três dimensões [39].

A concepção de um dispositivo que tenha uma capacidade de armazenamento com uma ordem de grandeza igual a 10^{12} bit.cm⁻³, possibilitando o acesso aos dados na ordem de milisegundos em relação aos equipamentos atuais é bem-vinda, visto que o esforço computacional é medido não somente na capacidade de armazenamento, mas também na rapidez com que estas informações são acessadas [2].

O fenômeno denominado fotocromismo tem sido aplicado no desenvolvimento de dispositivos óticos tridimensionais [3-6]. Segundo a definição estabelecida pela IUPAC, fotocromismo é “a mudança reversível de cor induzida por luz” [7]. As moléculas que estão sujeitas a sofrer alterações por fotocromismo são denominadas

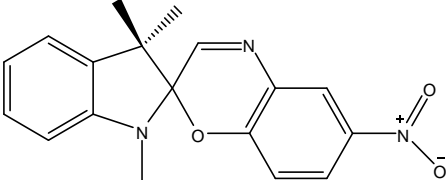
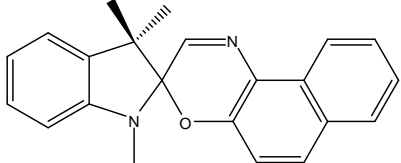
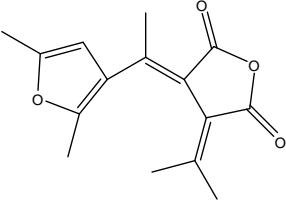
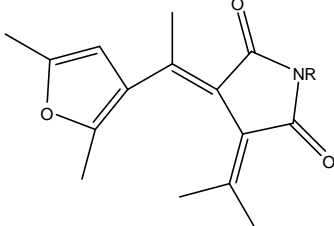
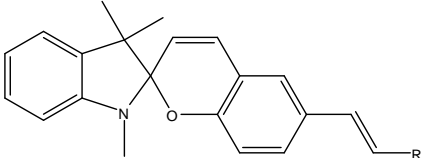
fotocrômicos. Como exemplos de moléculas fotocrômicas podem ser citadas as seguintes classes de compostos: espiropiranos, espiroxazinas, espirodiidroindolizinas, cromenos, anis, fulgidas e fulgimidas, diariletilenos, azo-compostos e compostos aromáticos policíclicos.

A designação “espiropiranos” refere-se, em geral, a um (substituído) 2H-pirano com um segundo sistema de anéis, normalmente (mas não necessariamente) heterocíclicos, ligado ao átomo 2-carbono do pirano de uma forma espiro, ou seja, um átomo de carbono é comum a ambos os anéis. A parte “pirano” do “espiropirano” normalmente refere-se ao 2H-1-benzopirano:



Na Tabela 1 estão mostradas as estruturas moleculares de algumas moléculas fotocrômicas.

Tabela 1 – Estruturas moleculares de alguns compostos fotocromicos [3].

Nome	Estrutura
Espiropirano	 <p data-bbox="695 580 1331 613">1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[cromeno-2,2'-indolina]</p>
Espirooxazina	 <p data-bbox="657 781 1366 819">1,3,3-trimetilespiro[indolil-2,3'-nafto[2,1-<i>b</i>][1,4]oxazina]</p>
Fulgida	 <p data-bbox="665 1028 1358 1088">(E)-3-(1-(2,5-dimetilfurano-3-il)etilidene)-4-(propan-2-ilideno)dihidrofuran-2,5-diona</p>
Fulgimida onde R = hidrocarboneto	
Espiroindolilpirano	

Foi sugerido recentemente por C.J. da Cunha¹ como dispositivo de armazenamento de dados um conjunto formado por moléculas fotocromicas (*guest*) inseridas em uma rede molecular tridimensional (*host*). Como exemplo de *host* pode-se citar o retículo quadrado bidimensional composto de cádmio(II) e 4,4'-bipiridina (bpy) que possui a fórmula molecular $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2\}_\infty$, sugerido por Fujita e

¹ Carlos Jorge da Cunha, Departamento de Química, Centro Politécnico, UFPR. Comunicação pessoal, 2005.

colaboradores [9], cuja a estrutura molecular está parcialmente representadas colocada na Figura 2 a seguir.

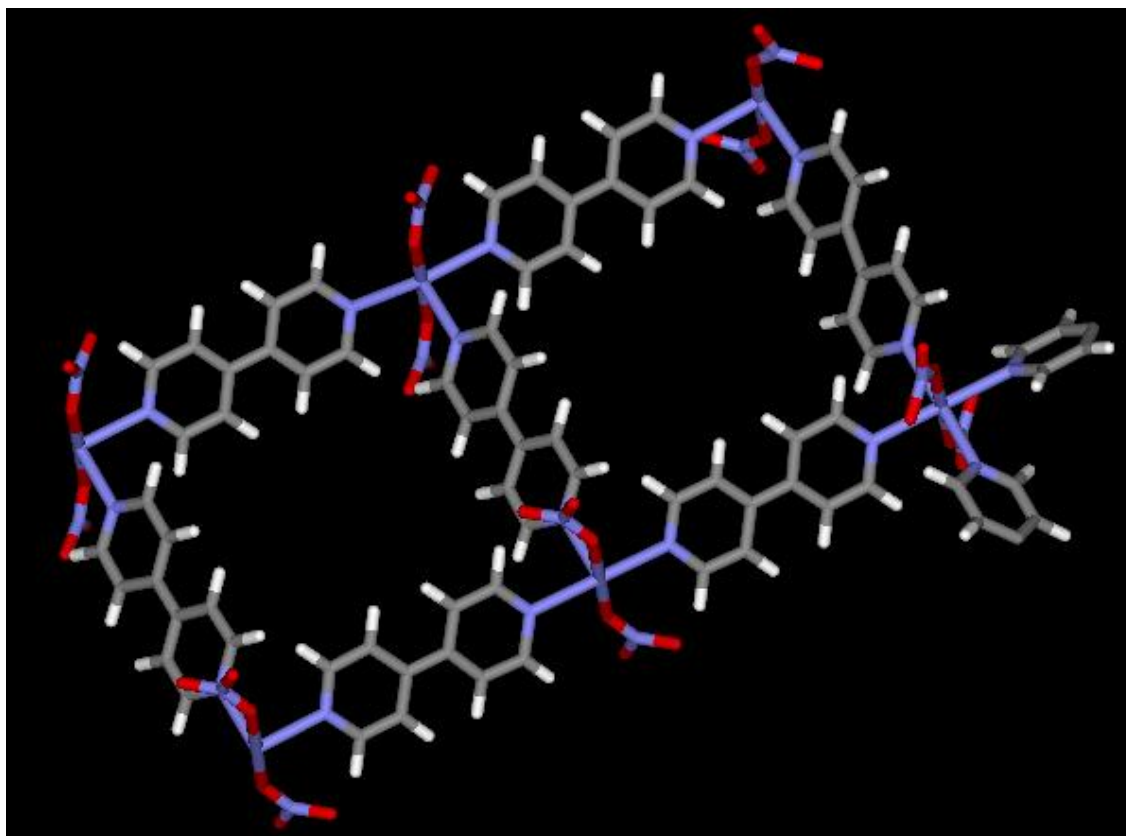


Figura 2 – Estrutura parcial de $\{[Cd(4,4'-bpy)_2](NO_3)_2\}_\infty$ [9]

Entre as possibilidades existentes na literatura, se destacam também as redes tridimensionais sugeridas pelo grupo de pesquisa liderado por Omar M. Yaghi da Universidade da Califórnia em Los Angeles [8].

A pesquisa acerca de novos materiais que tenham baixo custo, alta capacidade de estocagem e grande desempenho é um campo que pode ser auxiliado por estudos de Mecânica Quântica. Esta pode estimar a tendência do comportamento espectral dos fotocromicos sob absorção de luz.

CAPÍTULO II

HISTÓRICO

As primeiras observações sobre alterações causadas por radiação eletromagnética estão nos estudos sobre fotocromismo iniciados por Fritzsche [10] em 1867. Fritzsche observou que soluções de tetraceno (de cor alaranjada), quando expostas à luz visível, sofriam descoloração e tinham a cor original regenerada na ausência de luz ou sob aquecimento. Na Figura 3 está mostrada a estrutura molecular do tetraceno e a mudança de coloração observada por Fritzsche. Na Figura 4 está colocado o espectro de absorção do tetraceno [38].

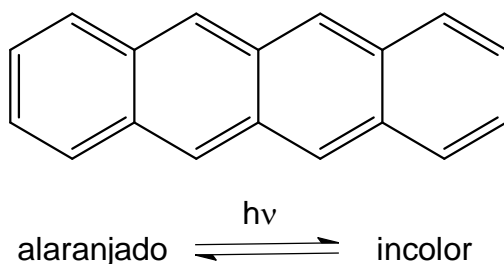


Figura 3 – Estrutura molecular e mudança de cor fotoquímica e termicamente induzida do tetraceno.

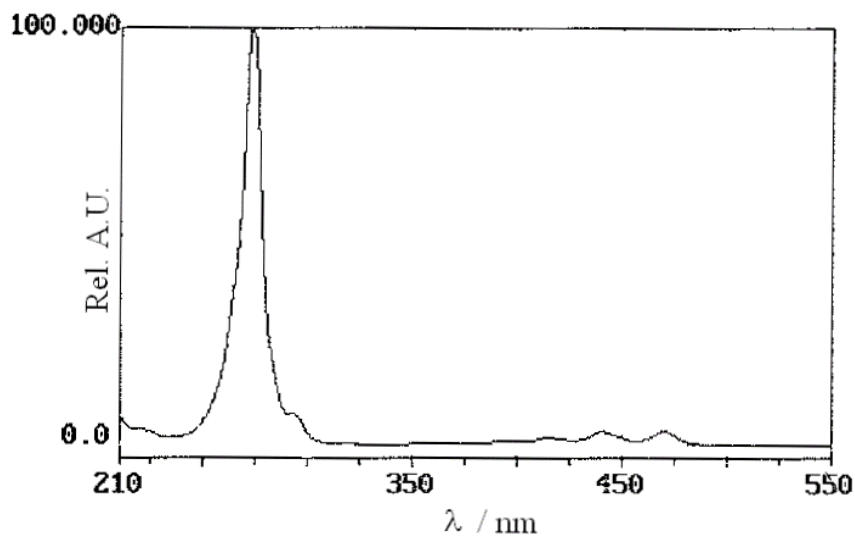


Figura 4 - Espectro de absorção experimental do tetraceno [38].

Em 1876, ter Meer [11] observou que havia uma mudança de cor do sal de potássio de dinitroetano em estado sólido e descreveu esta mudança da seguinte forma: *São formados cristais de cor amarelo límpido com forte brilho, que ao ar e luz escurecem e se tornam vermelhos. No escuro a cor vermelha desaparece.* Phipson [12] em 1881 notou que o pilar de um portão durante o dia tinha cor preta e a noite cor branca (devido a um pigmento de zinco, provavelmente *lithopone*). Em 1899, Marwald [13] estudou a mudança reversível da cor do 2,3,4,4 tetracloronaftaleno-1(4H)-ona (Figura 5) em estado sólido. Ele acreditava que era um fenômeno puramente físico, nomeando-o de *Phototropie* (“fototropia”).

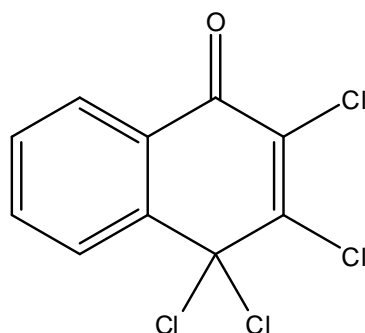


Figura 5 – Estrutura molecular do 2,3,4,4 tetracloronaftaleno-1(4H)-ona (β -TCDHN) [2].

Nos anos que se seguiram o interesse pelo fotocromismo foi limitado. No período de 1940 a 1950, houve um aumento no interesse nos estudos de síntese e mecanismos, com destaque do grupo de pesquisa de Hirshberg e Fischer no Instituto Weissmann, em Israel. Em 1950, Hirshberg [14] sugeriu o termo “fotocromismo”, do grego $\varphi\omega\zeta$ (*phos*=luz) e $\chi\rho\omega\mu\alpha$ (*chroma*=cor), para descrever o fenômeno. Este é o termo utilizado atualmente. Entretanto, isto não é limitado a

compostos coloridos; o termo é aplicado a sistemas que absorvem a partir do UV distante até o IR.

Em 1952, Fischer e Hirshberg [15] relataram comportamento fotocromico na classe dos espiropiranos, que são moléculas orgânicas heterocíclicas ligadas através de um carbono assimétrico comum aos ciclos (Figura 6).

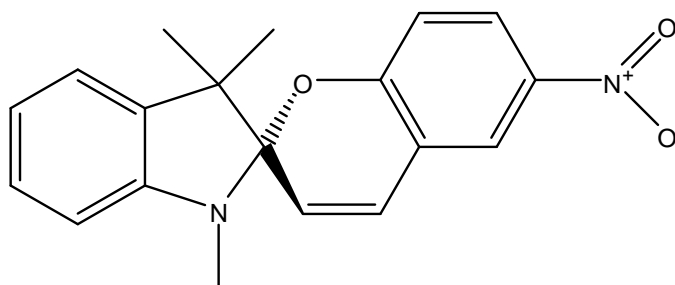


Figura 6 – Estrutura molecular do 1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indol] ou 6-nitro-BIPS (BIPS - Benzo Indol Pyran Spyro).

No ano de 1956, Hirshberg [3] sugeriu a possibilidade do uso desta classe de compostos como memória fotoquímica gravável. Porém, a continuidade desse estudo teve que aguardar o desenvolvimento de equipamentos e técnicas mais acuradas, como *lasers* mais potentes, a compilação de dados experimentais sobre fotocromismo de compostos orgânicos e a elucidação de mecanismos de reação.

O estudo do fotocromismo expandiu durante a década de 1960 em paralelo com desenvolvimento de métodos físicos (IR, RMN, raios-X, UV, espectroscopia resolvida no tempo) e a síntese orgânica. Entretanto, a fotodegradação de famílias de fotocromicos orgânicos conhecidos limitou o potencial de aplicação [16].

O ressurgimento da pesquisa neste campo teve inicio na década de 1980, essencialmente devido ao desenvolvimento de derivados de espiroxazinas e cromenos resistentes à fotodegradação [29]. Estes compostos estimularam a fabricação e comercialização de lentes oftalmológicas fotocromicas. Desde então,

outros sistemas comerciais têm sido desenvolvidos e novos sistemas fotocromicos têm sido descobertos [7].

Neste mesmo período, Parthenopoulos e Rentzepis [1] sugeriram um dispositivo de memória ótica tridimensional (MOT) baseado no comportamento fotocromico de um derivado de espiropirano disperso em matriz polimérica, utilizando a técnica de excitação de dois fótons em seção cruzada (Figura 7).

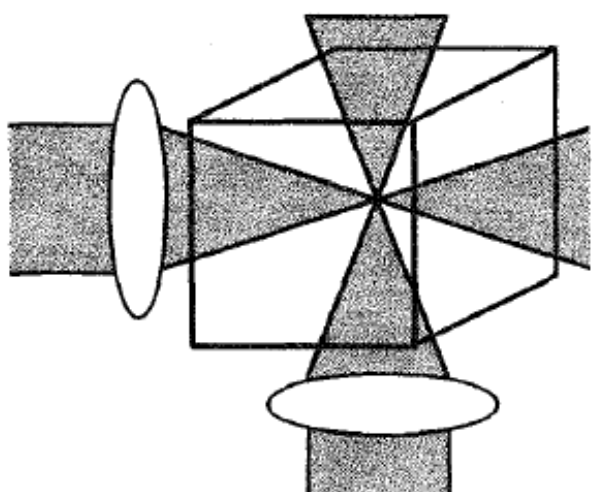


Figura 7 - Esquema da técnica de excitação de dois fótons em seção cruzada [5].

Atualmente, existem dois grandes grupos de pesquisa abordando o estudo de MOTs. Um de origem japonesa, cujo estudo está direcionado para moléculas de grandes dimensões e de grande simetria [17], e outro envolvendo pesquisadores americanos e russos [18], com estudos de fotocromicos dispersos em materiais poliméricos e/ou vítreos.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

Dado que este é um campo de pesquisa relativamente novo, é interessante saber se a teoria pode nos ajudar a caracterizar os sistemas de interesse. Logo o objetivo geral deste trabalho é examinar a possibilidade de usar cálculos de Mecânica Quântica para caracterizar a espectroscopia de compostos fotocrômicos, permitindo a proposição de um conjunto constituído por dois tipos de moléculas:

- Moléculas com características fotocrômicas (*guest*),
- Moléculas com características de uma rede tridimensional (*host*), na qual que é inserida a molécula do primeiro tipo.

Os objetivos específicos foram:

- Obter as geometrias otimizadas através da minimização de energia dos compostos pesquisados através de cálculos em nível semi-empírico RM1.
- Estimar os espectros de absorção eletrônica para cada geometria otimizada usando-se a técnica INDO/S.
- Obter uma descrição da estabilidade e espectroscopia do conjunto molecular proposto, estudando as correlações entre os parâmetros físico-químicos calculados (entalpias de formação, energias de transição, forças de oscilador) e os dados experimentais disponíveis na literatura.

CAPÍTULO IV

PROPRIEDADES DE INTERESSE

Neste capítulo iremos abordar brevemente aspectos importantes relacionados com as propriedades calculadas neste trabalho.

4.1 Energia de um sistema de camada fechada.

Em modelagem molecular geralmente o foco energético está no estado fundamental, no qual a maioria das moléculas possui uma configuração eletrônica de camada fechada (*closed shell*). Neste tipo de configuração, os N elétrons do sistema estão distribuídos por $N/2$ orbitais e existem dois sistemas de spin associados a cada orbital espacial ψ_i , $\psi_i\alpha$ e $\psi_i\beta$. A energia eletrônica de tal sistema pode ser calculada de forma análoga à energia da molécula de hidrogênio. A energia de cada elétron movendo-se no campo dos núcleos, ocupando um orbital χ_i contribui com uma energia $H_{ii}^{caroço}$. Se existem dois elétrons no orbital então a energia é igual a $2H_{ii}^{caroço}$. E para $N/2$ orbitais a contribuição total de energia será [19]

$$\sum_{i=1}^{N/2} 2H_{ii}^{caroço} . \quad (1)$$

Se consideramos os termos de interação elétron-elétron, a interação entre cada par de orbitais ψ_i e ψ_j envolve um total de quatro elétrons. Existem quatro formas nas quais dois elétrons em um orbital podem interagir em um contexto de forças Coulômbicas com dois elétrons num segundo orbital, portanto resultando em

um termo $4J_{ij}$. (sendo J igual à integral de Coulomb). No entanto, existem apenas duas formas de obter elétrons emparelhados a partir deste arranjo dando uma contribuição total de troca de $-2K_{ij}$. Finalmente, a interação de Coulomb entre cada par de elétrons no mesmo orbital deve ser incluída. Não há interação de troca porque os elétrons têm spins antiparalelos. A energia total é dada como [19]

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii}^{caroço} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2)$$

4.2 Regras de Seleção para Transições Eletrônicas

A probabilidade de que uma transição entre dois estados seja induzida por um campo elétrico oscilante de uma onda luminosa é proporcional ao quadrado da integral de momento de transição. Para uma transição eletrônica, a integral de momento M pode ser escrita como [20]

$$M = \int \psi_v^* \psi_v d\tau_n \int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e \int \psi_s^* \psi_s d\tau_s, \quad (3)$$

onde ψ_v , ψ_e , ψ_s , ψ_v , ψ_e e ψ_s são as funções de onda vibracionais, eletrônicas e de spin do estado excitado e fundamental, respectivamente e $\hat{\mu}_e$ é o operador momento de dipolo dependente das coordenadas eletrônicas.

A integral vibracional $\int \psi_v^* \psi_v d\tau_n$ é chamada fator de Franck-Condon. A equação 3 é a base para as regras de seleção das transições eletrônicas. Se qualquer uma das integrais for igual a zero, a transição é proibida. Uma transição é orbitalmente permitida, ou seja, tem a integral $\int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e \neq 0$, se e somente se o produto direto [20]

$$\Gamma(\psi_e) \times \Gamma(\hat{\mu}_e) \times \Gamma(\psi_e), \quad (4)$$

contém a representação irreduzível totalmente simétrica. Transições permitidas por spin são aquelas onde as multiplicidades dos estados envolvidos são idênticas e a integral $\int \psi_s^* \psi_s d\tau_s$ é diferente de zero.

4.3 Coeficiente de Absortividade Molar

O coeficiente de absorvidade molar é uma propriedade intrínseca das espécies e está relacionado às regras de seleção para transições eletrônicas como mostrado na Tabela 2 [20].

Tabela 2 – Intensidades das transições eletrônicas [20].

$\epsilon / L.mol^{-1}.cm^{-1}$	<i>Transição</i>
10^{-5} -1	proibida por spin
1 - 10^3	permitida por spin e orbitalmente proibida
10^3 - 10^5	completamente permitida

A lei de Lambert-Beer-Bouguer [21-23] relaciona o coeficiente de absorvidade molar de uma substância à absorvância A , o caminho ótico ℓ e a concentração c da seguinte forma

$$A = \epsilon c \ell. \quad (5)$$

4.4 Forças de oscilador

Embora a intensidade de absorção seja mais comumente expressa pelo valor de ϵ , dois outros termos também são empregados, coeficiente de absorção integrado e força de oscilador. O coeficiente de absorção integrado I é definido como

$$I = \int_0^{\infty} \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (6)$$

onde a integral $\int_0^{\infty} \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ representa a área sob a banda de absorção quando ε é plotado contra $\bar{\nu}$. I é proporcional ao quadrado da integral de momento de transição [20].

A força de oscilador f é uma quantidade adimensional que representa a razão entre o coeficiente de absorção integrado observado e aquele calculado para um único elétron num poço de potencial harmônico tridimensional [20,24,25],

$$f = \frac{\left(\int \varepsilon_{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \right)_{\text{expl}}}{\left(\int \varepsilon_{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \right)_{\text{calcd}}} = 4,33 \times 10^{-9} \int \varepsilon_{\bar{\nu}} d\bar{\nu}, \quad (7)$$

onde $\int \varepsilon_{\bar{\nu}} d\bar{\nu}$ é a área num gráfico de absorvidade molar *versus* número de onda (cm^{-1}) [21,32]. Para transições eletrônicas muito intensas, a força de oscilador tem valores da ordem de um [20].

A relação entre a força de oscilador e coeficiente de absorvidade molar é dada na Tabela 3 [26].

Tabela 3. Relação entre os valores de coeficiente de absorvidade molar e força de oscilador para diversos tipos de bandas [26].

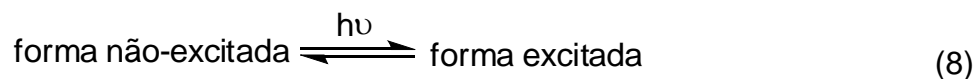
<i>log (ε)</i>	<i>F</i>	<i>Transição</i>
-1 a 1	10^{-6} a 10^{-4}	Proibida
1 a 3	10^{-4} a 10^{-2}	parcialmente permitida
4 a 5	10^{-2} a 1	Permitida
>5	>1	completamente permitida

CAPÍTULO V

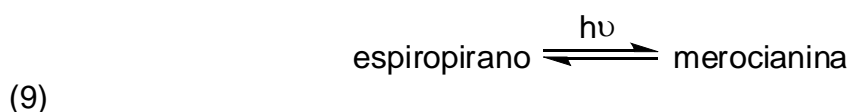
FOTOCROMISMO

5.1 Moléculas fotocromicas

Para o entendimento das possibilidades tecnológicas para as quais os fotocromicos possam ser utilizados, é necessário o entendimento da cinética das transições entre as duas formas, excitada e não excitada.



Para os espiropiranos, que são incolores na forma fechada, a equação acima tem a seguinte forma:



Entre as técnicas que possibilitam a excitação de uma molécula, a indução por fonte luminosa é a mais precisa, pois permite o controle exato da energia fornecida ao sistema, em função do comprimento de onda da fonte irradiadora. No caso deste estudo, estamos interessados apenas em excitações eletrônicas, por isso a radiação na faixa do ultravioleta/visível é a indicada [27-29]. Para os espiropiranos, a conversão entre as duas formas ocorre por via fotoquímica envolvendo fótons com energia da faixa do ultravioleta (Figura 8).

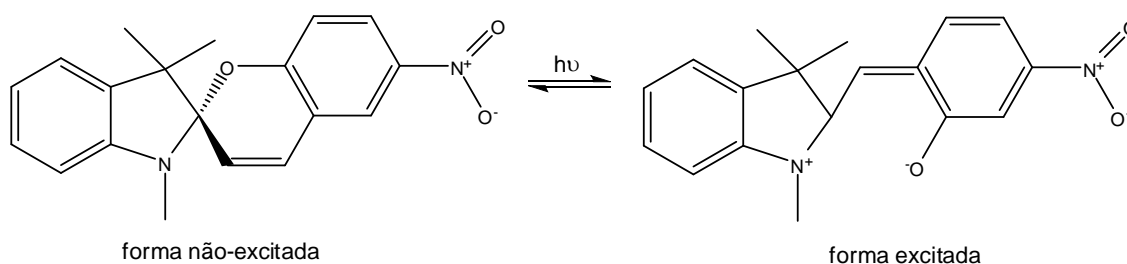


Figura 8 – Representação esquemática da quebra da ligação $C_{\text{espiro}}-O$ por via fotoquímica [29].

Em geral, o processo fotoquímico envolve o mecanismo disparado com somente um fóton. A forma merocianina (MC) é formada partir de estados excitados singlete ou tripleto, ou ainda por ambos. O foto-produto também pode ser formado a partir de um estado excitado superior preenchido pela absorção de dois fótons. A probabilidade de transição para preencher um estado final depende do produto da irradiação dos dois feixes usados. O processo de absorção por dois fótons pode ser realizado através de absorção simultânea ou absorção seqüencial. A absorção simultânea pode ser usada para a excitação de moléculas fotocromicas em posição bem determinada dentro de um volume. Este mesmo processo pode permitir a excitação das moléculas para emitir fluorescência [2] (Figura 9).

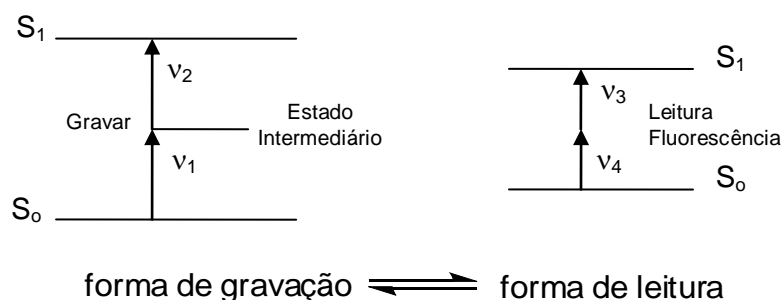


Figura 9 – Diagrama de energia para processo de excitação com dois fótons.

Os espiropiranos e espirooxazinas apresentam um carbono assimétrico, situado entre duas regiões perpendiculares entre si da molécula, no qual estão ligados um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio.

O entendimento da cinética de transição entre o espiropirano (forma fechada) e a merocianina (forma aberta) é crucial para todas as aplicações desta classe de fotocromicos. A conversão do espiropirano em merocianina ocorre por uma rota fotoquímica envolvendo fótons ultravioleta e a quebra da ligação entre o carbono assimétrico e o oxigênio [4] (Figura 10). Muitas merocianinas são termicamente

instáveis, levando a reação de formação do espiropirano, mesmo na ausência de luz [62].

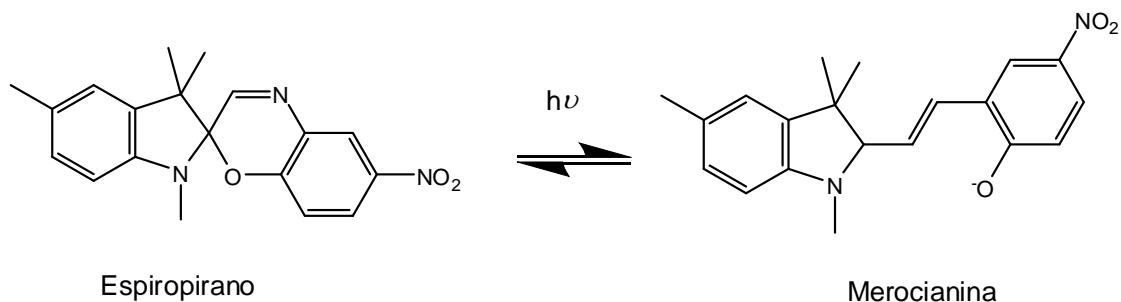


Figura 10 – Esquema da fotoreação da conversão de espiropirano e merocianina .

As merocianinas têm uma banda característica de absorção na região do visível devido à conjugação estendida do sistema π , que não está presente na forma espiropirano devido à sua geometria ortogonal. A nitrosubstituição do anel benzopirano no 6-nitro-BIPS aumenta o rendimento quântico da fotocoloração e a estabilidade térmica [62],

Por outro lado, as espirooxazinas, compostos relacionados aos espiropiranos, possuem a propriedade de alta capacidade de tolerância a fotólise em comparação aos espiropiranos, não mostrando sinais de degradação mesmo após muitos ciclos fotocromáticos [62].

Em 1982, Krysanov e Alfinov [62] sugeriram que a reação de abertura do anel compete com um cruzamento intersistemas para o estado tripleto seguido pela formação de um intermediário *cis-cisóide* com um máximo de absorção em aproximadamente 440 nm. Esta sugestão está baseada em dados experimentais que mostram um produto intermediário de longa vida em 450 nm [62] e extinção da fluorescência do 6-nitro-BIPS. Na reação de formação do espiropirano a partir da merocianina, este intermediário não é formado [62]. Na Figura 11 a seguir está mostrada a representação esquemática da reação fotoquímica do espiropirano.

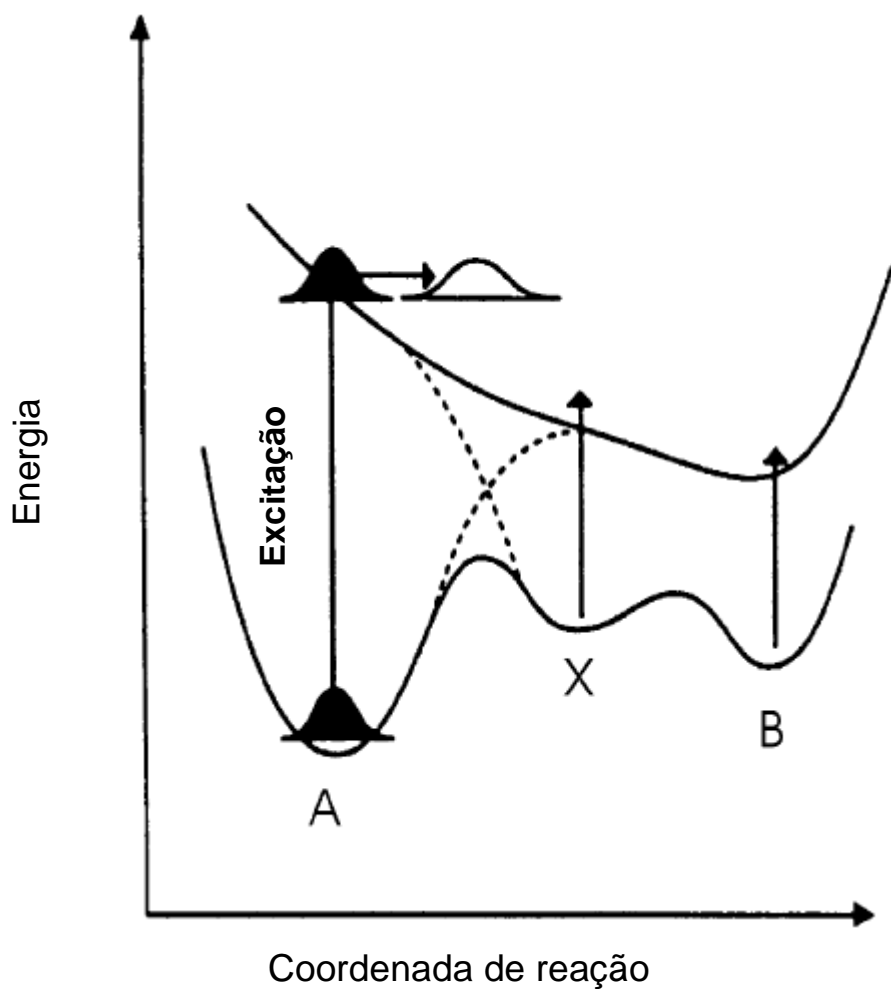


Figura 11 - Ilustração esquemática da reação fotoquímica do espiropirano. As superfícies adiabáticas são representadas por curvas sólidas e as linhas pontilhadas indicam as superfícies diabáticas. A e B correspondem as formas isoméricas de anel aberto (trans-merocianina) e anel fechado e X se refere ao produto intermediário (cis-cisóide) formado após a quebra da ligação C-O. A coordenada de reação é considerada como uma combinação do estiramento C-O e rotação em torno da ligação C-C da molécula [68].

CAPITULO VI

METODOLOGIA

A fim de caracterizar a estrutura eletrônica e o comportamento espectral das moléculas fotocromicas empregadas neste trabalho, pertencentes às classes de espiropiranos, fulgimidas, espirooxazinas, fulgidas, foram executados cálculos de Mecânica Quântica em nível semiempírico. Além das moléculas fotocromicas, foi realizada uma avaliação preliminar sobre o comportamento espectral destas moléculas quando inclusas em redes tridimensionais totalmente covalentes.

Os cálculos de otimização de geometria foram executados usando-se o programa MOPAC2007 [30-33] sob o sistema operacional Windows XP e os espectros de absorção foram obtidos usando-se a técnica INDO/S [34-35], sob o sistema operacional FreeBSD 4.10. O computador utilizado nos cálculos tem a seguinte configuração: processador Pentium 4, 1.0 GB de memória RAM, HD de 200 GB, processador de 32 bits., com clock de 3 GHz

Inicialmente, a geometria otimizada de cada composto foi obtida usando o Hamiltoniano RM1 (Recife Model 1) [31-33], usando-se as seguintes palavras-chave: RM1, PRECISE, PULAY, NOINTER, GRADIENTS e ITRY=200. Estas foram usadas em todas as otimizações. Uma breve descrição das palavras-chave empregadas nos cálculos está mostrada a seguir:

- RM1: Dentre os Hamiltonianos disponíveis no programa MOPAC2007 (AM1, RM1, PM3, PM5 e PM6) o Hamiltoniano RM1 (*Recife Model 1*) foi escolhido.

- PRECISE: O critério de finalização de cada procedimento SCF (*Self Consistent Field*) é aumentado por um fator de, normalmente 100. Esta opção pode ser usada quando se faz necessário maior precisão nos resultados.
- PULAY: O método de convergência padrão em um cálculo SCF é trocado pelo algoritmo de Pulay. Um considerável aumento na velocidade do cálculo pode ser obtido com o uso deste método.
- NOINTER: Com esta palavra-chave, as distâncias interatômicas não são impressas no arquivo de saída.
- GNORM=0.05: O critério de finalização da otimização de geometria nos gradientes de minimização e na minimização de energia podem ser anulados se for especificado um valor específico para a norma do gradiente.
- GRADIENTS: Por *default* nos cálculos SCF os gradientes individuais não são impressos. Esta palavra-chave impõe que todos os gradientes sejam impressos no arquivo de saída.
- ITRY=200: O número máximo de iterações realizadas em um cálculo SCF é de 200. Quando este limite apresenta dificuldades, a palavra-chave ITRY pode ser usada para redefinir este limite.

A técnica INDO/S [34-35] foi empregada para a obtenção dos espectros de absorção das moléculas fotocromicas e das redes tridimensionais.

A seguir apresentamos uma breve descrição dos métodos de Mecânica Quântica empregados neste trabalho.

6.1 Recife Model 1 - RM1

Todos os métodos semi-empíricos de uso comum têm como base a aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap*) que consiste em se considerar como sendo nulo o produto de dois orbitais atômicos diferentes, resultando numa grande simplificação das equações de Hartree-Fock-Roothaan que, portanto, podem ser resolvidas a partir de uma simples diagonalização da matriz de Fock. Dentro da aproximação ZDO existem ainda três níveis de aproximação, o NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*), CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*) e INDO (*Intermediated Neglect of Differential Overlap*) [42].

Os métodos MNDO, AM1, PM3, PM5 e RM1 são parametrizações dentro do modelo NDDO, onde a parametrização é realizada em termos de variáveis atômicas e diferem apenas na forma como a repulsão caroço-caroço é tratada e na atribuição dos parâmetros. Cada método considera apenas as funções de valência s e p , que são tomadas como orbitais do tipo Slater com os expoentes ζ_s e ζ_p [36].

As integrais de um centro e um elétron têm um valor correspondente à energia de um único elétron experimentando a carga nuclear completa (U_s ou U_p), mais os termos vindos do potencial devido a todos os outros núcleos no sistema. A parametrização é realizada em termos das cargas nucleares reduzidas e uma integral de dois elétrons [36],

$$h_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}U_{\mu} - \sum_{a \neq A} Z_a \langle \mu_A s_a | \mathbf{h} | \nu_A s_a \rangle, \text{ onde} \quad (10)$$

$$U_{\mu} = \left\langle \mu_A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \mathbf{V}_a \right| \mu_A \right\rangle, \quad (11)$$

onde μ_A e ν_A são funções do tipo s ou p no átomo A.

As integrais de dois centros e um elétron são escritas como um produto da integral de *overlap* multiplicada pela média dos dois parâmetros atômicos de “ressonância”, β [36],

$$\langle \mu_A | \mathbf{h} | \nu_B \rangle = S_{\mu\nu} \frac{1}{2} (\beta_\mu + \beta_\nu), \quad (12)$$

onde

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu_A | \nu_B \rangle. \quad (13)$$

Existem apenas cinco tipos de integrais de um centro e dois elétrons que permanecem na aproximação NDDO dentro de uma base sp ,

$$\langle ss | ss \rangle = G_{ss}, \quad (14)$$

$$\langle sp | sp \rangle = G_{sp}, \quad (15)$$

$$\langle ss | pp \rangle = H_{sp}, \quad (16)$$

$$\langle pp | pp \rangle = G_{pp}, \quad (17)$$

$$\langle pp' | pp' \rangle = G_{p^2}, \quad (18)$$

onde os parâmetros de tipo G são termos de Coulomb, enquanto que o parâmetro H é uma integral de troca. A integral G_{p^2} envolve dois tipos de funções p . Existe um total de vinte e duas integrais de dois centros, dois elétrons numa base sp , que são modeladas como interações entre multipolos. Todas as integrais de dois centros e dois elétrons são escritas em termos dos expoentes orbitais e dos parâmetros de um centro e dois elétrons [36].

A repulsão entre as cargas nucleares é expressa pelo produto simples entre as cargas dividido pela distância

$$\frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}}. \quad (19)$$

Devido às aproximações inerentes ao método NDDO, entretanto, esse termo não é cancelado pelos termos elétron-elétron a grandes distâncias, resultando numa repulsão líquida entre moléculas ou átomos não-carregados mesmo quando as suas funções de onda não se sobrepõem. Conseqüentemente, o termo de interação caroço-caroço precisa sofrer modificações a fim de gerar o comportamento limitante apropriado, o que significa que as integrais de dois elétrons têm que estar envolvidas [36].

Cada um dos métodos (AM1, RM1, PM3 e PM5) envolve ao menos doze parâmetros por átomo: expoentes orbitais $\zeta_{s/p}$, termos de um elétron $U_{s/p}$ e $\beta_{s/p}$, termos de dois elétrons G_{ss} , G_{sp} , G_{pp} , G_{p^2} e H_{sp} , parâmetros usados na repulsão de caroço, α , e as constantes a , b e c [36].

O método semi-empírico para cálculos de orbital molecular intitulado RM1, *Recife Model 1* [33,37], possui a mesma estrutura algébrica e o mesmo número de parâmetros do método AM1, porém foi parametrizado de uma forma muito mais elaborada. O método AM1 possui 191 parâmetros para os elementos H, C, N, O, P e S. Da mesma forma que o método AM1, as propriedades utilizadas neste conjunto de parametrização foram: calor de formação, momento de dipolo, potencial de ionização e parâmetros de geometria (distâncias e ângulos de ligação). Para a parametrização preliminar o conjunto de treinamento contou com mais de 1730 moléculas representativas das principais funções orgânicas, considerando principalmente os átomos de C, H, N e O, numa segunda parametrização os átomos de P e S e, por fim todos os átomos de halogênio F, Cl, Br e I totalizando 191 parâmetros a serem encontrados. Diferentemente do AM1, e de forma similar ao PM3 e PM5, todos os parâmetros do método RM1 foram otimizados [40].

O ponto de partida da parametrização foi o conjunto de parâmetros usado no método AM1, incluindo os valores experimentais das integrais monoatômicas de repulsão eletrônica $G_{ss}, G_{sp}, G_{pp}, G_{p^2}$ e H_{sp} . O método RM1 foi testado com base na comparação de todas as propriedades envolvidas na parametrização e com os métodos AM1, PM3 e PM5. Estes resultados estão resumidos na Tabela 4 mostrada a seguir [40].

Tabela 4 - Erros médios absolutos para as propriedades envolvidas na parametrização dos métodos AM1, PM3, PM5 e RM1

Propriedades	Erro Médio Absoluto				Número de moléculas - teste
	AM1	PM3	PM5	RM1	
Calor de formação (kcal.mol ⁻¹)	11,15	7,98	6,03	5,77	1480
Momento de dipolo (D)	0,37	0,38	0,50	0,34	127
Potencial de ionização (eV)	0,60	0,55	0,48	0,45	232
Ângulos de ligação (°)	5,88	6,98	9,83	6,82	910
Distâncias de Ligação (Å)	0,036	0,029	0,037	0,027	904

O método RM1 apresenta erro médio absoluto para as entalpias de formação de 5,77 kcal.mol⁻¹. Com relação aos momentos dipolares também o método RM1 é o que apresenta o menor erro médio absoluto para todas as moléculas consideradas. A mesma tendência é observada para os erros de potenciais de ionização e para distâncias interatômicas. O método RM1 apresenta erros nos ângulos de ligação ligeiramente maiores que os do método AM1 [40].

O método PM3 apresenta problemas para descrever a carga líquida em átomos de nitrogênio [30,55] (as cargas líquidas nos átomos de nitrogênio em aminas são próximas de zero, e as cargas líquidas de moléculas que possuem grupos nitro são muito positivas), levando a erros na previsão de diversas reações

químicas e também na energia de barreiras rotacionais de moléculas nitrogenadas [41-46]. Tal problema provavelmente é minimizado no método RM1. Portanto, o método RM1 representa uma melhoria com relação ao AM1 e provavelmente é muito competitivo em relação ao PM3 e PM5 [40].

6.2 Parametrização espectroscópica do modelo *Intermediated Neglect of Differential Overlap* - INDO/S

As primeiras tentativas de descrever o espectro de absorção de moléculas orgânicas remontam aos trabalhos de Goepfert-Meyer e Sklar [47]. Nas décadas de 40 e 50, Pariser, Parr e Pople [48-50] adaptaram o esquema Hückel para o cálculo de espectros. Mais tarde, Zerner [51] desenvolveu o código INDO/S para calcular espectros de moléculas orgânicas contendo metais de transição. A idéia é remanescente do modelo PPP [49-50]: fazer um cálculo CI (*Configuration Interaction*) incluindo apenas o estado de referência e mais algumas poucas excitações simples num espaço ativo pequeno. Na técnica INDO/S o estado de referência é obtido de um cálculo SCF na aproximação INDO/1 de Pople [50].

A aproximação INDO/S gera previsões acuradas para energias de excitação eletrônica devido à observação de que a maioria das excitações mais baixas são dominadas por excitações simples, pelo menos para moléculas orgânicas. Os parâmetros INDO/S foram ajustados para reproduzir dados espectrais [34,35].

O modelo INDO emprega um conjunto de base mínima de orbitais de valência, que assume que cada orbital atômico ocupado no estado fundamental de um átomo está representado por um orbital de Slater-Zener (STO) centrado no núcleo, dado pela expressão

$$\chi_{n,\ell,m}(\zeta, r_A) = N.r_A^{n-1} \cdot \exp(-\zeta.r_A) \cdot Y_{\ell,m}(\theta, \varphi), \quad (20)$$

com n , ℓ e m sendo os números quânticos principal, azimutal e magnético, respectivamente. Aqui ζ é o expoente orbital e $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos dos ângulos polares [50].

O método INDO/1 (onde as integrais de caroço de um centro são obtidas apenas dos potenciais de ionização) é usado para calcular o determinante do estado de referência em termos dos coeficientes dos orbitais moleculares. Usando-se o método INDO de Pople, Santry e Segal [47] a matriz \mathbf{H} de um elétron é obtida por

$$H_{\mu\mu}^{AA} = U_{\mu\mu}^{AA} - \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB} \quad (21)$$

$$H_{\mu\nu}^{AA} = 0 \quad (22)$$

$$H_{\mu\nu}^{AB} = \frac{(\beta_{A,\mu}^0 + \beta_{B,\nu}^0) \Delta_{\mu\nu}}{2} \quad (23)$$

$$\gamma_{AB} = (\bar{\chi}_\mu \bar{\chi}_\mu / \bar{\chi}_\nu \bar{\chi}_\nu) \equiv \int d\tau_1 d\tau_2 \bar{\chi}_\mu(1) \bar{\chi}_\mu(1) r_{12}^{-1} \bar{\chi}_\nu(2) \bar{\chi}_\nu(2) \quad (24)$$

onde $\{\beta_{A,\mu}^0\}$ são os parâmetros atômicos, escolhidos empiricamente para dar o melhor acordo com o experimento; $\Delta_{\mu\nu}$ são os elementos da matriz métrica, relacionada à sobreposição de orbitais e calculada tratando os orbitais χ_μ e χ_ν como orbitais do tipo Slater, ou uma integral simplesmente relacionada à sobreposição; γ_{AB} é a integral de Coulomb calculada tratando-se χ_μ do átomo A e χ_ν do átomo B como se eles tivessem simetria s [51].

No Hamiltoniano INDO/S, os elementos de matriz diagonais do operador de Fock são [52]

$$F_{\mu\mu}^{AA} = U_{\mu\mu}^{AA} + \sum_{[\sigma,\lambda] \in A} P_{\sigma\lambda} \left[(\mu\mu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\mu\lambda) \right] + \sum_{\sigma \in B \neq A} P_{\sigma\sigma} (\bar{\mu}\bar{\mu}|\bar{\sigma}\bar{\sigma}) - \sum_{B \neq A} Z_B (\bar{\mu}\bar{\mu}/s^B s^B), \quad (25)$$

onde os elementos da matriz de dois elétrons são

$$(\mu\nu | \sigma\lambda) = \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) r_{12}^{-1} \chi_{\sigma}^*(2) \chi_{\lambda}(2), \quad (26)$$

enquanto os elementos não-diagonais da matriz são

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \sum_{[\sigma,\lambda] \in A} P_{\sigma\lambda} \left[(\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \nu\lambda) \right], \text{ se } \mu \neq \nu \quad (27)$$

$$F_{\mu\nu}^{AB} = \frac{1}{2} [\beta_A(\mu) + \beta_B(\nu)] \bar{S}_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\bar{\mu}\bar{\mu} / \bar{\nu}\bar{\nu}), \text{ se } A \neq B \quad (28)$$

onde $P_{\sigma\lambda}$ são os elementos da matriz de densidade de primeira ordem,

$$P_{\mu\nu} = \sum_a n_a c_{\mu a} c_{\nu a} \quad (29)$$

onde n_a é a ocupação do orbital molecular ϕ_a com

$$\phi_a = \sum_{\mu} \chi_{\mu} c_{\mu a} \quad (30)$$

As integrais de dois centros, dois elétrons, $\gamma_{\mu\nu} = \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$ são calculadas por uma receita de Mataga-Nishimoto modificada [54,55],

$$\gamma_{\mu\nu} = [R_{AB}/1,2 + 2/(\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu})]^{-1} \quad (31)$$

onde R_{AB} é a distância entre os dois centros e $\gamma_{\mu\mu}$, as integrais de Slater-Condon, são obtidas a partir da aproximação de Pariser

$$\gamma_{\mu\mu} = F^0(\mu\mu) = IP_{\mu} - EA_{\mu}$$

(32)

como a diferença entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica de um elétron s, p ou d [51].

O espectro de absorção é obtido por cálculos CI subsequentes que incluem apenas o estado fundamental mais excitações simples ao longo de um espaço ativo pequeno (tipicamente 5 HOMOs \times 5 LUMOs).

CAPÍTULO VII

RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Validação da Metodologia Empregada nos Cálculos.

7.1.1 Otimização das Geometrias.

Para garantir que o método utilizado seja representativo para os compostos em estudo, foram realizados estudos iniciais comparativos entre o método utilizado neste projeto e estudos *ab initio* disponíveis na literatura [24-26]. Os parâmetros de geometria empregados na comparação foram entalpias de formação, comprimentos de ligação e ângulos de ligação.

Day e colaboradores [57] relatam cálculos em nível Hartree-Fock usando o conjunto de base 6-31G(d) para o espiropirano (Figura 12) e merocianina (Figura 13) mostrados a seguir.

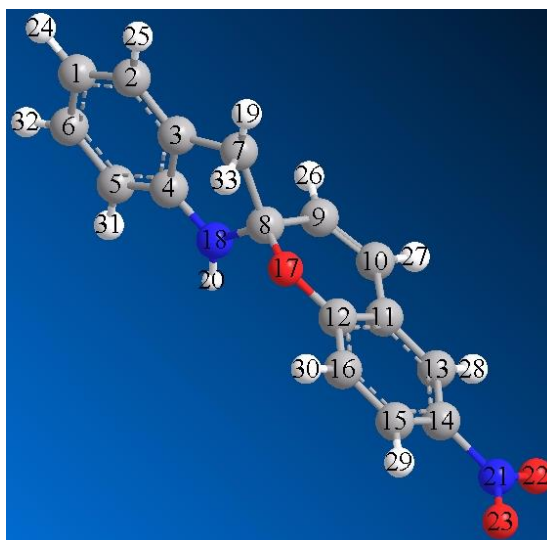


Figura 12 – Estrutura molecular do espiropirano.

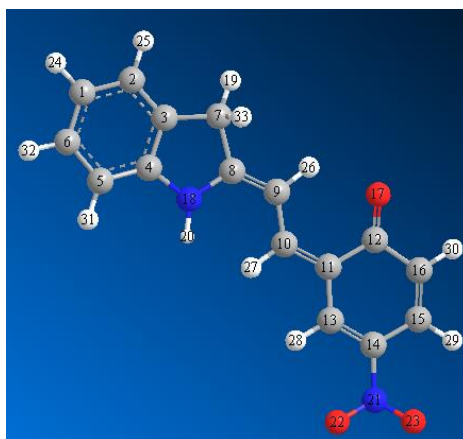


Figura 13 – Estrutura molecular da merocianina.

Day e colaboradores [57] realizaram cálculos de energia para a abertura do anel em nível Hartree-Fock usando dois conjuntos de base, 3-21G e 6-31G(d). Tais resultados estão mostrados na Tabela 5, junto do resultado obtido neste trabalho para o cálculo desta mesma propriedade em nível semi-empírico RM1. A comparação destes resultados sugere que a reação de abertura do anel do espiropirano é endotérmica. O resultado obtido neste trabalho usando-se RM1 é razoavelmente próximo do valor obtido usando-se de um cálculo HF/6-31G(d), com a vantagem de se obter o resultado muito mais rápido e ter uma exigência de esforço computacional muito reduzida.

Tabela 5 – Entalpias calculadas para a reação de isomerização espiropirano/merocianina.

Reação	$\Delta\Delta_f H^{\theta} (kcal.mol^{-1})$		
	RM1 ^a	HF/3-21G ^b	HF/6-31G(d) ^b
Spiro → Mero	18,2	22,3	16,0

a: Resultados obtidos neste trabalho

b: Resultados calculados por Day e colaboradores...[57]

Na Tabela 6 foi realizada uma comparação entre comprimentos de ligação calculados neste trabalho em nível semi-empírico (RM1) e *ab initio* [56] usando uma

função de base 6-31G(d). A comparação entre estes resultados mostra que ambos os parâmetros são muito similares entre si. Cálculos em nível HF/6-31G(d) [57] mostram que há pequenas alterações entre as ligações C-C após a abertura do anel e os cálculos em nível RM1 apresentam resultados semelhantes.

Tabela 6 – Comprimentos de ligação das formas espiropirano e merocianina mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

Conectividade		$r_{\text{espiro}} / \text{Å}$			$r_{\text{mero}} / \text{Å}$		
		RM1 ^a	HF/6-31(d) ^b	$\Delta r / \text{Å}$	RM1 ^a	HF/6-31(d) ^b	$\Delta r / \text{Å}$
C(2)	C(1)	1,398	1,394	0,004	1,399	1,393	0,006
C(3)	C(2)	1,375	1,375	0,000	1,374	1,375	-0,001
C(4)	C(3)	1,410	1,390	0,020	1,411	1,387	0,024
C(5)	C(4)	1,387	1,379	0,008	1,383	1,376	0,007
C(7)	C(3)	1,490	1,510	-0,020	1,494	1,509	-0,015
C(9)	C(8)	1,498	1,503	-0,005	1,356	1,364	-0,008
C(10)	C(9)	1,334	1,321	0,013	1,422	1,411	0,011
C(11)	C(10)	1,449	1,464	-0,015	1,363	1,375	-0,012
C(12)	C(11)	1,399	1,396	0,003	1,468	1,482	-0,014
C(13)	C(11)	1,391	1,383	0,008	1,440	1,432	0,008
C(14)	C(13)	1,393	1,383	0,010	1,355	1,345	0,010
C(15)	C(14)	1,401	1,387	0,014	1,445	1,444	0,001
C(16)	C(12)	1,401	1,389	0,012	1,471	1,470	0,000
O(17)	C(12)	1,352	1,335	0,017	1,224	1,209	0,015
N(18)	C(8)	1,478	1,442	0,036	1,392	1,353	0,039
H(19)	C(7)	1,107	1,081	0,026	1,109	1,085	0,024
H(20)	N(18)	1,012	0,998	0,014	1,007	0,994	0,013
N(21)	C(14)	1,488	1,450	0,038	1,486	1,440	0,046
O(22)	N(21)	1,209	1,195	0,014	1,212	1,200	0,012
O(23)	N(21)	1,209	1,195	0,014	1,209	1,196	0,013
H(24)	C(1)	1,093	1,075	0,018	1,094	1,074	0,020
H(25)	C(2)	1,093	1,076	0,017	1,093	1,076	0,017
H(26)	C(9)	1,093	1,074	0,019	1,096	1,069	0,027
H(27)	C(10)	1,094	1,075	0,019	1,102	1,079	0,023
H(28)	C(13)	1,098	1,072	0,026	1,100	1,073	0,027
H(29)	C(15)	1,098	1,071	0,027	1,097	1,072	0,025
H(30)	C(16)	1,095	1,073	0,022	1,095	1,074	0,021
H(31)	C(5)	1,091	1,076	0,015	1,092	1,075	0,017
H(32)	C(6)	1,095	1,076	0,019	1,095	1,075	0,020
H(33)	C(7)	1,109	1,086	0,023	1,109	1,085	0,024

a: Resultados obtidos neste trabalho

b: Resultados obtidos por Day e colaboradores [57]

Na Tabela 7 foi realizada uma comparação entre os ângulos de ligação calculados neste trabalho em nível semi-empírico (RM1) e *ab initio* [57] usando uma função de base 6-31G(d). Pode-se observar que ambos os valores calculados são muito similares entre si, o que sugere que a otimização de geometria em nível RM1 fornece geometrias adequadas para o presente estudo.

Tabela 7– Ângulos de ligação das formas espiropirano e merocianina mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

Conectividade			$\theta_{\text{espiro}} / ^\circ$			$\theta_{\text{mero}} / ^\circ$		
			RM ^a	HF/6-31G(d) ^b	$\Delta\theta / ^\circ$	RM ^a	HF/6-31G(d) ^b	$\Delta\theta / ^\circ$
C(3)	C(2)	C(1)	118,5	119,1	-0,6	118,2	118,9	-0,7
C(4)	C(3)	C(2)	120,5	120,3	0,2	120,3	119,8	0,5
C(5)	C(4)	C(3)	121,4	121,5	-0,1	122,1	122,5	-0,4
C(7)	C(3)	C(2)	129,2	131,7	-2,5	130,7	132,0	-1,3
C(9)	C(8)	C(7)	114,4	115,6	-1,2	124,0	123,7	0,3
C(10)	C(9)	C(8)	121,3	122,3	-1,0	124,0	123,3	0,7
C(11)	C(10)	C(9)	119,2	120,4	-1,2	125,7	129,3	-3,6
C(12)	C(11)	C(10)	118,1	117,3	0,8	123,6	123,3	0,3
C(13)	C(11)	C(10)	122,4	123,7	-1,3	118,6	117,7	0,9
C(14)	C(13)	C(11)	118,8	119,5	-0,7	120,7	121,3	-0,6
C(15)	C(14)	C(13)	121,9	121,6	0,3	122,0	121,2	0,8
C(16)	C(12)	C(11)	121,6	121,0	0,6	116,8	115,7	1,1
O(17)	C(12)	C(11)	122,6	121,2	1,4	123,0	123,3	-0,3
H(19)	C(7)	C(3)	111,9	114,8	-2,9	112,6	113,2	-0,6
H(20)	N(18)	C(4)	121,2	118,0	3,2	123,7	123,0	0,7
N(21)	C(14)	C(13)	119,1	119,1	0,0	119,9	119,5	0,4
O(22)	N(21)	C(14)	118,6	117,8	0,8	118,5	118,4	0,1
O(23)	N(21)	C(14)	118,7	117,8	0,9	119,0	117,6	1,4
H(24)	C(1)	C(2)	119,4	120,0	-0,6	119,2	119,8	-0,6
H(25)	C(2)	C(1)	120,7	120,2	0,5	120,9	120,3	0,6
H(26)	C(9)	C(8)	116,0	115,9	0,1	117,1	117,9	-0,8
H(27)	C(10)	C(9)	122,5	121,1	1,4	116,5	116,5	0,0
H(28)	C(13)	C(11)	119,6	120,6	-1,0	117,9	119,5	-1,6
H(29)	C(15)	C(14)	121,2	119,9	1,3	119,5	118,4	1,1
H(30)	C(16)	C(15)	120,8	121,3	-0,5	121,6	121,5	0,1
H(31)	C(5)	C(4)	121,6	121,4	0,2	122,0	121,8	0,2
H(32)	C(6)	C(1)	119,6	119,6	0,0	119,6	119,6	0,0
H(33)	C(7)	C(3)	112,3	110,9	1,4	112,7	113,2	-0,5

7.1.2 Espectros de Absorção.

Thakur e Hosangadi [58] relatam a síntese de espiroindolilpiranos introduzindo cadeias laterais insaturadas no anel benzopirano utilizando a reação de Wittig sob condições de catálise de transferência de fase em uma única reação. Esses compostos possuem uma conjugação estendida e observou-se que apresentam um deslocamento batocrômico significativo na região ultravioleta do espectro de absorção.

A comparação de resultados de espectros calculados neste trabalho com os resultados experimentais nos sugerem a possibilidade de realizar a avaliação de como os diferentes substituintes na mesma posição do grupo nitro do anel indol do 6-nitro-BIPS alteram o espectro de absorção calculado. A Figura 14 a seguir mostra a estrutura básica de um espiroindolilpirano destacando a posição em que há a substituição pelos grupos mostrados na Tabela 8.

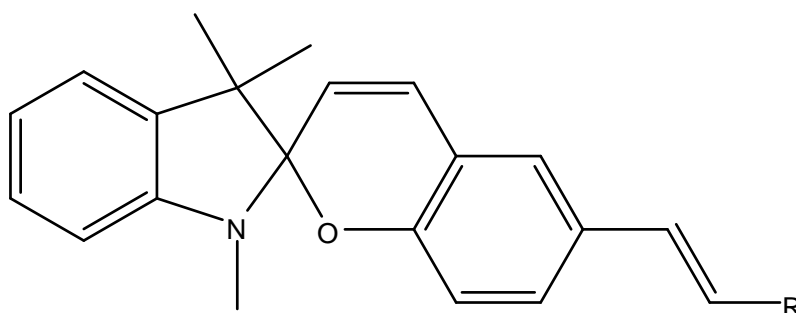
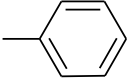
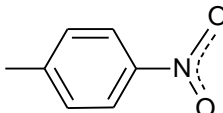
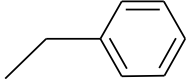
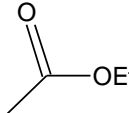
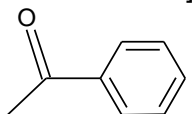
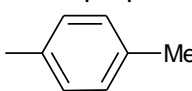
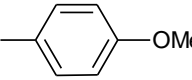
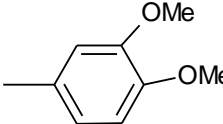
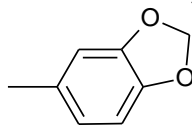
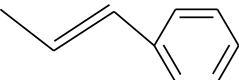
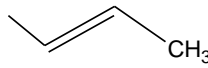


Figura 14 – Estrutura molecular dos espiroindolilpiranos

A posição da banda mais intensa do espectro de absorção para o composto não substituído não está disponível, portanto apenas as variações entre os compostos portando os diferentes substituintes podem ser avaliadas.

Tabela 8 – Posição e intensidade da banda proeminente que aparece no espectro de absorção experimental [58] em etanol para diversos substituintes dos espiroindolilpiranos.

Numeração	Substituinte	Experimental ^a		
		$\bar{\nu}_{m\acute{a}x} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{m\acute{a}x} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
R1	 6-estirilBIPS	31646	316	33620
R2	 6-(4-nitroestirilBIPS)	25907	386	33000
R3	 6-(3-fenilprop-1-enil) BIPS	34014	294	13880
R4	 6-[2-etil carboxi vinil] BIPS	31546	317	25000
R5	 6-(3-oxo-3-fenilprop-1-enil) BIPS	30212	331	39300
R6	 6-(4-metil estiril) BIPS	31546	317	36140
R7	 6-(4-metoxi estiril) BIPS	31348	319	37660
R8	 6-(3,4-dimetoxi estiril) BIPS	33113	302	20200
R9	 6-(3,4-metilenodioxi estiril) BIPS	27548	363	23520
R10	 6-(4-fenil-but-1,3dienil) BIPS	29240	342	31360
R11	 6-(penta-1,3-dienil) BIPS	33898	295	21700

Na Tabela 9 estão mostrados os resultados experimentais [58] e os calculados neste trabalho para as bandas proeminentes dos espiroindolilpiranos portando os substituintes mostrados na Tabela 8.

Tabela 9 – Posição das principais bandas que aparecem no espectro de absorção experimental em etanol para diversos substituintes dos espiroindolilpiranos.

Numeração do Substituinte	Experimental ^a	Calculada ^b
	$\bar{\nu}_{máx} / \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{máx} / \text{cm}^{-1}$
Estrutura sem substituinte	-	41816
R1	31645	40136
R2	25906	39130
R3	34013	40622
R4	31545	41447
R5	30211	39359
R6	31545	40189
R7	31348	40809
R8	33112	40253
R9	27548	40059
R10	29239	40067
R11	33898	40899

a: Resultados experimentais obtidos por Thakur & Hosangadi [58].

b: Resultados calculados obtidos neste trabalho.

Como os resultados calculados neste estudo apresentam a mesma tendência que os valores de picos de absorção experimentais (Tabela 9), isto sugere que o método semi-empírico escolhido para cálculos de propriedades termodinâmicas e espectroscópicas é adequado para a análise qualitativa do conjunto de moléculas empregado neste trabalho, pois devido ao elevado número de átomos do conjunto fotocromico e rede tridimensional, qualquer ganho em relação ao esforço computacional é bem vindo.

7.2 Compostos fotocrômicos

Foi examinado um total de 33 moléculas, selecionadas após um estudo dos artigos tecnológicos disponíveis [5,8,59-66]. O critério inicial de seleção foi a disponibilidade de síntese e caracterização do composto.

Em vista da grande quantidade de compostos fotocrômicos presentes na literatura, Dvornikov e colaboradores [5] estabeleceram critérios para escolha de fotocrômicos que se destinam à pesquisa de MOTs. Os requisitos básicos são:

1. Alta eficiência do processo fotoquímico;
2. Uma das formas deve fluorescer com alto rendimento quântico (i.e., a energia de excitação da fluorescência não deve induzir isomerizações);
3. Alta resistência à fotodegradação, para possibilitar mais do que 10^6 ciclos de transformação (aproximadamente 30 anos de vida útil do dispositivo);
4. As formas que suportam excitação deverão ser estáveis à temperatura ambiente (decaimento térmico em temperatura acima da ambiente).
5. As formas excitadas e não excitadas devem possuir espectros de absorção não coincidentes, evitando assim o fenômeno de *cross-talk*, conforme a Figura 15.

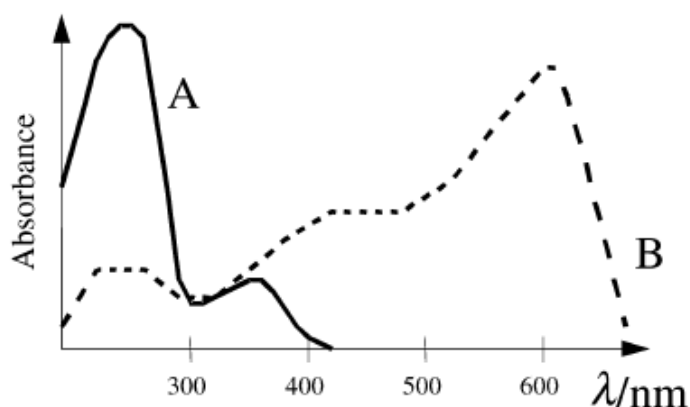


Figura 15 – Espectro ideal para um fotocrômicos para MOT [7].

7.2.1 Espiropiranos

Na Figura 16 está representada a estrutura básica dos espiropiranos e nas Tabelas 10 e 11 estão listados os substituintes e nomes das moléculas estudados neste trabalho.

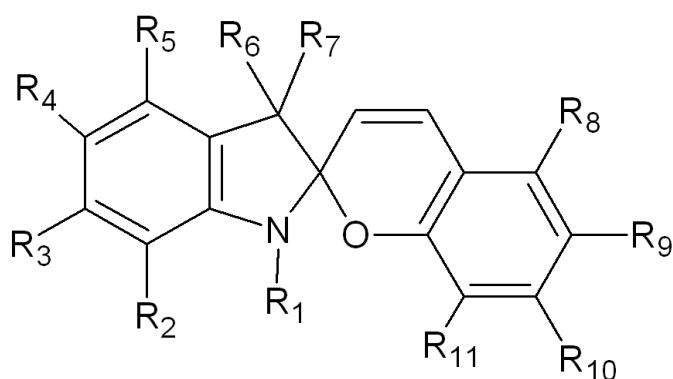


Figura 16 – Estrutura básica dos espiropiranos analisados neste trabalho.

Tabela 10 – Substituintes dos espiropiranos analisados neste trabalho.

Molécula	Substituintes										
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11
1	Me ^a	H	H	Me	H	Me	Me	H	NO ₂	H	H
2	Me	H	H	Me	H	Me	Me	H	NO ₂	H	-CH ₂ CH=CH ₂
3	Me	H	H	Me	H	Me	Me	H	NO ₂	H	OMe
4	Me	H	H	Me	H	Me	Me	H	H	H	OMe
5	Me	H	H	Me	H	Me	Me	H	OMe	H	H
6	-C ₂ H ₄ OH	H	H	Me	H	Me	Me	H	NO ₂	H	OMe
7	∅ ^b	H	H	Me	H	Me	Me	H	NO ₂	H	OMe
8	Me	H	H	H	H	Me	Me	H	NO ₂	H	H
9	Me	H	OMe	OMe	H	Me	Me	H	NO ₂	H	H
10	Me	OMe	H	H	OMe	Me	Me	H	NO ₂	H	H
11	Me	H	H	∅	∅	Me	Me	H	NO ₂	H	H
12	Me	H	H	H	H	Me	Me	H	NO ₂	H	COOMe
13	Me	H	H	H	H	Me	Me	OMe	NO ₂	OMe	H
14	Me	H	H	H	H	Me	Me	OMe	NO ₂	OMe	Cl
15	Me	H	H	H	H	Me	Me	OMe	NO ₂	OMe	F
16	∅	H	H	H	H	Me	Me	H	NO ₂	H	Cl
17	∅	H	H	H	H	Me	Me	H	NO ₂	H	F
18	∅	H	H	H	H	Me	Me	H	NO ₂	H	OMe
19	Me	H	H	Me	H	Me	Me	H	NO ₂	H	NO ₂

a = Metila
b = Fenila

Tabela 11 – Nome dos espiropiranos analisados.

Molécula	Nome dos Espiropiranos
1	(R)-1',3',3',5'-tetrametil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]
2	(R)-8-alil-1',3',3',5'-tetrametil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]
3	(R)-8-alil-1',3',3',5'-tetrametil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]
4	(S)-8-metóxi-1',3',3',5'-tetrametilespiro[cromeno-2,2'-indolina]
5	(S)-6-metóxi-1',3',3',5'-tetrametilespiro[cromeno-2,2'-indolina]
6	(R)-2-(8-metóxi-3',3',5'-trimetil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]-1'-il)ethanol
7	(R)-8-metóxi-3',3',5'-trimetil-6-nitro-1'-fenilespiro[cromeno-2,2'-indolina]
8	(R)-1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]
9	(S)-5',6'-dimetóxi-1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]
10	(S)-4',7'-dimetóxi-1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]
11	(R)-1',3',3'-trimetil-6-nitro-4',5'-difenilespiro[cromeno-2,2'-indolina]
12	(R)-metil 1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]-8-carboxilato
13	(S)-5,7-dimetóxi-1',3',3'-trimetil-6-nitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]
14	(E)-2-cloro-3,5-dimetóxi-4-nitro-6-(2-(1,3,3-trimetil-3H-indolium-2-il)vinil)phenolate
15	(E)-2-fluor-3,5-dimetóxi-4-nitro-6-(2-(1,3,3-trimetil-3H-indolium-2-il)vinil)phenolate
16	(R)-8-cloro-3',3'-dimetil-6-nitro-1'-fenilespiro[cromeno-2,2'-indolina]
17	(R)-8-fluor-3',3'-dimetil-6-nitro-1'-fenilespiro[cromeno-2,2'-indolina]
18	(R)-8-metóxi-3',3'-dimetil-6-nitro-1'-fenilespiro[cromeno-2,2'-indolina]
19	(R)-1',3',3'-trimetil-6,8-dinitroespiro[cromeno-2,2'-indolina]

As geometrias otimizadas (das moléculas 1 a 19) obtidas estão de acordo com o sugerido por Tamay e Miyasaka [63], que mostra uma estrutura onde os dois grupos ligados ao carbono assimétrico estão quase ortogonais, o que pode ser melhor visualizado na Figura 17 a seguir.

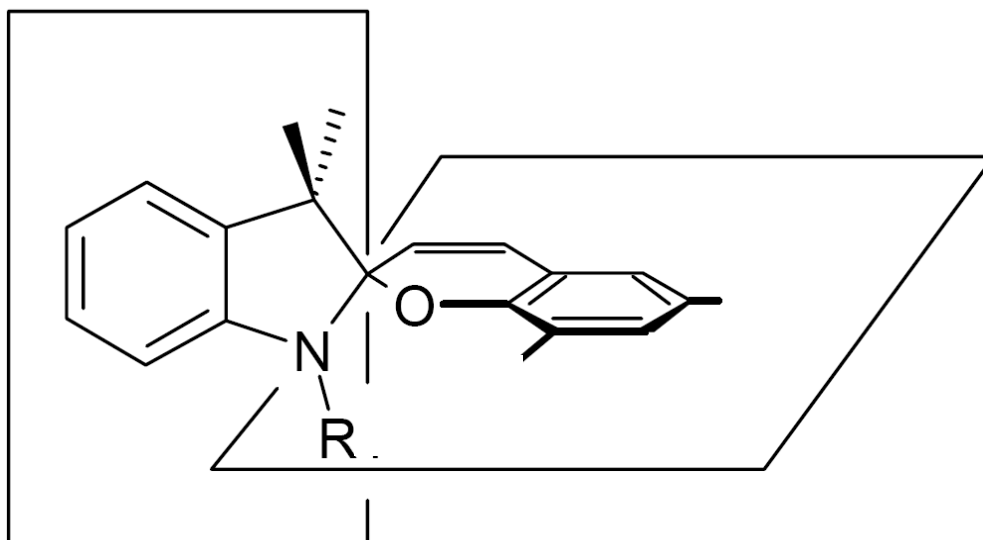


Figura 17 – Esquema mostrando a ortogonalidade entre os planos formados pelos grupos presos ao carbono assimétrico.

As Figuras 18 e 19 apresentam as estruturas das formas fechada (espiropirano) e aberta (merocianina) do fotocromico 2 otimizadas em nível RM1. As Figuras 20 a 21 apresentam as estruturas das formas fechada (espiropirano) e aberta (merocianina) do fotocromico 3 otimizadas no mesmo nível de teoria.

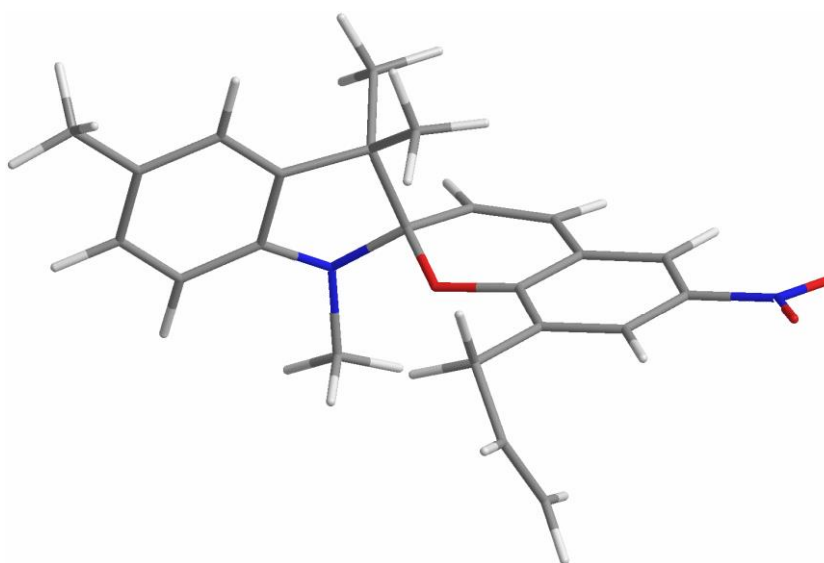


Figura 18 - Geometria otimizada da forma fechada da molécula 2

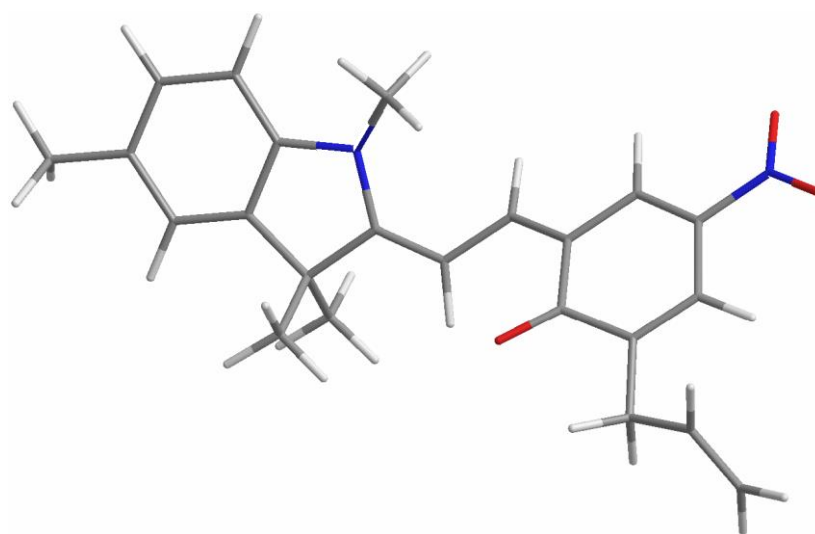


Figura 19 - Geometria otimizada da forma aberta da molécula 2

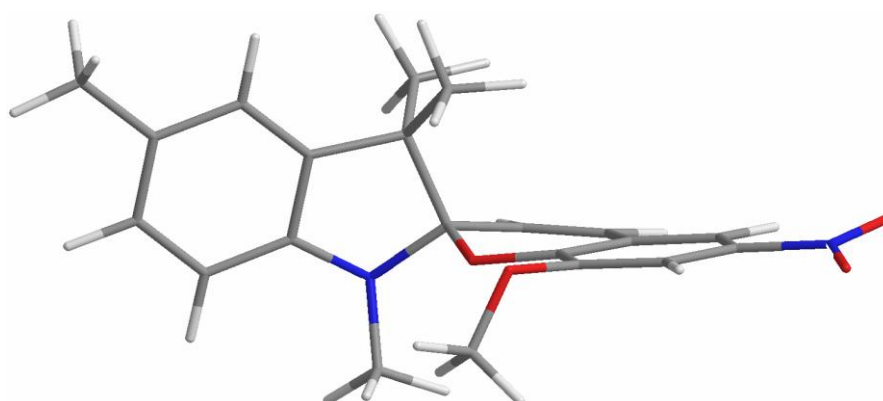


Figura 20 - Geometria otimizada da forma fechada da molécula 3

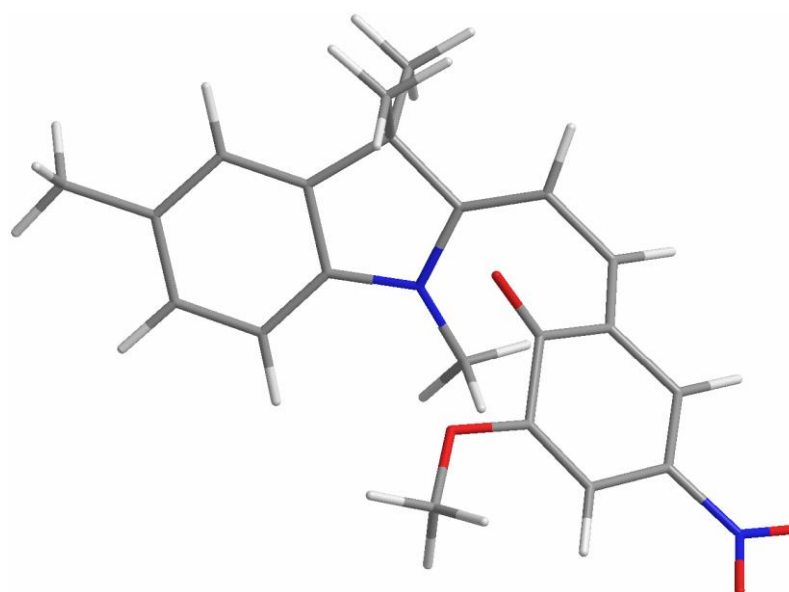


Figura 21 - Geometria otimizada da forma aberta da molécula 3

Os espectros estimados para as moléculas 2 a 17 apresentam similaridades, e pode ser observado que na região entre 300 a 400 nm ocorre intensa sobreposição das bandas de absorção das duas formas, conforme pode ser observado nas Figuras 22 e 23. Como um dos critérios de seleção propostos por Dvornikov e colaboradores [5] é justamente que as bandas de absorção entre as formas fechadas e abertas devam ser mais afastadas, consideramos que as moléculas 2 a 17 não são apropriadas para o uso proposto neste estudo.

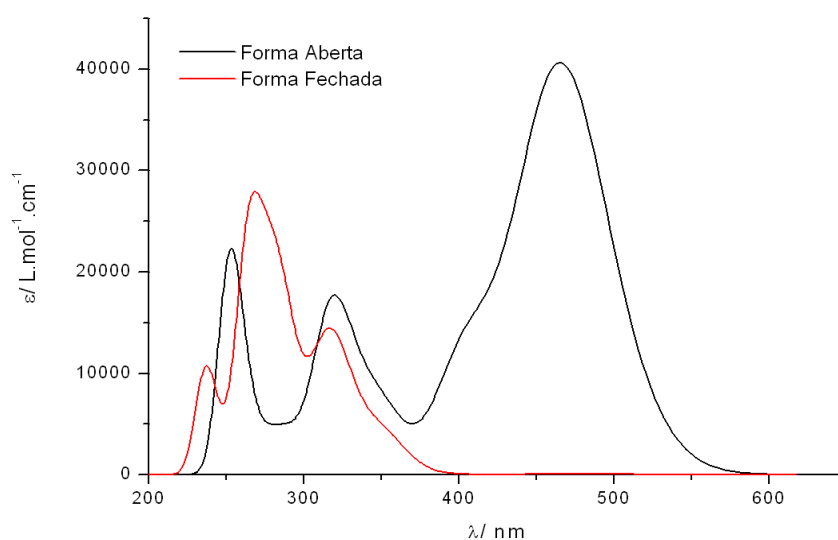


Figura 22 - Espectros sobrepostos das formas fechada e aberta da molécula 2

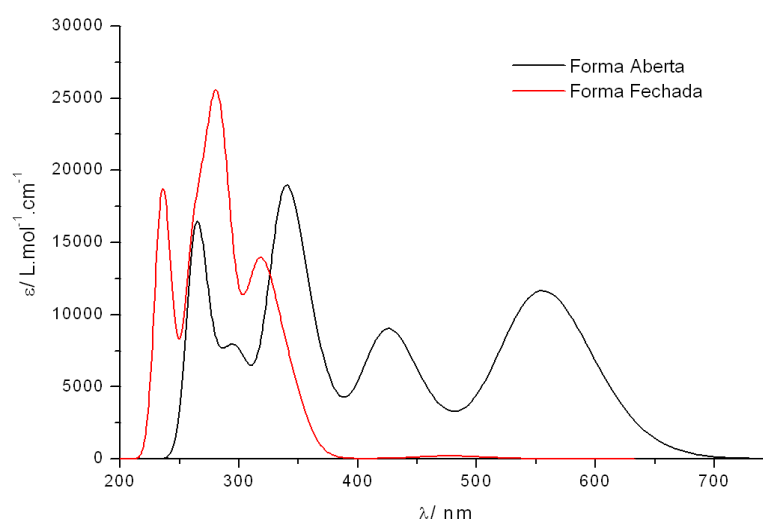


Figura 23 - Espectros sobrepostos das formas fechada e aberta da molécula 3

7.2.2 Fulgidas e Fulgimidas

Outra classe de compostos que pode ser incluída neste estudo consiste das fulgimidas e fulgidas. A diferença entre estes dois grupos é a presença de um átomo de oxigênio (fulgidas) ou nitrogênio (fulgimidas) na mesma posição, como mostrado na Figura 24 abaixo. A Figura 25 mostra a estrutura com as posições dos substituintes usados neste estudo.

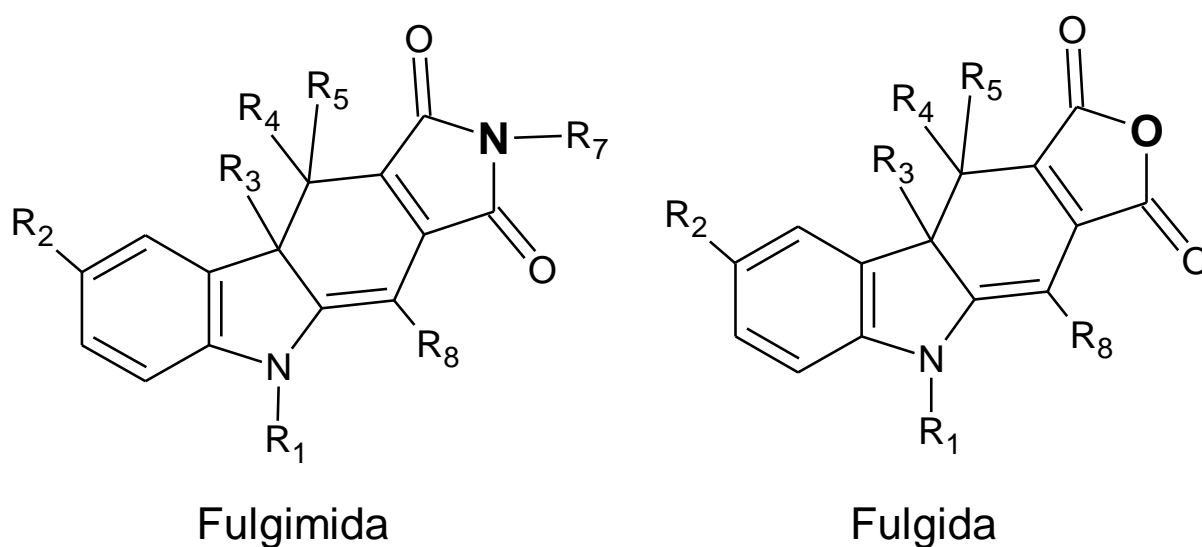


Figura 24 – Diferenças estruturais entre as fulgimidas e fulgidas.

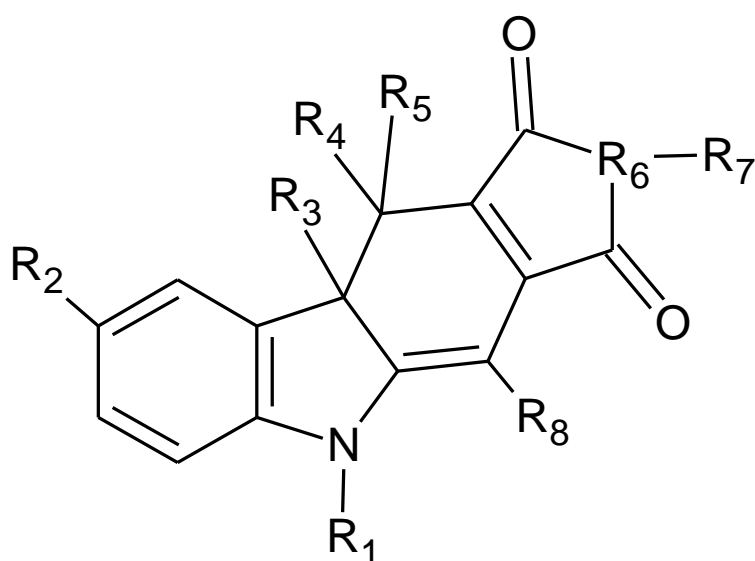


Figura 25 - Estrutura básica das fulgidas e fulgimidas.

Tabela 12 – Substituintes das fulgidas e fulgimidas analisados neste trabalho.

<i>Molécula</i>	<i>Substituintes</i>							
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
20	Me ^a	Me	Me	Me	Me	N	∅	H
21	Me	Me	Me	Me	Me	N	CH ₂ CH=CH ₂	H
22	Me	Me	Me	Me	Me	N	-(CH ₂) ₃ Me	H
23	Me	Me	Me	Me	Me	N	∅	Me
24	Me	Me	Me	Me	Me	O	-	H
25	Me	Me	Me	Me	Me	O	-	Me
26	Me	Me	Me	Me	Me	O	-	i-Pr
27	Me	Me	Me	Me	Me	N	CH ₂ CH=CH ₂	H
28	Me	Me	Me	Me	Me	N	∅-CH ₂	H
29	CH=CH ₂	Me	Me	Me	Me	N	∅-CH ₂	H
30	CH ₂ ∅ ^b CH ₂ =CH ₂	Me	Me	Me	Me	N	∅-CH ₂	H
31	CH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	Me	Me	O	-	H
32	CH ₂ ∅=CHMe	Me	Me	Me	Me	O	-	H

a = Metila

b = Fenila

Tabela 13 – Nome das fulgidas e fulgimidas analisadas.

<i>Molécula</i>	<i>Nome das fulgimidas e fulgidas</i>
20	(R)-5,6,8,9b,10,10-hexametil-2-fenil-9b,10-dihidropirrol[3,4-b]carbozol-1,3(2H,5H)-diona
21	(S)-2-alil-5,8,9b,10,10-pentametil-9b,10-dihidropirrol[3,4-b]carbozol-1,3(2H,5H)-diona
22	(R)-2-butil-5,8,9b,10,10-pentametil-9b,10-dihidropirrol[3,4-b]carbozol-1,3(2H,5H)-diona
23	(R)-2-benzil-4,5,8,9b,10,10-hexametil-9b,10-dihidropirrol[3,4-b]carbozol-1,3(2H,5H)-diona
24	(R)-5,8,9b,10,10-pentametil-9b,10-dihidro-1H-furo[3,4-b]carbozol-1,3(5H)-diona
25	(R)-4,5,8,9b,10,10-hexametil-9b,10-dihidro-1H-furo[3,4-b]carbozol-1,3(5H)-diona
26	(R)-4-isopropil-5,8,9b,10,10-pentametil-9b,10-dihidro-1H-furo[3,4-b]carbozol-1,3(5H)-diona
27	(S)-2-alil-5,8,9b,10,10-pentametil-9b,10-dihidropirrol[3,4-b]carbozol-1,3(2H,5H)-diona
28	(R)-5,8,9b,10,10-pentametil-2-(4-vinilfenil)-9b,10-dihidropirrol[3,4-b]carbozol-1,3(2H,5H)-diona
29	(S)-8,9b,10,10-tetrametil-5-vinil-2-(4-vinilfenil)-9b,10-dihidropirrol[3,4-b]carbozol-1,3(2H,5H)-diona
30	(S)-8,9b,10,10-tetrametil-5-(4-vinilbenzil)-2-(4-vinilfenil)-9b,10-dihidropirrol[3,4-b]carbozol-1,3(2H,5H)-diona
31	(R)-5-alil-8,9b,10,10-tetrametil-9b,10-dihidro-1H-furo[3,4-b]carbozol-1,3(5H)-diona
32	(R)-8,9b,10,10-tetrametil-5-(4-vinilbenzil)-9b,10-dihidro-1H-furo[3,4-b]carbozol-1,3(5H)-diona

De uma forma geral, as geometrias otimizadas em nível RM1 com substituintes pequenos nas posições R1 e R7 apresentam conformidade com as geometrias experimentais [61,66]. As otimizações de geometria levam menos de 30 ciclos, e os gradientes residuais são muito baixos. Por outro lado, a presença de substituintes volumosos (*bulky*) nas mesmas posições resultam em geometrias muito distorcidas em relação as geometrias experimentais relatadas por Liang, Dvornikov e Rentzepis [61,66]. Uma das estruturas inclusive não convergiu adequadamente.

As Figuras 26 a 27 apresentam as estruturas das formas aberta e fechada do fotocromico 20 e 27 otimizadas em nível RM1. As Figuras 28 a 29 apresentam as estruturas das formas aberta e fechada do fotocromico 20 e 27 otimizadas no mesmo nível de teoria.

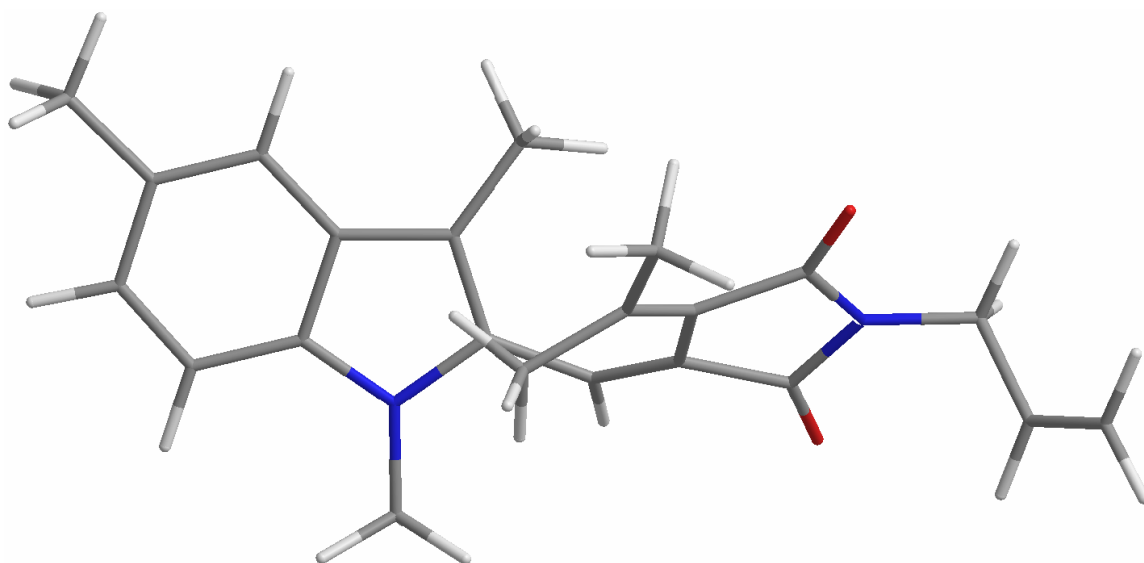


Figura 26 - Geometria otimizada da forma aberta da molécula 20

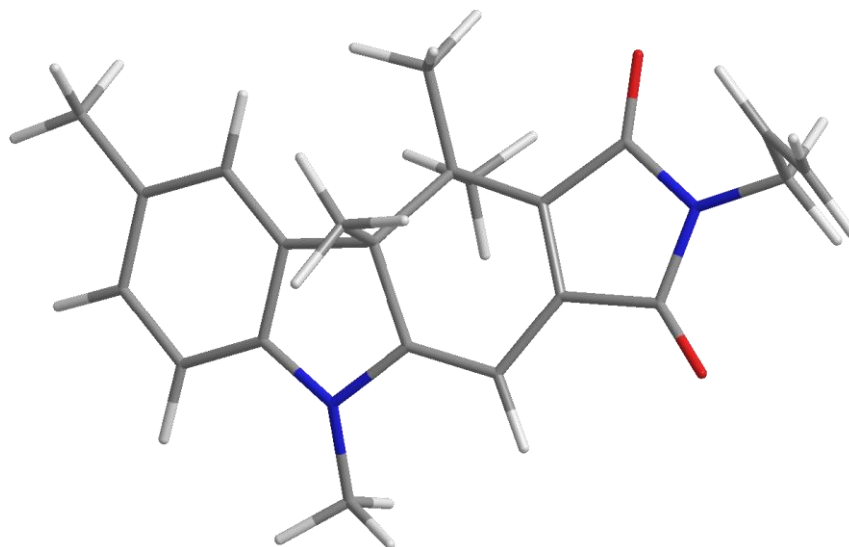


Figura 27 - Geometria otimizada da forma fechada da molécula 20

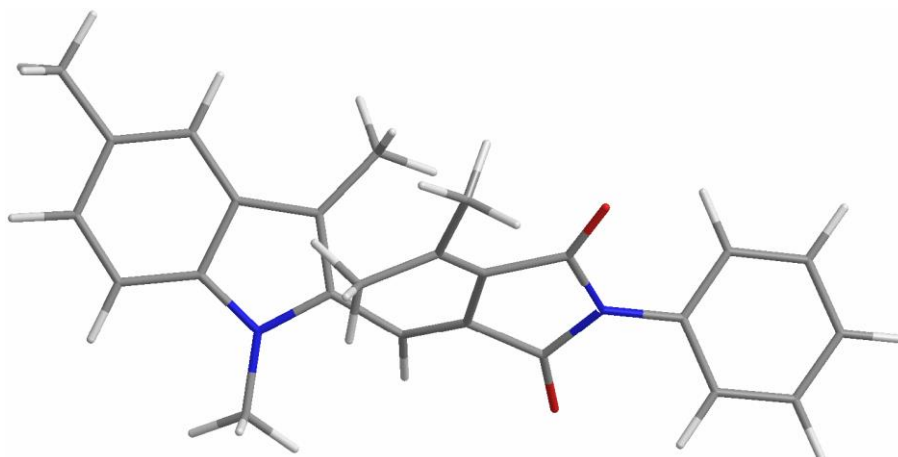


Figura 28 - Geometria otimizada da forma aberta da molécula 27

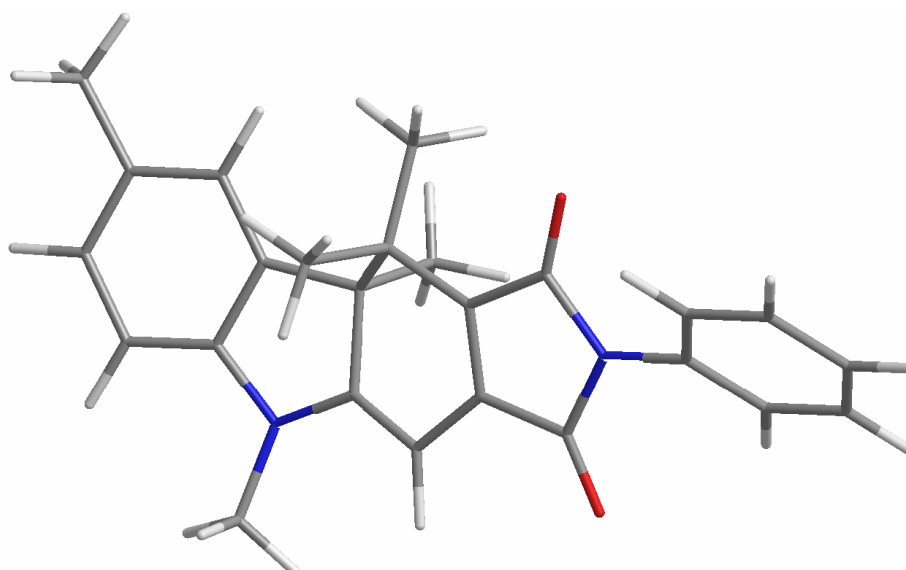


Figura 29 - Geometria otimizada da forma fechada da molécula 27

Os cálculos em nível INDO/S sugerem que mesmo as fulgidas e/ou fulgimidas pouco substituídas, da mesma forma que os espiropiranos muito substituídos, apresentam bandas de absorção na mesma região espectral para ambas as formas, como pode ser observado nas Figuras 30 e 31 para a fulgimida 20 e a fulgida 27. Este fato sugere que as fulgidas e fulgimidas com os substituintes estudados também não sejam adequadas para os propósitos deste trabalho. Por estas razões, decidimos nos concentrar na classe dos espiropiranos.

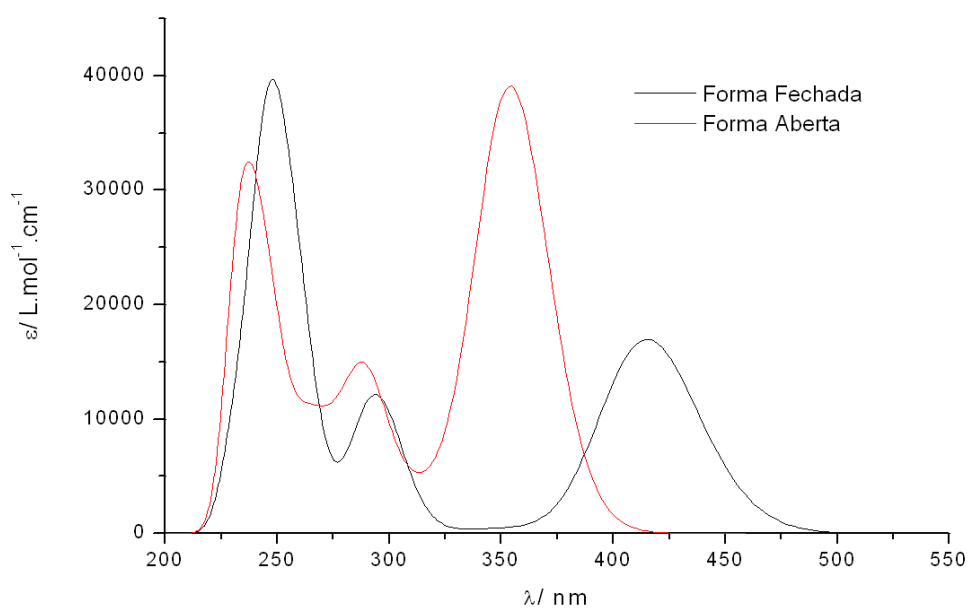


Figura 30 - Espectros sobrepostos das formas fechada e aberta da molécula 20

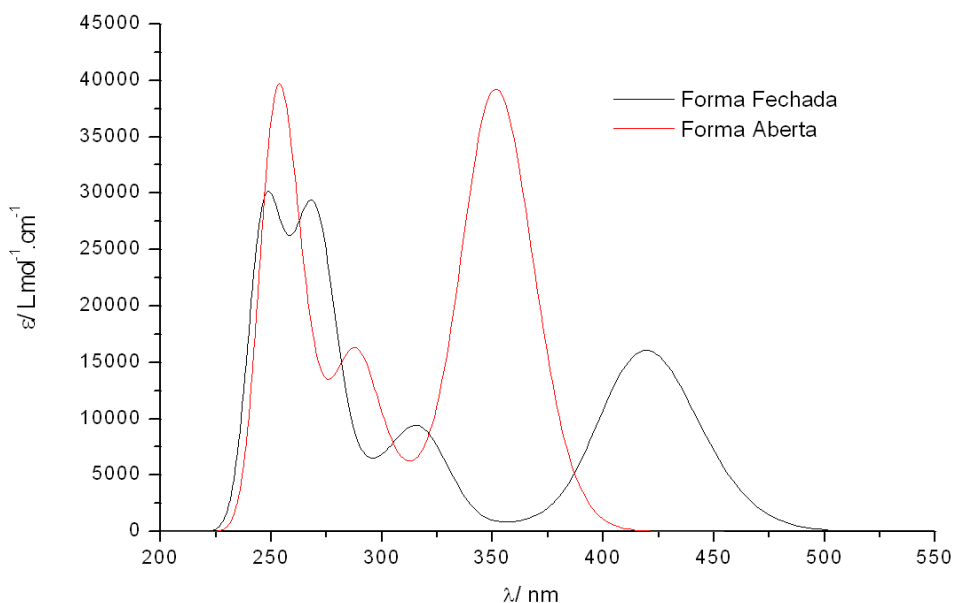


Figura 31 - Espectros sobrepostos das formas fechada e aberta da molécula 27

7.3 Espiropiranos

Em função dos cálculos realizados (otimizações em nível RM1 e INDO/S) das moléculas disponíveis na literatura, e seguindo os critérios sugeridos por Dvornikov [5], as estruturas que mais se ajustaram às condições necessárias para os propósitos deste trabalho foram as estruturas 1 e 19. Também foi incluída neste novo grupo de estudo uma molécula com as mesmas características estruturais das moléculas 1 e 19, porém na posição R11 (ver Figura 16 na página 36) o hidrogênio foi substituído por um grupo nitro adicional. Esta substituição foi sugerida devido ao fato de o grupo nitro dar origem a estados triplete estáveis (na forma aberta, merocianina) como sugerido por Chibisov e Görner [29]. Esta nova estrutura foi por nós denominada de 6,8,10-nitro-BIPS. A razão para a inclusão deste novo composto, mesmo que não sendo mencionado na literatura, foi devida ao fato que esta série de estruturas apresentam características espectrais que a destacaram do grupo inicialmente selecionado.

Aqui apresentamos em detalhe os resultados de apenas três sistemas, que consideramos representativos da massa de dados obtida.

7.3.1 6-nitro-BIPS

Este é um dos sistemas mais usados em estudos de fotocromismo [2]. Existem várias formas possíveis, caracterizadas pelos ângulos diédricos dos átomos que unem as duas metades da molécula. Neste estudo, usamos os ângulos α , β e ϕ conforme mostrado na Figura 32 a seguir.

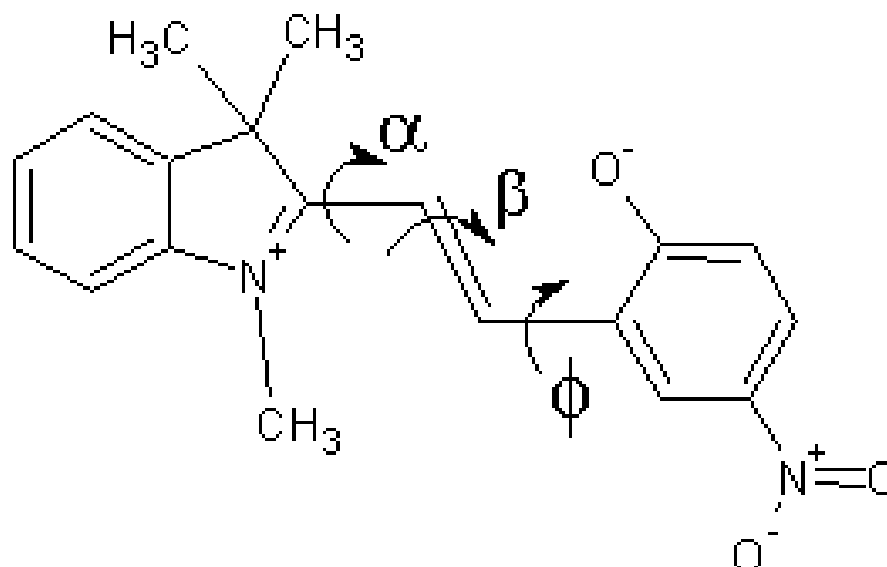


Figura 32 - Estrutura do 6-nitro-BIPS com destaque para os ângulos diédricos.

Tabela 14 Resultados das otimizações de geometria de 6-nitro-BIPS.

Forma	$\Delta_f H$, kcal	$\ g\ $	μ , D	IP, eV	α , °	ϕ , °	ϕ' , °
Aberta:							
TTC	24,91	0,009	8,25	8,26	-5,0	178,9	119,6
TTT	22,70	0,010	8,77	8,34	-5,8	178,7	3,4
CTT	23,37	0,007	9,06	8,34	-151,7	179,4	119,1
CTC	25,00	0,008	6,75	8,41	163,0	-178,8	-167,1
Fechada:							
A	6,73	0,009	4,60	8,59	109,8	-1,2	21,1
B	8,74	0,008	5,04	8,51	110,6	3,6	-21,6

Da Tabela 14 é fácil verificar que a forma mais estável é a fechada A, quase 16,0 kcal.mol⁻¹ abaixo do confômero TTT da forma aberta. Todos os gradientes residuais estão muito pequenos. As Figuras 33 e 34 mostram as estruturas otimizadas em nível RM1 do confômero TTT da forma aberta e do confômero A da forma fechada, respectivamente.

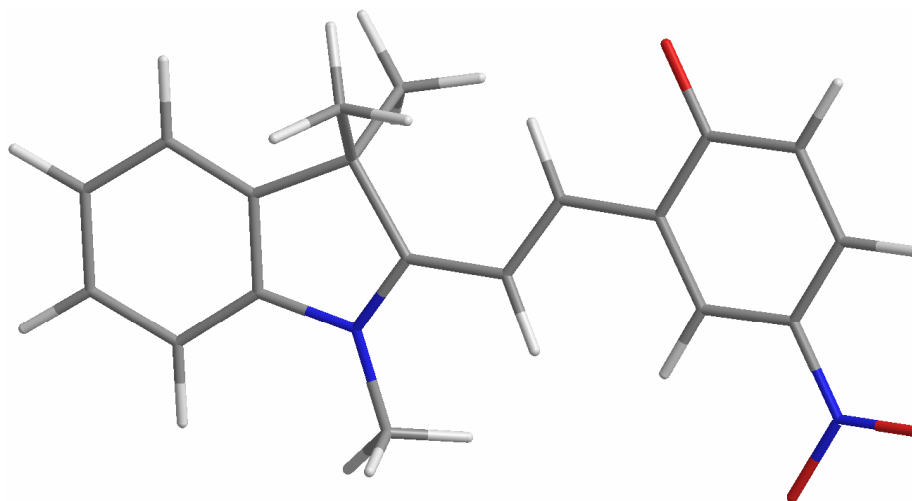


Figura 33 - Geometria RM1 otimizada da forma aberta, confômero TTT.

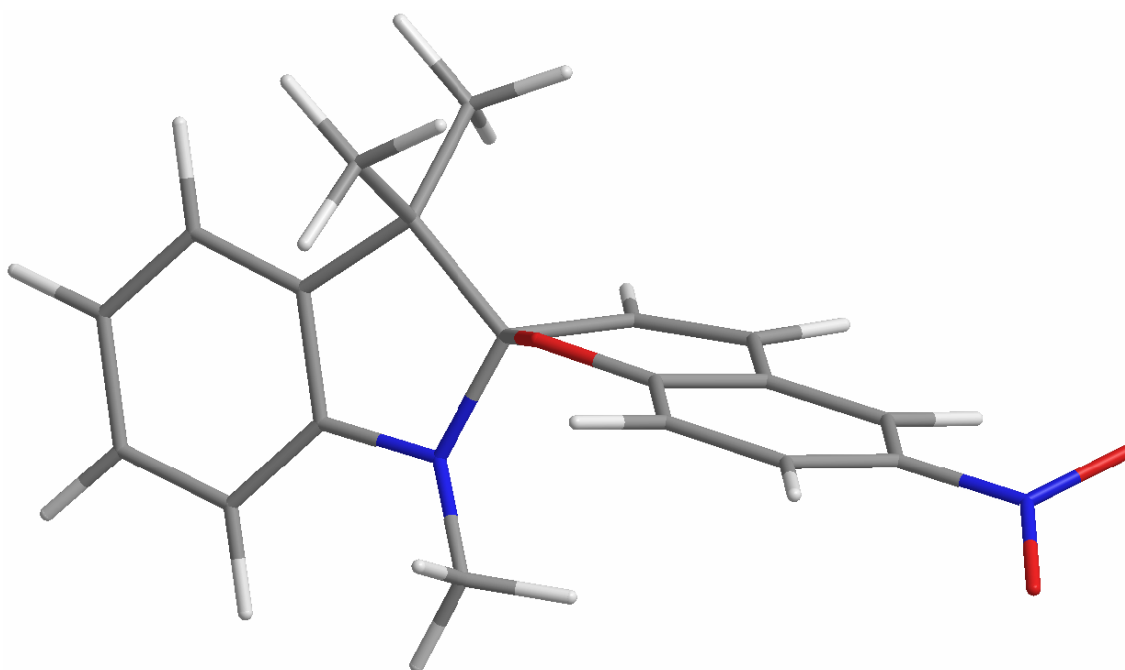


Figura 34. Geometria RM1 otimizada da forma fechada, confômero A.

As otimizações da molécula 1, tanto da sua forma fechada (espiropirano) quanto de suas formas abertas (merocianina), convergiram em menos de 30 ciclos e seus gradientes residuais foram mínimos. Logo, pode-se esperar que os dados termodinâmicos obtidos em nível semi-empírico sejam muito próximos dos valores

experimentais obtidos por Chibisov e Görner [29]. Além disso, é sabido que a técnica INDO/S reproduz muito bem os espectros de compostos orgânicos em fase gasosa [35].

A seguir usamos estas geometrias otimizadas para calcular os espectros de absorção. Os resultados são mostrados nas Tabelas 15 e 16 a seguir.

Tabela 15. Espectros de absorção calculados (INDO/S) de 6-nitro-BIPS.

Forma	ν, cm^{-1}	λ, nm	Γ	Configuração dominante
Aberta, CTC	20793	481	0,11	25% HOMO-7 \rightarrow LUMO+1 23% HOMO-7 \rightarrow LUMO
	21410	467	0,42	51% HOMO \rightarrow LUMO
	24206	413	0,01	45% HOMO-8 \rightarrow LUMO+1 43% HOMO-8 \rightarrow LUMO
	24811	403	0,23	19% HOMO \rightarrow LUMO 14% HOMO-4 \rightarrow LUMO+1
Aberta, CTT	20899	478	0,01	56% HOMO-6 \rightarrow LUMO+1
	21627	462	0,98	93% HOMO \rightarrow LUMO
	24260	412	0,00	57% HOMO-7 \rightarrow LUMO+1
	24672	405	0,00	33% HOMO-2 \rightarrow LUMO
	28337	353	0,33	80% HOMO \rightarrow LUMO+1
	32436	308	0,12	68% HOMO-1 \rightarrow LUMO
Aberta, TTT	28890	479	0,01	55% HOMO-6 \rightarrow LUMO+1
	21738	460	0,96	92% HOMO \rightarrow LUMO
	24250	412	0,00	55% HOMO -7 \rightarrow LUMO+1
	24642	406	0,00	41% HOMO-3 \rightarrow LUMO
	28472	351	0,35	79% HOMO \rightarrow LUMO+1
Aberta, TTC	20832	480	0,02	48% HOMO-6 \rightarrow LUMO 40% HOMO-6 \rightarrow LUMO+1
	21363	468	0,77	75% HOMO \rightarrow LUMO
	24221	413	0,00	47% HOMO-8 \rightarrow LUMO+1 38% HOMO-8 \rightarrow LUMO
	24418	409	0,15	22% HOMO-3 \rightarrow LUMO 20% HOMO-3 \rightarrow LUMO+1
	28572	350	0,13	64% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1

A Tabela 15 mostra para todos os confôrmeros da forma aberta uma transição próxima de 460 nm, bem separada do restante do espectro calculado. Porém, quase todos os vetores CI listados revelam um forte caráter multiconfiguracional.

Tabela 16. Espectros de absorção calculados (INDO/S) de 6-nitro-BIPS.

Forma	ν , cm^{-1}	λ , nm	Γ	Configuração dominante
Fechada, A	29325	341	0,16	83% HOMO-1 \rightarrow LUMO
	36485	274	0,52	50% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1
	43016	232	0,19	84% HOMO \rightarrow LUMO+4
Fechada, B	29534	339	0,16	66% HOMO-1 \rightarrow LUMO
	36331	275	0,55	29% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 26% HOMO \rightarrow LUMO+1
	42983	233	0,17	68% HOMO \rightarrow LUMO+4

Examinando os resultados listados na Tabela 16, observa-se que a excitação HOMO \rightarrow LUMO não é dominante em nenhuma transição. Para verificar este aspecto, examinamos com cuidado as listagens de saída do programa BIGSPEC.

Nas Figuras 35 e 36 são mostrados dois orbitais moleculares do confôrmero A da forma fechada do 6-nitro-BIPS. Por inspeção apenas é fácil verificar que o HOMO é um orbital π da parte benzoindolina, enquanto o LUMO é um orbital π da parte benzopirano. Assim, como estes orbitais são quase ortogonais, não é de espantar que uma transição entre eles seja proibida tanto por *overlap* quanto por simetria (ver, por exemplo, a discussão em Turro [26], seção 5.7, páginas 103 a 107).

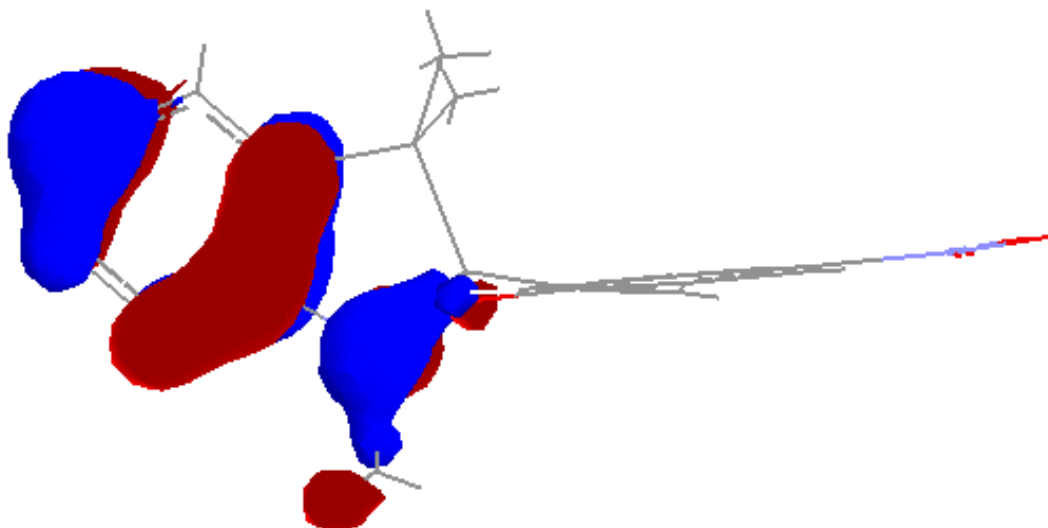


Figura 35 – HOMO do confôrmero A da forma fechada do 6-nitro-BIPS

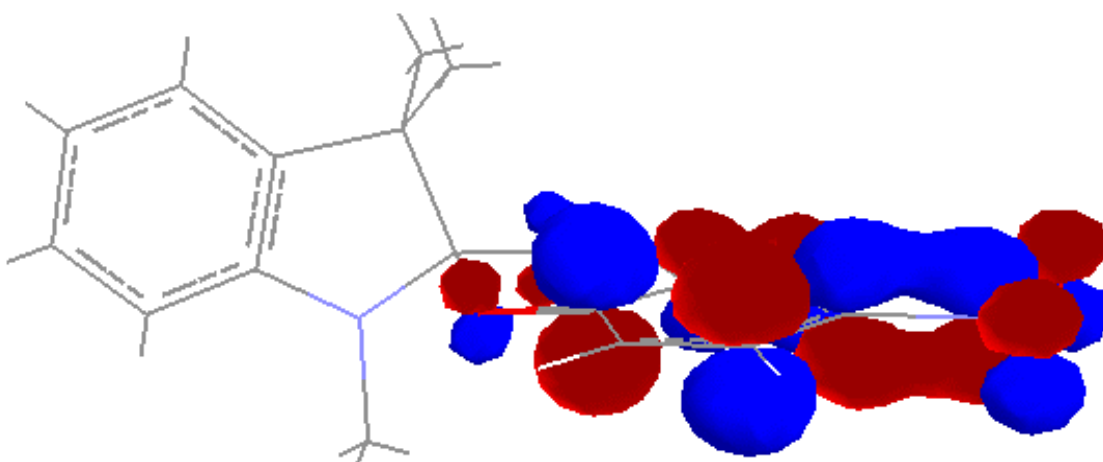


Figura 36 – LUMO do confôrmero A da forma fechada do 6-nitro-BIPS

Por outro lado, na Tabela 16 observa-se que para a forma fechada a transição mais intensa ocorre em 274 nm (na região do violeta, quase UV-próximo). Esta observação é interessante por que um fóton de 460 nm deve excitar apenas a forma aberta, enquanto um fóton de 260 nm deve excitar apenas a forma fechada.

Este resultado pode ser melhor apreciado examinando-se em conjunto os espectros das duas formas, fechada e aberta. Na Figura 37 mostramos o conjunto completo dos espectros calculados (INDO/S) para 6-nitro-BIPS.

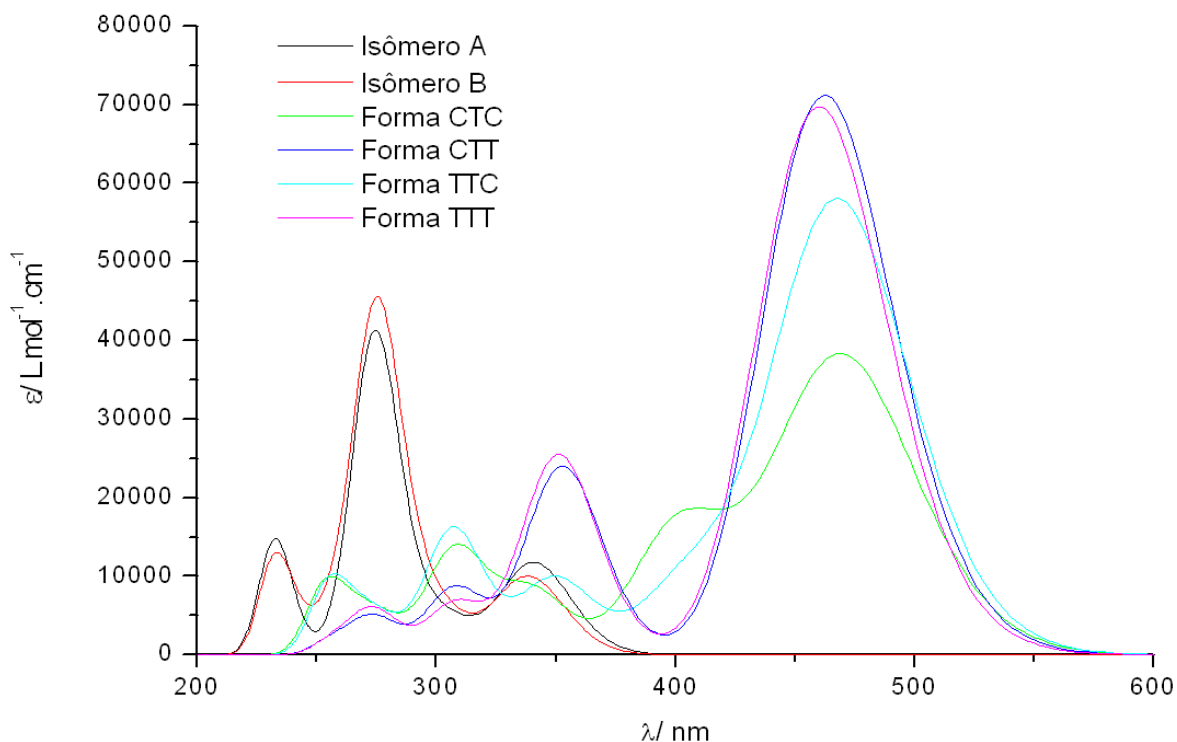


Figura 37. Conjunto de espectros calculados para 6-nitro-BIPS.

Este resultado é encorajador: sugere que deve ser possível fazer um ajuste fino (através da procura de substituintes apropriados) de modo que a sobreposição de espectros das formas seja mínima. Assim, a seguir procuramos repetir o procedimento para um composto parecido, mas dinitrado.

7.3.2 6,8-dinitro-BIPS

Este também é um sistema conhecido em estudos de fotocromismo [29]. Todas as formas examinadas para 6-nitro-BIPS também existem para este composto, o 6,8-dinitro-BIPS. Na Tabela 17 mostramos um resumo de nossos cálculos RM1.

Tabela 17 Resultados das otimizações de geometria (RM1) de 6,8-dinitro-BIPS

Forma	$\Delta_f H$, kcal	$\ g\ $	μ , D	IP, eV	α , °	β , °	ϕ , °
Aberta:							
TTC	23,1	0,008	14,13	8,63	5,8	-174,5	0,0
TTT	20,9	0,010	14,56	8,75	6,6	-174,5	178,7
CTT	21,5	0,009	14,60	8,75	-4,9	178,2	-179,5
CTC	23,8	0,009	12,73	8,68	8,1	-162,5	11,2
Fechada:							
A	10,2	0,009	6,90	8,69	122,5	0,0	0,0
B	10,8	0,008	6,89	8,64	122,3	0,0	0,0

Da Tabela 17 é fácil verificar que os resultados repetem os do 6-nitro-BIPS: as formas mais estáveis são o confômero TTT da forma aberta e o confômero A da forma fechada. Devido à presença de mais um grupo nitro, a forma aberta deveria estar associada com altos momentos de dipolo, o que é facilmente confirmado pela Tabela 17. As Figuras 38 e 39 mostram as estruturas otimizadas em nível RM1 do confômero TTT da forma aberta e do confômero A da forma fechada, respectivamente.

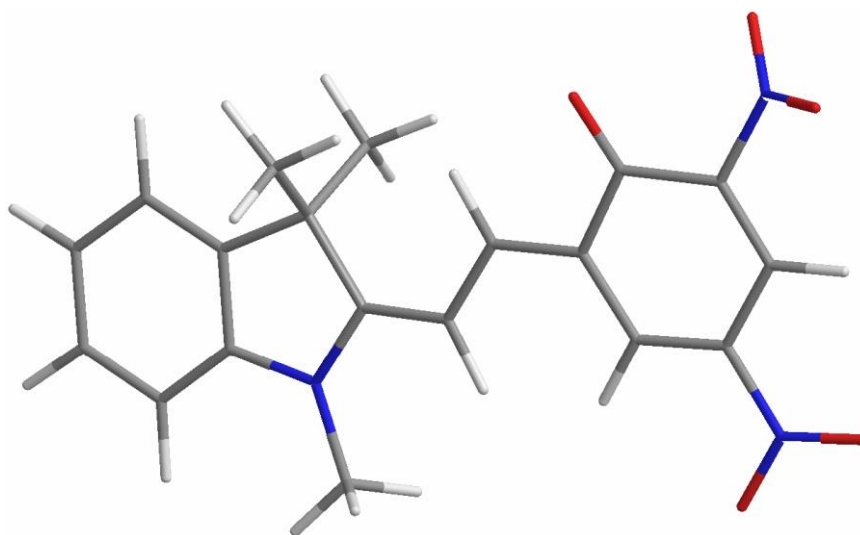


Figura 38 - Geometria otimizada (RM1) de 6,8-dinitro-BIPS, forma aberta TTT.

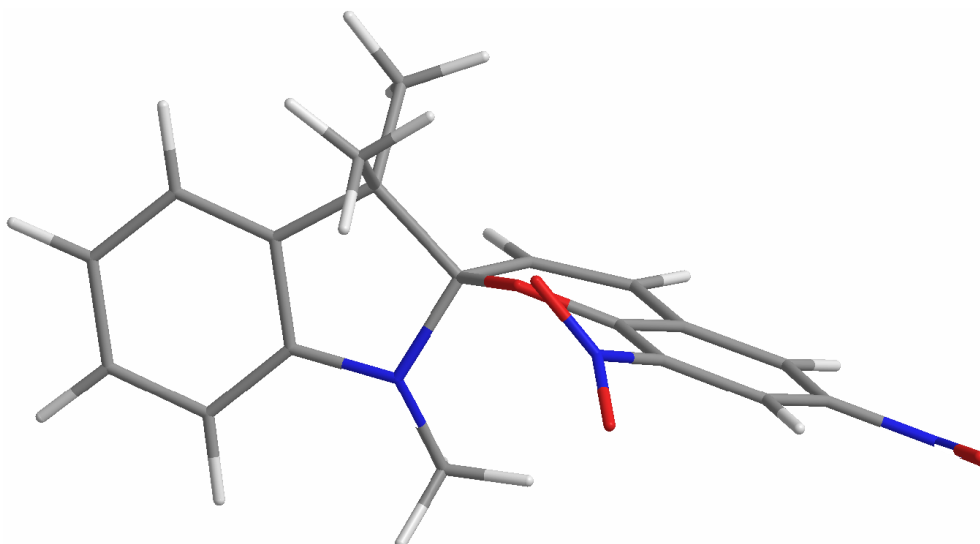


Figura 39 - Geometria otimizada (RM1) de 6,8-dinitro-BIPS, forma fechada A

A seguir usamos estas geometrias otimizadas para calcular os espectros de absorção. Os resultados são mostrados na Tabela 18 a seguir.

Tabela 18. Espectros de absorção calculados (INDO/S) de 6,8-dinitro-BIPS

Forma	ν , cm^{-1}	λ , nm	Γ	Configuração dominante
CTC	20338	492	0,84	HOMO \rightarrow LUMO
	21531	464	0,02	HOMO-8 \rightarrow LUMO+1
	22963	435	0,05	HOMO-6 \rightarrow LUMO+2
	25242	396	0,06	HOMO-3 \rightarrow LUMO
CTT	20749	482	0,75	HOMO \rightarrow LUMO
	21042	475	0,16	HOMO-8 \rightarrow LUMO+1
	22459	445	0,13	HOMO-6 \rightarrow LUMO+2
	25060	399	0,01	HOMO-3 \rightarrow LUMO
TTT	20779	481	0,63	HOMO \rightarrow LUMO
	21077	474	0,29	HOMO-9 \rightarrow LUMO+1
	22707	440	0,10	HOMO-6 \rightarrow LUMO+2
	25025	400	0,01	HOMO-3 \rightarrow LUMO
TTC	20659	484	0,81	HOMO \rightarrow LUMO
	20958	477	0,13	HOMO-8 \rightarrow LUMO+1
	22940	436	0,12	HOMO-7 \rightarrow LUMO+2
	23650	423	0,01	HOMO-2 \rightarrow LUMO

Tabela 19. Espectros de absorção calculados (INDO/S) de 6,8-nitro-BIPS.

Forma	ν , cm^{-1}	λ , nm	Γ	Configuração dominante
Fechada, A	29325	341	0,16	83% HOMO-1 \rightarrow LUMO
	36485	274	0,52	50% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1
	43016	232	0,19	84% HOMO \rightarrow LUMO+4
Fechada, B	29534	339	0,16	66% HOMO-1 \rightarrow LUMO
	36331	275	0,55	29% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1
				26% HOMO \rightarrow LUMO+1
	42983	233	0,17	68% HOMO \rightarrow LUMO+4

Das Tabelas acima pode-se verificar que todas as observações feitas para o 6-nitro-BIPS também valem para o 6,8-nitro-BIPS. A diferença mais significativa é que os espectros de absorção da forma aberta estão um pouco mais separados dos da forma fechada. Do mesmo modo que fizemos anteriormente para o 6-nitro-BIPS, podemos examinar o conjunto completo de resultados pela Figura 40.

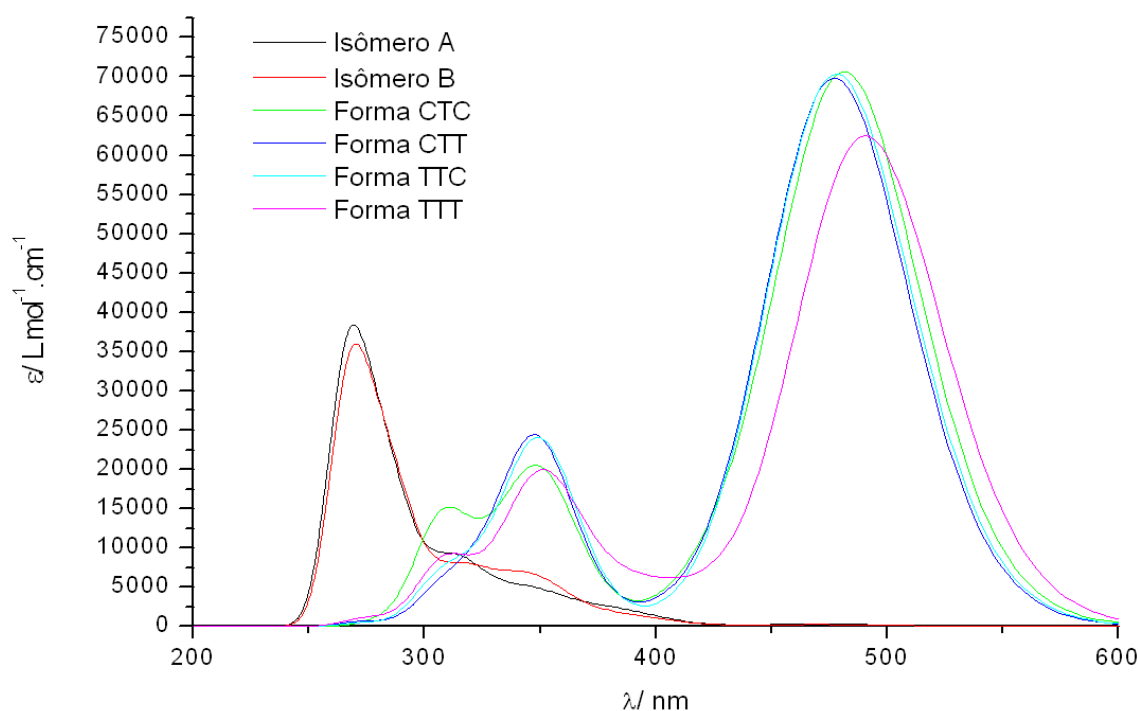


Figura 40 - Conjunto de espectros calculados para 6,8-dinitro-BIPS.

Este resultado representa uma melhoria notável em relação ao 6-nitro-BIPS: os espectros das formas abertas e fechadas estão ainda mais separados, sugerindo que 6,8-nitro-BIPS deve ser um fotocrômico ainda mais eficiente que o 6-nitro-BIPS.

7.3.3 6,8,10-trinitro-BIPS

Tendo em vista os resultados acima descritos, uma hipótese simplista é a de que a eficiência aumente com o grau de substituição. Assim, tentamos repetir os cálculos para o composto trinitrado mostrado na Figura 41.

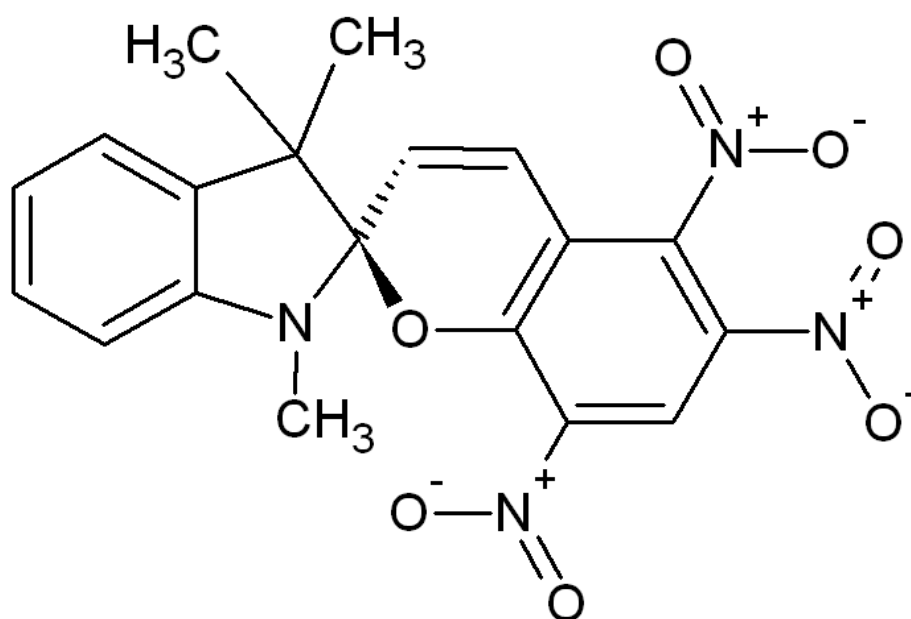


Figura 41 - Estrutura molecular do 6,8,10-trinitro-BIPS.

O resultado para este candidato a fotocrômico não foi tão bom: apesar das otimizações de geometria também convergirem sem problemas para gradientes residuais muito baixos, na Figura 42 vemos que o espectro calculado apresenta sobreposição entre as formas aberta e fechada muito maior que os anteriores. Em vista disso, o composto trinitrado foi descartado.

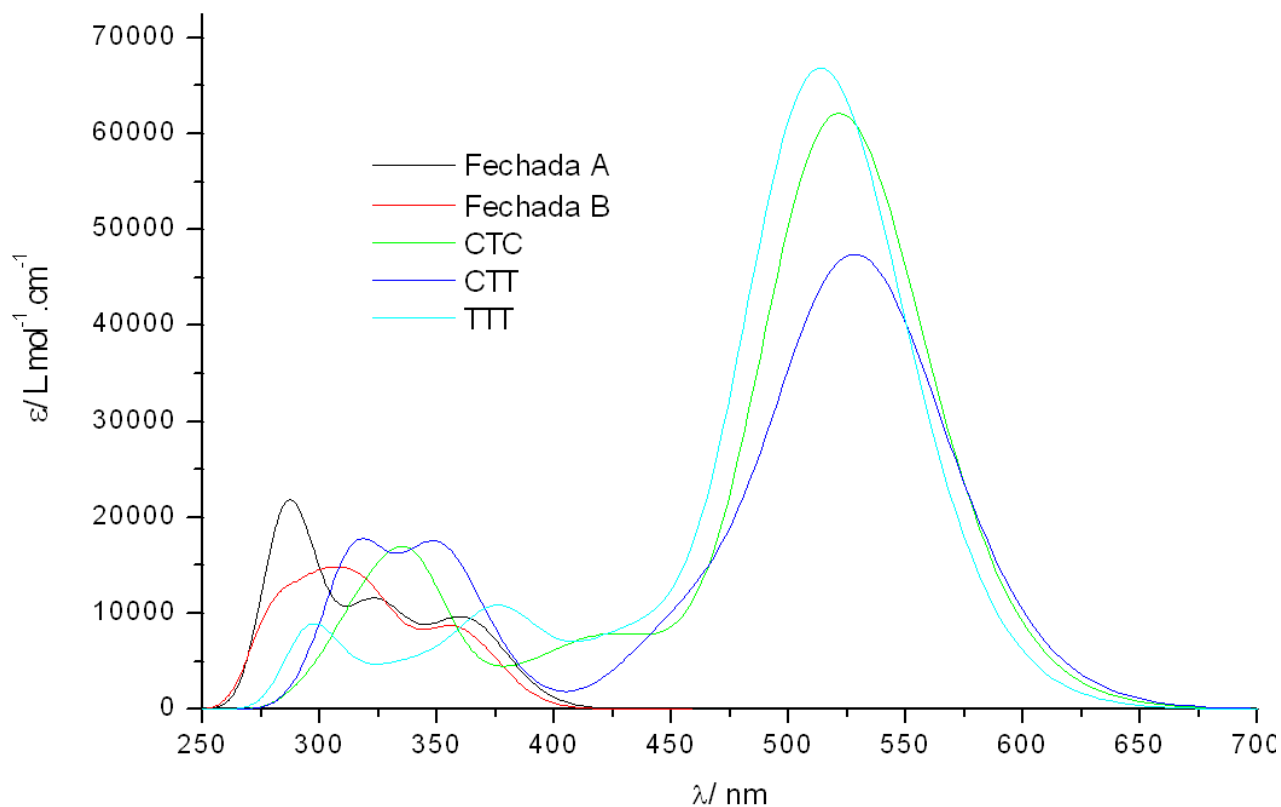


Figura 42. Conjunto de espectros calculados para 6,8,10-trinitro-BIPS.

Apesar disso, já dispomos de evidência de que as transições das formas fechada e aberta podem ser ajustadas para conceber novos, mais eficientes fotocrômicos para um potencial uso em MOTs.

Como já foi dito antes, para as outras moléculas deste estudo o comportamento espectral é semelhante. A maior vantagem dos nitro-BIPS é a forma aberta (merocianina) ser estável.

7.3.4 Conclusões

O conjunto de resultados detalhado acima nos permite tirar as seguintes conclusões:

- 1) Cálculos de Mecânica Quântica podem ser usados para caracterizar a espectroscopia de moléculas fotocrômicas.
- 2) Dado o tamanho dos sistemas aqui examinados, recomenda-se o uso de métodos semi-empíricos para as otimizações de geometria. Neste trabalho foi usado o RM1, mas qualquer Hamiltoniano pode ser tentado.
- 3) Os espectros para as diferentes formas dos fotocrômicos (calculados pela técnica INDO/S) apresentam bandas de absorção das formas aberta e fechada suficientemente separadas, sugerindo que se pode conceber um fotocrômico adequado para uso em MOTs usando esta abordagem.
- 4) Aumentando o número de substituintes nitro na estrutura de BIPS provoca um deslocamento das bandas de absorção para maiores comprimentos de onda (menores energias).
- 5) Os orbitais HOMO e LUMO são ambos orbitais π , mas cada um está localizado em uma parte diferente da molécula. Assim, a transição HOMO \rightarrow LUMO só aparece com destaque nas formas abertas. Para as formas fechadas, estes orbitais são ortogonais e, portanto, a transição entre eles é proibida.
- 5) O melhor resultado entre os compostos da classe do BIPS é obtido para o composto 6,8-dinitro-BIPS. A separação entre as transições mais intensas das formas é de quase 3000 cm^{-1} (280 nm da aberta vs. 490 nm da fechada).

Neste ponto concluímos nossa análise dos sistemas fotocrômicos. A seguir apresentamos nossos resultados para um conjunto de gaiolas.

7.4 Gaiolas

Para ser considerada candidata a estrutura de gaiola para MOTs, qualquer estrutura deveria atender a certos requisitos. Em particular:

1) seu espectro de absorção não deveria apresentar superposição ao espectro de qualquer das formas do fotocromico e

2) sua estrutura deveria apresentar acentuada cristalinidade e regularidade de forma a facilitar o endereçamento. Como não foram publicados ainda resultados diretamente relacionados à confecção de MOTs, tivemos de procurar sugestões de materiais para outros usos.

Recentemente Omar Yaghi e colaboradores desenvolveram uma série de redes moleculares com alto peso molecular, baseadas na covalência e com alta capacidade de organização espacial dos compostos.

Utilizando de rotas sintéticas razoavelmente simples, foram concebidos dois tipos principais de redes tridimensionais: COF (*covalent organic framework*) e IRMOF (*Isoreticular Metal Organic Framework*).

Os COFs são compostos estritamente covalentes. Na maioria dos casos, são utilizados elementos com habilidade de assumir diversas de formas de hibridização, como por exemplo o carbono, silício e boro. Este grupo de pesquisadores desenvolveu compostos que possuem duas a quatro etapas de síntese. A primeira consiste em ligar, covalentemente, uma molécula pode ser entendida como um “espaçador” com outra (o “vértice”) e assim sucessivamente, formando um conjunto inicial tridimensional semelhante a uma gaiola molecular.

El-Kaderi e colaboradores [8] sugeriram o uso desta estruturas compostas (*covalent organic frameworks*, COFs) para transporte de metano. Os compostos

propostos apresentam uma extraordinária cristalinidade conforme o relatado por El-Kaderi [8]. A Figura 43 a seguir mostra o resultado de raio-x para uma das gaiolas propostas por Eddaoudi [67].

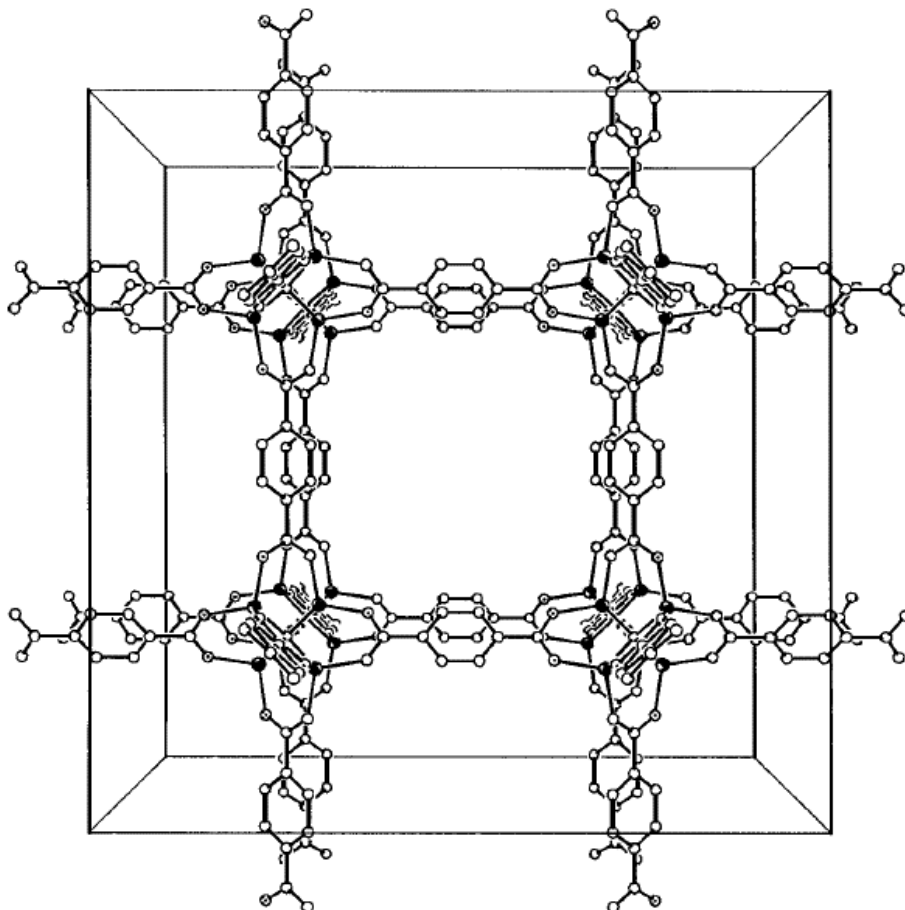


Figura 43 – Estrutura de raio-x do IRMOF-1. Fonte: EDDAOUDI M., KIM JAHEON, ROSI N.L, e colaboradores, Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage **Science** 295, 469, 2002;

A facilidade de execução de cálculos preliminares nos monômeros (otimizações convergem muito rapidamente e os gradientes residuais são muito baixos), em conjunto com a aparentemente fácil obtenção destes materiais mediante rotas de síntese (reações de condensação) conhecidas [8], nos levaram a examinar a possibilidade de usar tais materiais como matrizes para confecção de MOTs. A seguir relatamos nossos resultados de cálculos nos monômeros e nas gaiolas sugeridas por Eddaoudi.

7.4.1 Vértice de $(\text{Zn}_4\text{O})^{6+}$

A otimização desta unidade apresenta problemas: é conhecido que os códigos baseados no trabalho de Dewar em Austin têm problemas com metais de transição. Em nosso caso, o íon Zn^{++} tem configuração d^{10} e por isso deveríamos incluir orbitais 3d em nossos cálculos. Entretanto, é conveniente observar que os códigos AM1, PM3 e RM1 não incluem estes orbitais (mas incluem correções que tentam reproduzir o raio iônico) [68], por isso uma otimização de geometria não deveria reproduzir a estrutura experimental (na gaiola, cada átomo de zinco está num ambiente tetraédrico).

Inicialmente, tentamos otimizar apenas um cátion com carga +6. Otimização de geometria em nível AM1 com restrições de simetria converge sem problemas, mas dá origem a um tetraedro com $R(\text{ZnO}) = 2,535 \text{ \AA}$, um resultado muito grande em comparação com o resultado experimental $1,95 \text{ \AA}$ [67]. Tentamos a seguir repetir os cálculos partindo deste valor experimental sem sucesso. Assim, nos estudos subsequentes preferimos manter esta coordenada fixa num valor intermediário ($2,20 \text{ \AA}$), em vez de fazer uma otimização completa.

7.4.2 Espaçadores: BDC, BPDC, TPBC e PDC

Em seu estudo Eddaoudi [67] experimentou diversas estruturas aniônicas usadas como moduladores do tamanho da gaiola. Dentre os espaçadores sugeridos naqueles estudos, realizamos cálculos em quatro sistemas menores, BDC, BPDC, TPBC e PDC. A Figura 44 mostra estas quatro estruturas.

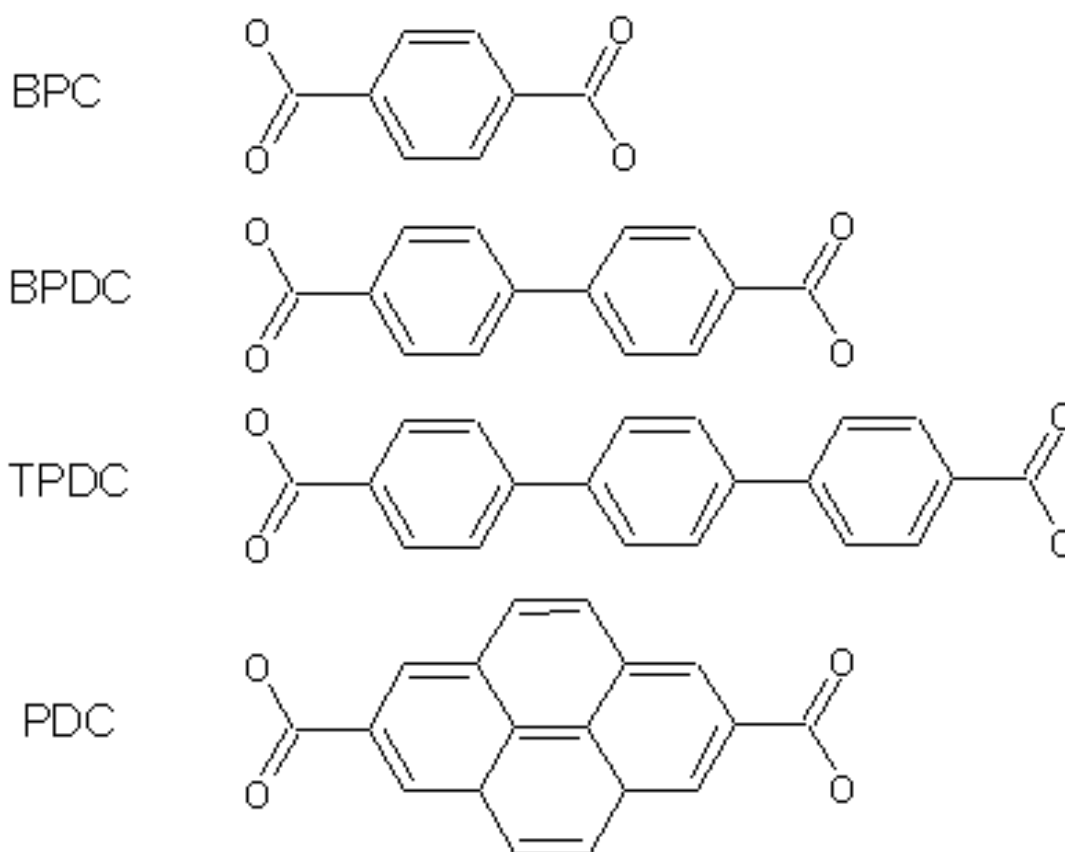


Figura 44 - Estrutura molecular de BDC, BPDC, TPBC e PDC.

A cada um destes espaçadores foi atribuída uma carga -2 devido à presença das carboxilas nas extremidades. A principal diferença entre os espaçadores é o ângulo de torção (χ) entre os grupos fenil que compõem a estrutura do espaçador.

Em BPDC e TPDC, existe uma rotação “livre” da ligação central. A competição entre a conjugação do sistema π e as conhecidas interações de quadrupolo do grupo fenil fazem com que o ângulo diedro entre os grupos fenil não seja nulo (similarmente ao que ocorre com a bifenila). A única estrutura diferente é PDC, na qual a estrutura tipo pireno é rígida e evidentemente planar. A Tabela 20 mostra um resumo de nossos resultados. Todas as otimizações convergem em pouquíssimo tempo.

Tabela 20. Resultados de otimizações RM1 dos espaçadores dianiônicos.

Molécula	$\Delta_f H$ (kcal)	IP (eV)	$\ g \ $	$\chi, ^\circ$	R(CO), Å	R(CC), Å
BDC	-146,2	1,93	0,009	...	1,255	1,520
BPDC	-143,1	2,99	0,009	48,3	1,255	1,520
TPDC	-131,4	3,51	0,009	48,3	1,253	1,523
PDC	-133,7	2,72	0,007	...	1,254	1,523

Os ângulos diedros calculados para BPDC e TPDC estão um pouco maiores que os valores reportados por Eddaoudi [67]. Um ponto interessante é que as carbonilas estão fora do plano do anel aromático, provavelmente à parametrização do método RM1 (Otimização similar feita com o Hamiltoniano AM1 resulta nas carbonilas coplanares aos anéis). De qualquer forma, como se pode ver nas duas últimas colunas as distâncias estão bem próximas das reportadas por Eddaoudi, $R(\text{CO})=1,301 \text{ \AA}$ e $R(\text{CC})=1,54 \text{ \AA}$ [67]. Os baixos potenciais de ionização calculados são esperados em função das cargas (-2). É interessante notar que todos os gradientes residuais são muito pequenos (normas menores que 0,01). Isto sugere que, montando-se as gaiolas com estes espaçadores, não deveria haver maiores problemas em otimizar as estruturas. Nas Figuras 45 a 48 mostramos as geometrias otimizadas dos espaçadores.

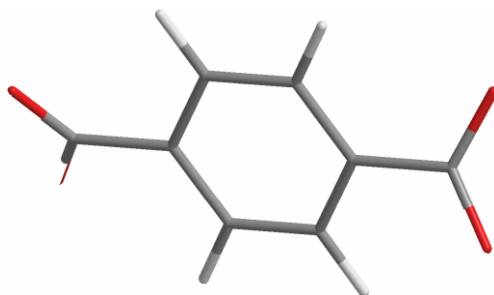


Figura 45 - Geometria otimizada (RM1) de BDC

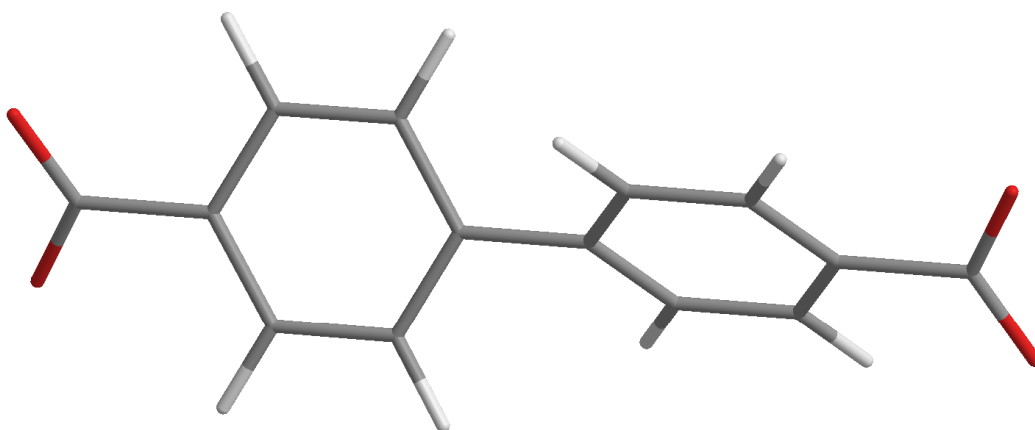


Figura 46 - Geometria otimizada (RM1) de BPDC

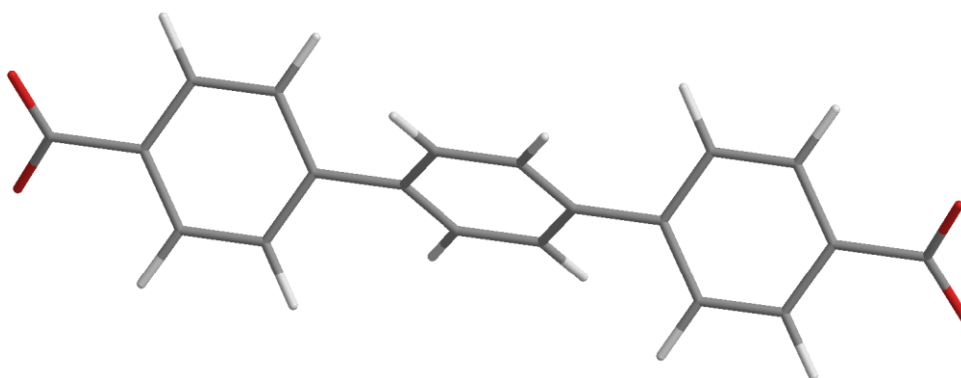


Figura 47 - Geometria otimizada (RM1) de TPDC

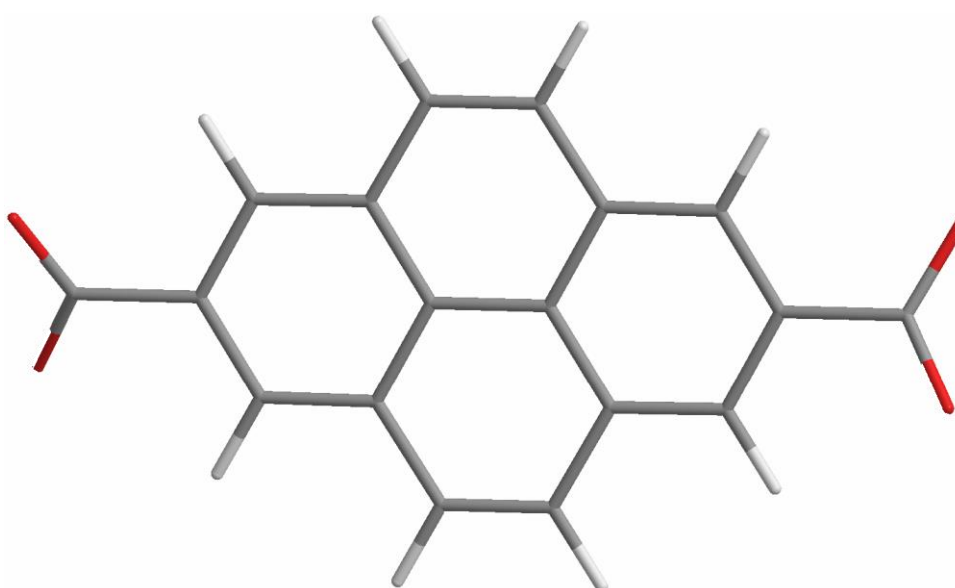


Figura 48 -Geometria otimizada (RM1) de PDC

A seguir, tentamos montar as gaiolas com os espaçadores aqui estudados. Como uma gaiola com BDC ou BPDC deve ser muito pequena, é improvável que o fotocromico caiba lá dentro. Assim, decidimos tentar inicialmente montar as gaiolas IRMOF-14, cujo espaçador é o PDC.

7.4.3 Modelo de IRMOF-14

Examinando o material suplementar do artigo de Eddaoudi e colaboradores [67], reconhecemos que a estrutura dá origem a dois tipos diferentes de unidade de gaiola. Um deles está sempre vazio, pois ligando-se em qualquer ponto da unidade o fotocromico sempre fica para “fora” da célula unitária. A esta unidade chamamos “*none*”, já que não contém nenhuma molécula de fotocromico.

O outro tipo pode conter moléculas de fotocromico, pois ligando-se em qualquer ponto da unidade o fotocromico sempre fica para “dentro” da célula unitária. Inicialmente, tentamos otimizar células unitárias sem moléculas fotocromicas, à qual chamamos “*empty*”. A diferença entre os inputs está apenas em alguns ângulos diedros. Na Figura 49 mostramos a orientação relativa das duas estruturas para visualizar a diferença entre elas.

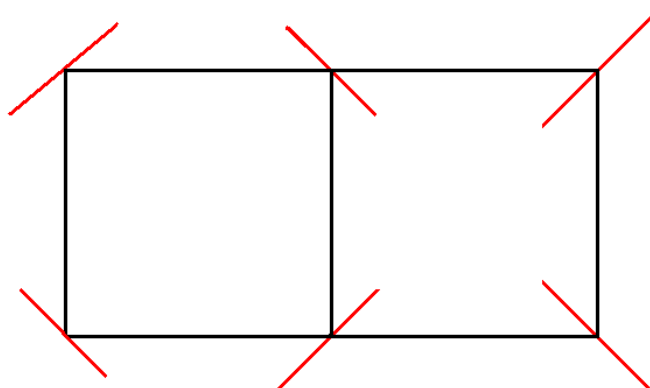


Figura 49 - Orientação relativa dos espaçadores nas estruturas tipo IRMOF. A célula da esquerda não contém nenhum fotocromico (*none*). A célula da direita pode conter um fotocromico.

O grande obstáculo para este trabalho é evidentemente o grande número de átomos no sistema. Como é proibitivo tentar um cálculo numa estrutura completa, tentamos simular os sistemas construindo células unitárias nas quais as cargas são neutralizadas com a adição de ânions formiato. Assim, cada núcleo $(Zn_4O)^{6+}$ deve ser neutralizado com seis cargas negativas, fornecidas ou pelos espaçadores ou por ânions formiato. Desta forma, a estrutura total fica neutra e pode ser otimizada em camada fechada.

Conseguimos montar as estruturas descritas acima, que são mostradas nas Figuras 50, 51 e 52 abaixo.

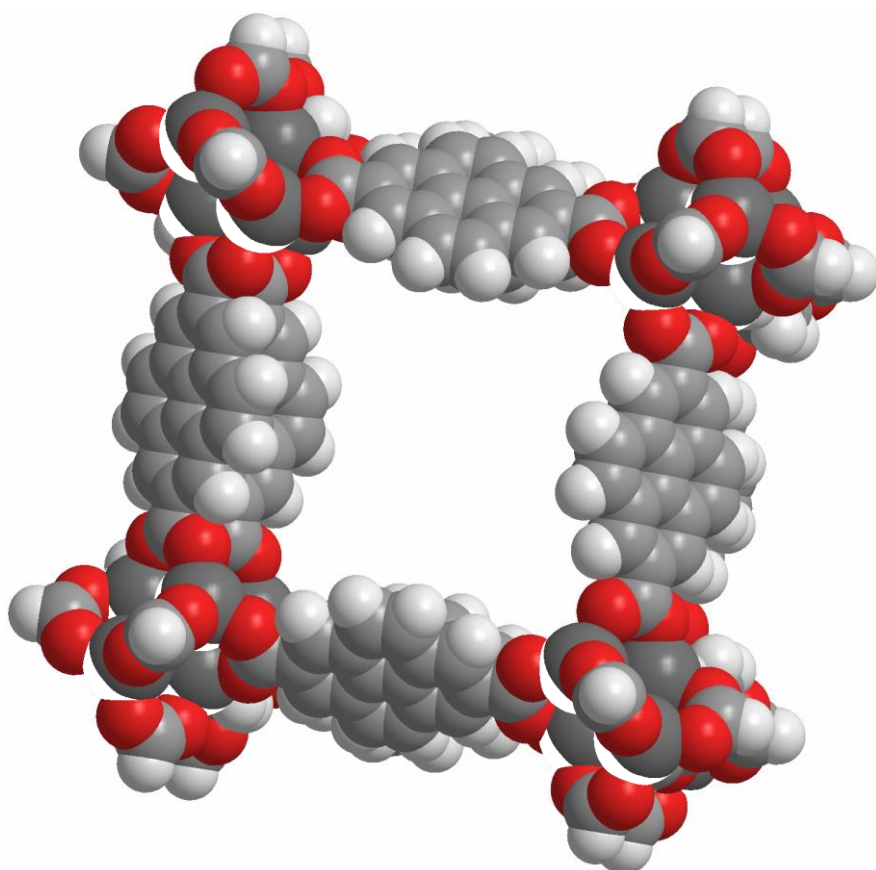


Figura 50 – Geometria de partida da estrutura *none* em modelo *space filling*

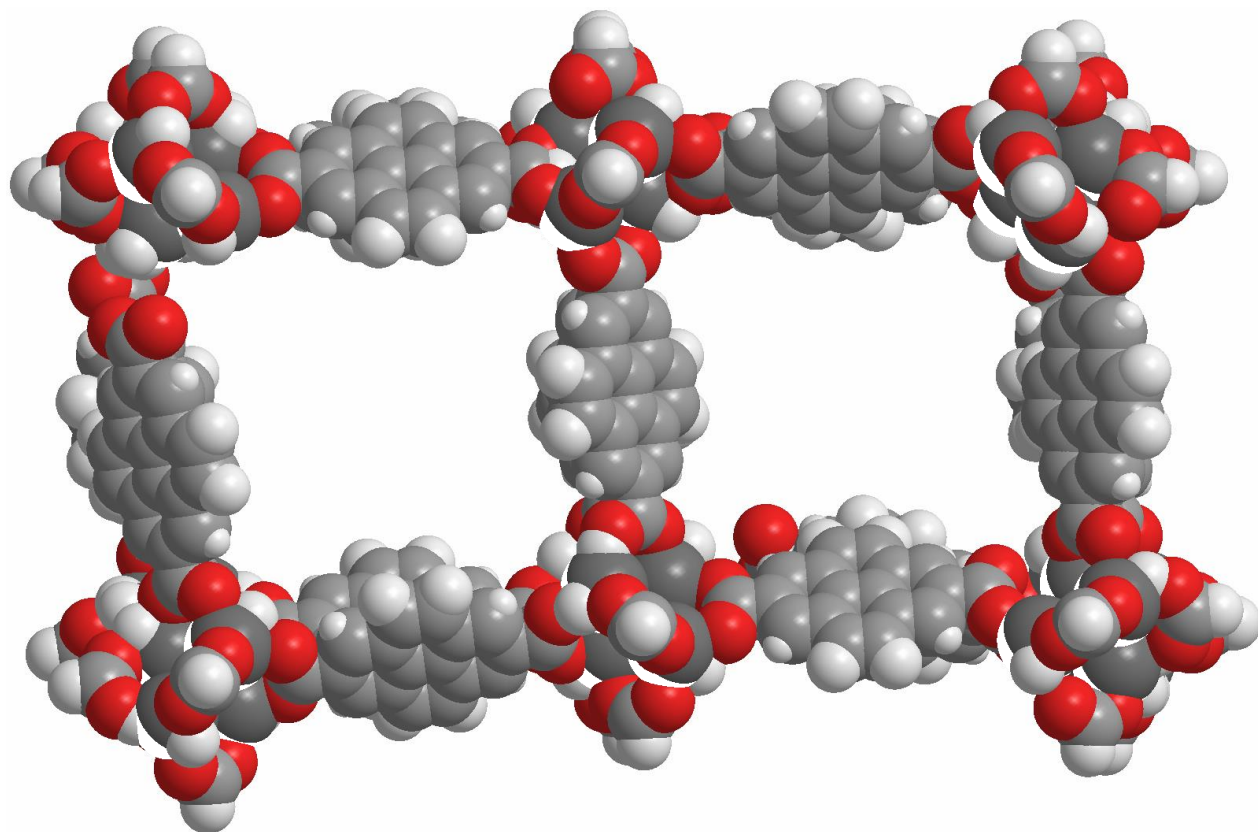


Figura 51 – Geometria de partida da estrutura none + empty em modelo *space filling*

Devido ao grande tempo de cálculo exigido, até a data de entrega desta dissertação não havíamos conseguido convergir um cálculo de otimização.

Apesar destas dificuldades encontradas em relação a obtenção de dados teóricos, as características físicas destes compostos tornam esta classe desenvolvida pelo grupo coordenado pelo Prof. Yaghi bastante promissora. Em relação aos compostos inicialmente selecionados para a mesma função, como por exemplo, as zeólitas, os primeiros possuem características estruturais que se encaixam nas necessidades para esta utilização tecnológica. Podemos citar pelo menos cinco características que exemplificam bem esta situação: Altíssima porosidade, alta resistência mecânica, estabilidade térmica, estabilidade estrutural e facilidade de síntese.

Diferentemente das zeólitas e similares, estes compostos são formados por átomos para os quais a maioria dos códigos já dispõem de parametrizações.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

Da parte inicial deste estudo observamos que as técnicas utilizadas para obtenção de dados podem ser usadas com razoável precisão, e os dados teóricos podem ser usados como um dos critérios de seleção de um fotocromico adequado para uso em MOTs.

Durante este estudo foram utilizados códigos que podem ser implementados em equipamentos de baixo custo sem perda de *performance*. A diferença do tempo computacional não é tão grande para o tipo de sistema estudado.

Observamos também que há alterações no aspecto do espectro de fotocromicos com a inclusão de substituintes em determinadas posições. Neste estudo foram considerados somente os substituintes nas posições relatadas na literatura e que apresentaram síntese e caracterização.

As alterações provocadas pela substituição podem ser observadas pela simples sobreposição dos espectros obtidos através da técnica INDO/S. Mas este fato apenas nos permite fazer considerações sobre as sobreposições de bandas de absorção e características das transições, como foi mostrado no caso das transições HOMO→LUMO do 6,8-nitro-BIPS.

Com os dados obtidos, podemos inferir sobre as possíveis geometrias resultantes da quebra fotoquímica, em especial dos espiropiranos 6-nitrados, e também sugerir quais serão as formas que são mais instáveis. Em relação às formas que têm um maior tempo de meia vida, apenas podemos sugerir, neste caso a

separação do produtos da quebra fotoquímica do espiropirano em dois grupos: instáveis e estáveis. Com os dados obtidos até o momento não temos como avaliar as alterações no comportamento em relação à cinética da fotoquímica em função de simples substituições em determinadas posições dos fotocromicos.

Outro fato importante que no presente estudo não pôde ser avaliado neste momento é sobre a relaxação dos estados excitados, que pode esclarecer como o grupo nitro na posição 6 do anel benzopirano estabiliza a merocianina. Baseado nos dados termodinâmicos e dados sobre as configurações sugerimos que quanto mais próximas da coplanaridade estiverem as metades que antes estavam próximas das ortogonalidade a transição HOMO→LUMO torna-se mais importante para a forma aberta, e isto leva a uma melhor separação entre as bandas da forma fechada (espiropirano) e da forma aberta (merocianina).

Do exposto nesta dissertação observamos que existe a possibilidade da idealização de um sistema composto por uma molécula fotocromica (no caso deste estudo, o 6,8 nitro-BIPS) inserida em uma rede molecular com características covalentes.

Sugestões para continuidade do trabalho

Sugerimos para a continuidade dos estudos visando esta aplicação tecnológica a inclusão de outra classe de fotocromicos: as espirooxazinas, as quais não foram avaliadas nesta etapa inicial do estudo. Observamos também possibilidades de substituições, nas posições que a literatura considera mais comum, visando o aproveitamento de sínteses disponíveis. É possível usar radicais ou átomos de pequeno volume, baixo impedimento estérico e que funcionem

drenando carga do sistema π do composto de referência. Os dados obtidos neste estudo indicam que substituintes com grande volume e longas cadeias dificultam a obtenção de geometrias otimizadas, chegando em alguns casos a não atingirem a convergência.

REFERÊNCIAS

1. DEITEL H. M. E DEITEL P.J., Como programar em C, 2ª ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 1999
2. PARTHENOUPOULOS D.; RENTZEPIS P.M., Three-Dimensional Optical Storage Memory, **Science** 245, 843-845, 1989
3. HIRSHBERG Y., Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model, **J. Am. Chem. Soc.** 78 (10), 2304-2312, 1956
4. DVORNIKOV A. S., RENTZEPIS P. M., Novel organic ROM materials for optical 3D memory devices, **Optics Communications** 136,1-6, 1997
5. DVORNIKOV A. S., COKGOR I., McCORMICK F. B e colaboradores, Materials and Systems for Two Photon 3-D ROM Devices, **IEEE Transactions On Components, Packaging, And Manufacturing Technology-Part A** 20 (2), 203-212 ,1997
6. BERKOVIC G., KRONGAUZ V., WEISS V., Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches **Chem. Rev.**, 100, 1741-1753, 2000
7. BOUAS-LAURENT H., DÜR H., Organic Photochromism, **Pure Appl. Chem.** 73 (4) , 639-665, 2001
8. EL-KADERI H. M., HUNT J. R., MENDOZA-CORTÉZ J. L., CÔTÉ A.P, TAYLOR, R.E., O'KEEFFE M., YAGHI O.M. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks **Science** 316, 268-272, 2007
9. FUJITA M., KWON Y. J., WASHIZU S. e colaboradores, Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine **J. Am. Chem. Soc.** 116, 1151-1152, 1994
10. FRITZSCHE M., Note sur les Carbures d'Hydrogène Solides, Tirés du Goudron de Huille. **Comptes Rendus Acad. Sci. Paris** 69, 1035-1037, 1867
11. TER MEER E., Über Dinitroverbindungen der Fettreihe. **Ann. Chem.** 181, 1, 1876
12. PHIPSON T. L., **Chem. News** 43, 283, 1881
13. MARKWALD. W., Über Phototropie. **Zeit. Phys. Chem.** 30, 140, 1899
14. HIRSHBERG Y., Photochromie dans les Séries de Bianthrone, **Comptes Rendus Acad. Sci. Paris** 231, 903, 1950
15. FISCHER E. e HIRSHBERG Y., Formation of Coloured Forms of Spiropyrans by Low-temperature Irradiation, **J. Chem. Soc.** 4522-4524, 1952

16. BERTELSON. R. C., Photochromic process involving heterolytic cleavage, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 246, 1-8, 1994
17. MORIMOTO M. KOBATAKE S., IRIE, M., Multicolor Photochromism of Two- and Three-Component Diarylethene Crystals, **J. Am. Chem. Soc.** 125 (36), 11080-11087, 2003
18. LIANG, Y.; DVORNIKOV, A.S.; RENTZEPIS, P.M, Photochemistry of Photochromic 2-indolylfulgides with Substituents at the 1-position of the Indolylmethylene Moiety, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** 146, 83-93, 2001
19. LEACH A. R., Molecular Modelling – Principles and Applications, 2^a ed. Essex: Prentice Hall, 2001
20. HARRIS D. C. and BERTOLUCCI M. D., Symmetry and Spectroscopy – An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, New York: Dover, 1989
21. LAMBERT H., Photometria de Mensura et Gradibus Luminus, Colorum et Umbrae, Augsburg, 1760
22. BOUGER M., Essay d'Optique sur la Gradation de la Lumière, Paris, 1729
23. BEER A., Bestimmung der Absorption des Rothen Lichts in Farbigen Flüssigkeiten. **Ann. Physik. Chem**, 86(5), 78-88, 1852
24. DENNEY R. C., Dictionary of Spectroscopy. 2a ed. New York: Wiley, 1982
25. ROHATGI-MUKHERJEE K. K., Fundamentals of Photochemistry. New Delhi: Wiley Eastern Limited, 1992
26. TURRO N. J., Modern Molecular Photochemistry. Sausalito: University Science Books, 1991
27. PRYPSZTEJN H. E., NEGRI R. M., An Experiment on Photochromism and Kinetics for the Undergraduate Laboratory, **J. Chem Ed.** 78 (5), 645-648, 2001
28. WOJTYK J. T. C, WASEY A., KAZMAIER P. M., e colaboradores, Thermal Reversion Mechanism of N-Functionalized Merocyanines to Spiropyrans: A Solvatochromic, Solvatokinetic and Semiempirical Study, **J. Phys. Chem. A**, 4 (39), 9046-9055, 2000
29. CHIBISOV A. K. e GÖRNER H., Photoprocesses in Spiropyran-Derived Merocyanines, **J. Phys. Chem. A**, 101 (24), 4305-4312, 1997

30. STEWART J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications, **J. Comp. Chem.** 10 (2), 221-264, 1989.
31. STEWART, J. J. P. Comparison of the Accuracy of Semiempirical and Some DFT Methods for Predicting Heats of Formation. **J. Mol. Modelling** 10, 6-12, 2004
32. STEWART, J. J. P. Use of Semiempirical Methods for Detecting Anomalies in Reported Enthalpies of Formation of Organic Compounds. **J. Phys. Chem. Ref. Data** 33(3), 713-724, 2004
33. ROCHA G. B., RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I, **J. Comp. Chem.** 27(10), 1101-1111, 2006
34. BACON A. D., ZERNER M. C., An Intermediate Neglect of Differential Overlap Theory for Transition Metal Complexes: Fe, Co and Cu Chlorides. **Theoret. Chim. Acta (Berlin)** 53 (1) , 21-54, 1979
35. RIDLEY J. E., ZERNER, M. C., An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy: Pyrrole and Azines. **Theoret. Chim. Acta (Berlin)** 32 (2), 111-134, 1973
36. JENSEN F., Introduction to Computational Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2001
37. SIMAS A. M., Tese do Concurso para Professor Titular, Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife, 2004
38. KARCHER W., FORDHAM R. J. e DUBOIS J. J. em LIGTHART P. G. J. M., Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds vol.13, Dordrecht: D. Reidel Publ. Co, 1985
39. DAY D. J., Three-Dimensional Bit Optical Data Storage in Photorefractive Polymer, Tese de Doutorado apresentada à Swinburne University of Technology, Austrália, 2001
40. ROCHA G. B. e Simas A. M., Minicurso: Métodos Semi-empíricos em Química Quântica, Formulação, Novos Desenvolvimentos e Aplicações Recentes. IX Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 2004.
41. STEWART J. J., Semiempirical Molecular Orbitals Methods, in **Reviews in Computational Chemistry** vol.1, Editores LIPKOWITZ K. B. e BOYD D. B., New York: VCH Publishing, 1990
42. Zerner M. C., Semiempirical Molecular Orbitals Methods, in **Reviews in Computational Chemistry** vol.2, Editores LIPKOWITZ K. B. e BOYD D. B., New York: VCH Publishing, 1991
43. POPLE J. A., BEVERIDGE D. L., Approximate Molecular Orbital Theory, New York: McGraw-Hill, 1970

44. W. THIEL, Perspectives on Semiempirical Molecular Orbital Theory, **Advances in Chemical Physics**, Vol. XCIII, p. 703-757, Wiley, 1996
45. DEWAR M. J. S., The Semiempirical Approach to Chemistry. **Int. J. Quantum Chem.**, 44(4), 427-447, 1992
46. SADLEJ J., Semi-Empirical Methods of Quantum Chemistry, Ellis Horwood Limited, Poland, 1985
47. GOEPPERT-MAYER M., SKLAR, A.L., Calculations of the Lower Excited Levels of Benzene. **J. Chem. Phys.** 6, 645-652, 1953.
48. POPLE J.A., BEVERIDGE D.L., DOBOSH P. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. 5. Intermediate Neglect of Differential Overlap, **J. Chem. Phys.** 47(6), 2026-2033, 1967
49. PARISER R., PARR R., A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules I. **J. Chem. Phys.**, 21(3), 466-471, 1953
50. POPLE J. A., Electron Interaction and Unsaturated Hydrocarbons, **Trans. Faraday Soc.**, 49, 1375-1385, 1953
51. DA MOTTA NETO J. D., A New Parametric Scheme for the Resonance Integrals within the INDO/1 Approximation, Tese de Doutorado, University of Florida, Gainesville, 1997
52. ZERNER M. C., LOEW G. H., KIRCHNER R. F., MUELLER-WESTERHOFF, U. T., An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy of Transition-Metal Complexes. Ferrocene. **J. Am. Chem. Soc.** 102(2), 589-599, 1980
53. CORY M. G., KÖSTLMEIER S., KOTZIAN M., ROSCH N., ZERNER, M. C., An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Actinide Compounds. **J. Chem. Phys.**, 100 (2), 1353-1365, 1994
54. MATAGA N., NISHIMOTO K., Electronic Structure and Spectra of Some Nitrogen Heterocycles. **Zeit. Physik. Chem. (Frankfurt)** 12, 335, 1957
55. MATAGA N., NISHIMOTO K., Electronic Structure and Spectra of Some Nitrogen Heterocycles. **Zeit. Physik. Chem. (Frankfurt)** 13, 140, 1957
56. BARTLETT R. J., DEWAR M. J. S., ÖHRN N. Y., ZERNER, M. C., Florida School of Applied Molecular Orbital Theory, Quantum Theory Project, Univ. of Florida, Gainesville, 1992
57. DAY P. N., WANG Z., PATCHER R. Ab Initio Study of the Ring-Opening Reactions of Pyran, Nitrochromene, and Spiropyran. **J. Phys. Chem.** 99, 9730-9738, 1995

58. THAKUR S. K. e HOSANGADI B. D., Synthesis of Photochromic Spiroindolinopyrans with Extended Conjugation, **Tetrahedron**, 52 (26), 8755-8762, 1996
59. CHIBISOV A. K., GÖRNER H., Singlet versus triplet photoprocess in indolicarbocyanine dyes and spiropyran-derived merocyanines, **J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry** 105 (2-3), 261-267, 1997
60. CHIBISOV A. K., GÖRNER H., Photoprocess in Spiropyran-Derived Merocyanines, **J. Phys. Chem. A** 101 (24), 4305-4312, 1997
61. LIANG Y., DVORNIKOV A. S., RENTZEPIS P. M., Synthesis and Properties of Photochromic Fluorescing 2-Indolyl Fulgide And Fulgimide Copolymers, **Macromolecules**, 35 (25), 9377-9382, 2002
62. BARACHEVSKY V. A., Photofluorochromic Spirocompounds and their Application, **J. Fluorescence**, 10 (2), 185, 2000
63. TAMAI N., MIYASAKA H., Ultrafast Studies of Photochromic Spiropyrans in Solution, **Chem. Rev.** 100 (5), 1875-1890, 2000
64. WOHL C. J., KUCIAUSKA D., Excited-State Dynamics of Spiropyran-Derived Merocyanine Isomers **J. Phys. Chem. B** 109 (47), 22186-22191, 2005
65. VOLOSHIN N. A., METELITSA A. V., MICHEAU J.-C., VOLOSHINA E. N., BESUGLIY S. O., VDOVENKO A. V., SHELEPIN N. E., MINKIN V. I. Spiropyrans and spirooxazines 1. Synthesis and Photochromic Properties of 9'-hydroxy- and 9'-alkoxy-substituted Spironaphthooxazines, **Russian Chemical Bulletin**, International Edition 52 (5), 1172-1181, 2003
66. LIANG Y., DVORNIKOV A. S. e RENTZEPIS P. M., Synthesis of Novel Photochromic Fluorescing 2-indolylfulgimides **Tetrahedron Letters** 40, 8067-8069, 1999
67. EDDAOUDI M., KIM J., ROSI N. L., VODAK D., WACHTER J., O'KEEFFE M., YAGHI O. M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage **Science** 295, 469-472, 2002
68. DEWAR M. J. S., MERZ K. M. AM1 Parameters for Zinc. **Organometallics**, 7 (2), 522-524, 1988
69. MINKIN V. I., Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds, **Chem. Rev.** 104 (5), 2751-2776, 2004