

Propriedades Espectroscópicas de Anilinas p-substituídas

Antonio C. Borin¹ (PQ) e Robson V. Pereira² (PQ)

*rvalentimpereira@gmail.com

¹ Universidade de São Paulo, Instituto de Química. Avenida Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo-SP

² Universidade Federal de São Carlos, campus Araras. Rodovia Anhanguera Km 174 Araras - SP

Palavras Chave: fotoquímica, derivados de anilina, transferência de carga intramolecular.

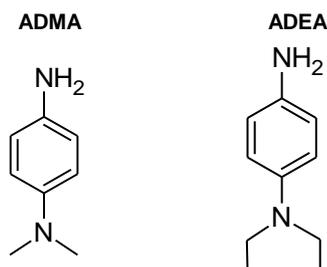
Introdução

Transferência de Carga Intramolecular (ICT) ocorre em moléculas que possuem um grupo doador e receptor de carga¹. Neste trabalho sistemas que apresentam somente grupos doadores de carga foram estudados. As moléculas são anilinas *para* substituídas e os grupos doadores dimetilamino e dietilamino formando as moléculas p-aminodimetilanilina (ADMA) e p-aminodietilanilina (ADEA), respectivamente (Figura 1).

Resultados e Discussão

As estruturas moleculares estudadas neste trabalho estão presentes na Figura 1.

Figura 1. Estruturas moleculares dos derivados p-substituídos da anilina.



As geometrias dos estados fundamentais e excitados do ADMA e ADEA foram otimizadas sem restrições de simetria, empregando o método CASSCF (Complete Active Space (CAS) Self-Consistent Field (SCF))².

Figura 2. Orbitais do espaço ativo envolvidas nas transições verticais do ADMA (A) e ADEA (B).

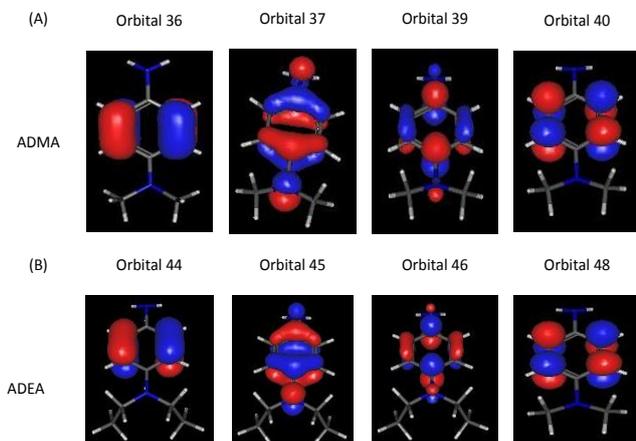


Tabela 1. Parâmetros fotofísicos dos derivados p-substituídos da anilina. $\lambda_{exc} = 310$ nm, T = 298 K.

| Anilina p-substituída | Solvente | λ_{abs}/nm $S_0 \rightarrow S_1$ | λ_{abs}/nm $S_0 \rightarrow S_2$ | λ_{em}/nm $S_1 \rightarrow S_0$ |
|-----------------------|----------|---|---|--|
| ADMA | CH | 318 (323) | 265 (253) | 374 (364) |
| | ACN | 324 | 276 | 397 |
| | MET | 311 | 264 | 399 |
| ADEA | CH | 324 (338) | 266 (268) | 379 (376) |
| | ACN | 331 | 275 | 399 |
| | MET | 299 | 264 | 401 |

CH (Ciclohexano), ACN (acetonitrila), MET (metanol). Os valores entre parênteses correspondem aos valores calculados.

Os espectros de absorção das anilinas p-substituídas mostram comportamento similar ao observado para a anilina, com duas bandas de absorção não estruturadas (Tabela 1). A transição de menor energia $S_0 \rightarrow S_1$ do ADMA corresponde à mudança de densidade eletrônica do orbital 37 para o 40 (deslocamento de elétrons do orbital isolado do grupo dimetilamino para o anel benzênico, 75% de natureza $n\pi^*$) e ainda do orbital 36 para o 39 (redistribuição de elétrons dentro do anel benzênico, 25%, transição $\pi\pi^*$). O ADEA apresenta comportamento similar, com 75% da transição $S_0 \rightarrow S_1$ sendo representada pela mudança entre os orbitais 45 para 48 ($n\pi^*$). As transições $S_0 \rightarrow S_2$ do ADEA e ADMA mostram uma participação maior de mudanças eletrônicas dos grupos dimetilamino e dietilamino para o anel benzênico.

Conclusões

Os derivados p-substituídos de anilinas mostram transições eletrônicas não estruturadas com um percentual significativo de transições do tipo $n\pi^*$ em ambas as bandas de absorção, ao contrário do observado para a anilina. Os cálculos teóricos mostram boa concordância com os resultados experimentais, inclusive nas bandas de emissão.

Agradecimentos

A Fapesp pelo apoio concedido.

¹ Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W., *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899.

² Roos, B. O. In *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*; Lawley, K. P., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, **1987**.