

## Propriedades estruturais de anilinas p-substituídas

Antonio C. Borin<sup>1</sup> (PQ) e Robson V. Pereira<sup>2</sup> (PQ) \*

\*[rvalentimpereira@gmail.com](mailto:rvalentimpereira@gmail.com)

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

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

Palavras Chave: Geometria molecular, derivados de anilina, transferência de carga intramolecular.

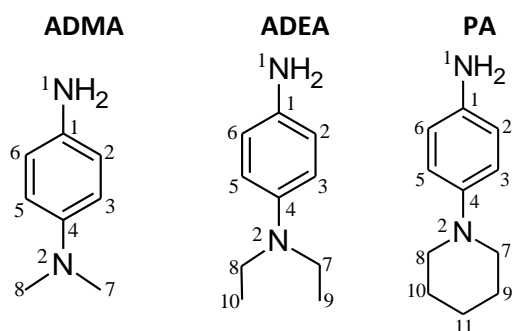
### Introdução

Transferência de Carga Intramolecular (ICT) ocorre em moléculas que possuem um grupo doador e receptor de carga<sup>1</sup>. Uma molécula protótipo deste efeito é o 4-(dimetilamino) benzonitrila (DMABN) que possui os grupos dimetilamino e ciano como doador e receptor de carga, respectivamente. Neste trabalho sistemas que apresentam somente grupos doadores de carga foram estudados. As moléculas são anilinas *para* substituídas e os grupos doadores dimetilamino, dietilamino e piperidino formando as moléculas p-aminodimetilanilina (ADMA), p-aminodietilanilina (ADEA) e p-piperidinoanilina (PA), 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, ADEA e PA foram otimizadas sem restrições de simetria, empregando o método CASSCF (Complete Active Space (CAS) Self-Consistent Field (SCF))<sup>2</sup>.

Os valores calculados mostram boa concordância com os valores experimentais do ADMA reportados na literatura. Os ângulos de torção entre o grupo NH<sub>2</sub> e o anel benzênico são de aproximadamente zero grau para o estado fundamental e primeiro estado excitado. Entretanto, os ângulos de torção para os diferentes derivados de anilina *para* substituídos são diferentes no

estado fundamental. ADMA e ADEA possuem ângulos de torção próximos de zero, mas o sistema PA tem um ângulo de torção próximo de 90°. Este resultado está em concordância com a distância de ligação N(2) – C(4) entre o grupo amino e o grupo fenil, mostrando que esta distância tem um maior comprimento quando comparado com os compostos ADMA e ADEA. Além disso, um aumento do comprimento da ligação N(2) – C(4) diminui o acoplamento eletrônico amino-fenil na p-piperidinoanilina quando comparada com ADMA e ADEA.

As energias de transição para os sistemas moleculares foram obtidos experimentalmente (em ciclohexano) e teoricamente (valores na tabela 1).

**Tabela 1.** Energias de transição das anilinas *para* substituídas, sendo que os valores entre parênteses representam os valores calculados.

Anilina p-substituída	$\lambda_{\text{abs}} (S_0 \rightarrow S_1)$ nm	$\lambda_{\text{abs}} (S_0 \rightarrow S_2)$ nm
ADMA	318 (323)	265 (256)
ADEA	324 (338)	266 (268)
PA	310 (302)	264 (241)

### Conclusões

As estruturas otimizadas mostram ângulos de torção próximos de zero para o ADMA e ADEA tanto no estado fundamental quanto excitado, diferente do PA que possui ângulo de torção de 90°. Já os dados espectroscópicos mostram boa concordância dos dados obtidos experimentalmente com os calculados para as duas primeiras transições eletrônicas.

### Agradecimentos

A Fapesp pelo apoio concedido.

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

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