



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**Instituto de Química**

**LUÍS GUSTAVO TEIXEIRA ALVES DUARTE**

**DINÂMICA FÍSICO-QUÍMICA DA TRANSFERÊNCIA DE PRÓTONS NOS  
ESTADOS FUNDAMENTAL E EXCITADO DOS ISÔMEROS CONSTITUCIONAIS  
DE ORTO-(2-IMIDAZOIL)NAFTOL**

**CAMPINAS**  
**2015**

**LUÍS GUSTAVO TEIXEIRA ALVES DUARTE**

**DINÂMICA FÍSICO-QUÍMICA DA TRANSFERÊNCIA DE PRÓTONS NOS  
ESTADOS FUNDAMENTAL E EXCITADO DOS ISÔMEROS CONSTITUCIONAIS  
DE ORTO-(2-IMIDAZOIL)NAFTOL**

**Dissertação apresentada ao Instituto  
de Química da Universidade Estadual  
de Campinas como parte dos  
requisitos exigidos para obtenção do  
título de Mestre em QUÍMICA, na Área  
de FÍSICO-QUÍMICA**

**Orientador: Prof. Dr. RENÉ ALFONSO NOME SILVA**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO  
ALUNO LUÍS GUSTAVO TEIXEIRA ALVES  
DUARTE, E ORIENTADA PELO PROF. DR.  
RENÉ ALFONSO NOME SILVA**

---

**CAMPINAS  
2015**

Agência de fomento: Capes  
Nº processo: 0

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

D85d Duarte, Luís Gustavo Teixeira Alves, 1990-  
Dinâmica físico-química da transferência de prótons nos estados  
fundamental e excitado dos isômeros constitucionais de orto-(2-imidazol)naftol  
/ Luís Gustavo Teixeira Alves Duarte. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: René Alfonso Nome Silva.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de  
Química.

1. Espectroscopia de fluorescência. 2. Fotoácidos. I. Silva, René Alfonso  
Nome. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Chemical physics dynamics of proton transfer at the ground and  
excited states of ortho-(2'-imidazolyl)naphtol constitutional isomers

**Palavras-chave em inglês:**

Fluorescence spectroscopy

Photoacids

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:**

René Alfonso Nome Silva [Orientador]

Pedro Antonio Muniz Vazquez

Tiago Antônio da Silva Brandão

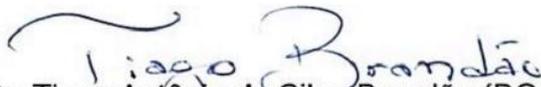
**Data de defesa:** 31-07-2015

**Programa de Pós-Graduação:** Química

## BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. René Alfonso Nome Silva (Orientador)

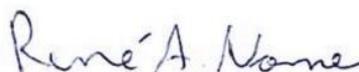


Prof. Dr. Tiago Antônio da Silva Brandão (DQ-UFMG)



Prof. Dr. Pedro Antonio Muniz Vazquez (IQ-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da  
Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **LUÍS  
GUSTAVO TEIXEIRA ALVES DUARTE**, aprovada pela  
Comissão Julgadora em 31 de julho de 2015.



---

**Prof. Dr. René Alfonso Nome Silva**  
(Presidente da Banca)

*“Ai daqueles que pararem com sua capacidade de sonhar, de invejar sua coragem de anunciar e denunciar. Ai daqueles que, em lugar de visitar de vez em quando o amanhã pelo profundo engajamento com o hoje, com o aqui e o agora, se atrelarem a um passado de exploração e de rotina.”*

**Paulo Freire**

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, quero agradecer a minha família pelo apoio e incentivo dedicados não só neste, mas como também em todos os momentos de minha vida. Ao meu pai Walter Duarte Filho, a minha mãe Maria Clara Lopes Teixeira, aos meus avôs: Maria Alves Teixeira, Maria Dolores de Jesus Duarte, Walter Duarte e Antônio Lopes Teixeira, e a minha bisavó Antônia Rodrigues.

A todos os amigos da ETECAP, e a própria escola e professores, que tiveram grande influência nas minhas escolhas.

Aos amigos de graduação, do CAEQ e do grupo de laboratório: Bruno, Carlos Alberto, William Ohashi, Filipe, Jorge, Arthur, Willian Dantas, Diego Moreira, Miguel, Augusto, Gabriel, Renato, Rafael, Guilherme Dal Poggetto, Marcelo, José Carlos, Shawan, Diego de Azevedo e Guilherme Ferbonink pelo apoio, e claro, pela bagunça.

Ao Professor Tiago Brandão pela oportunidade de colaboração em trabalhos científicos.

A Professora Teresa Atvars pela infraestrutura.

Ao meu orientador, Professor René Nome, pelas conversas, ensinamentos e amizade.

Aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, e aos órgãos de fomento: Capes, CNPq, FAPESP e INEO.

## RESUMO

Fotoácidos são moléculas que se tornam ácidos fortes no estado eletrônico excitado. Tipicamente, estas moléculas são sistemas aromáticos contendo grupos hidroxila ou amina como doadores de prótons, sendo úteis no estudo do mecanismo e cinética da transferência de prótons. O presente projeto tem como objetivos o estudo da relação “estrutura-função” da série de fotoácidos: 1-(1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol (1NI2OH), 2-(1H-imidazol-2-il)naftalen-1-ol (2NI1OH), 3-(1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol (3NI2OH), visando o entendimento dos mecanismos da dinâmica da reação de transferência de prótons fotoinduzida (ESIPT e ESPT) conectando o papel do solvente à importância da Ligação de Hidrogênio Intramolecular.

Para o 2NI1OH e 3NI2OH, a relevância da interação intramolecular pode ser comprovada através dos espectros de absorção e emissão no estado estacionário, pois com o aumento da polaridade do solvente e a consequente solvatação do grupo fenol, observa-se desvio hipsocrômico em comparação com solventes apróticos e menos polares, contrariando a tendência para espectros de emissão por fluorescência.

Posteriormente, através da espectroscopia de emissão resolvida no tempo, foram determinados os valores de  $pK_a^*$ . Pela relação com os espectros no estado estacionário, foi demonstrado que o padrão de substituição no anel de naftaleno determina não só a acidez dos compostos como também a sua reatividade. O 1NI2OH é o sistema menos ácido no estado excitado, porém não é o menos reativo.

Também foram adquiridos os tempos de vida de fluorescência em função do solvente, comprovando as tendências espectrais obtidas no estado estacionário. Em solvente apolar, as espécies apresentaram tempos de vida menores quando comparados aos solventes polares.

Estes estudos ofereceram os parâmetros para determinação de uma ordem de reatividade a partir da associação dos decaimentos de emissão aos espectros de emissão no estado estacionário: o 3NI2OH é o mais reativo, seguido do 1NI2OH e do 2NI1OH.

## ABSTRACT

Photoacids are molecules that become strong acids at the excited state. Typically, these molecules are aromatics systems with hydroxyl or amine groups like proton donator, and are usefull to study proton transfer mechanism and kinetics. The present project aims for the study of the "structure-function" relation of the following photoacids series: 1-(1H-imidazol-2-yl)naphthalen-2-ol (1NI2OH), 2-(1H-imidazol-2-yl)naphthalen-1-ol (2NI1OH) and 3-(1H-imidazol-2-yl)naphthalen-2-ol (3NI2OH), to understand the dynamics of the photoinduced proton transfer mechanisms (ESIPT and ESPT) connecting the role of the solvent to the importance of the Intramolecular Hydrogen Bond.

For the 2NI1OH and 3NI2OH, the relevance of the intramolecular interaction could be proved through steady state absorption and emission spectra because with the increase of solvent polarity and the consequent solvation of the phenol moiety, a blue shift was observed when compared with aprotic or less polar solvents.

Later, by the use of time resolved emission spectroscopy, the  $pK_a^*$  values were determined. By the relation of the steady state spectra, was established that the naftalene ring substitution pattern does not determine only the compounds acidity but also their reactivity. The 1NI2OH is the less acid system in the excited state, however is not the least reactive

The determination of lifetimes in different solvents was also made, proving the previous spectral tendencies. In nonpolar solvents, the species presented short lifetimes when compared to the polar ones.

The lifetime studies offered the parameters to define the acidity order, by the association of the decays with the steady state emission spectra: the 3NI2OH is more reactive, followed by 1NI2OH and 2NI1OH.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Formatos possíveis de Curvas de Reação para transferência de próton de acordo com o caráter da LH. (i) representa a LH com caráter puramente eletrostático, (iv) com caráter puramente covalente, (ii) e (iii) com caráter intermediário..... 17
- Figura 2:** Equilíbrio tautomérico da acetona..... 17
- Figura 3:** Modelo de Eigen Weller para transferência de próton, com os estágios de difusão das espécies antes e após a reação e do momento da reação.  $k_D$  e  $k_{-D}$ ,  $k'_D$  e  $k'_{-D}$ ,  $k_R$  e  $k_{-R}$  são as constantes dos equilíbrios direto e inverso de difusão das espécies antes e após a reação, e da reação de transferência de próton, respectivamente..... 19
- Figura 4:** Superfície reacional com coordenadas dependentes do solvente e da variação da distância entre “D-H”. R é o reagente D-H e P o produto H-A originado na TP..... 20
- Figura 5:** Exemplo de curvas de energia potencial (G) em um sistema genérico “D-H”. As linhas pontilhadas são as funções vibracionais do próton e as linhas cheias horizontais as energias de vibração antes (R-reagente), durante (ET-estado de transição), e após a reação (P-produtos). ..... 21
- Figura 6:** Ciclo Fotoquímico de Förster. Esquerda: equilíbrios de desprotonação/protonação nos estados (i) fundamental e (ii) excitado (com sobrescrito \*) para espécie genérica AH. Direita: energias de absorção e emissão do fotoácido AH e fotobase  $A^-$  ( $h\nu_{abs}$ ,  $h\nu_{em}$ ,  $h\nu'_{abs}$ ,  $h\nu'_{em}$ ).  $\Delta G_g$ ,  $\Delta G_s$ ,  $\Delta G'_s$ ,  $\Delta G'_g$  são as energias de relaxação dos estados eletrônicos fundamental ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ) por processo não radiativo.  $\Delta G_{FEG}$  e  $\Delta G'_{FEG}$  são as diferenças energéticas entre os níveis eletrônicos  $S_0$  e  $S_1$ ..... 22
- Figura 7:** Ciclo Fotoquímico de Förster para a ESIPT: à esquerda estão representados os níveis eletrônicos fundamental e excitado (com sobrescrito \*) de um fotoácido na forma enol (N), e à direita na forma ceto (T), com o equilíbrio tautomérico representado por um excerto de uma molécula com um grupo doador hidroxila e um nitrogênio como aceptor..... 23
- Figura 8:** Diagrama de Jablonski. “S” e “T” designam níveis eletrônicos, com as setas orientadas para cima representando as transições ou processos de Absorção,

Fluorescência e Fosforescência. “CI” é a Conversão Interna, e “ISC” refere-se ao Cruzamento Intersistema. As linhas grossas horizontais representam níveis eletrônicos, e as finas níveis vibracionais. ....	25
<b>Figura 9:</b> Exemplo do efeito da temperatura (alargamento de bandas) para o espectro eletrônico de absorção do NO <sub>2</sub> a -30,2 °C (linha fina) e a 124 °C (linha grossa). Adaptado de [35] com a permissão da John Wiley & Sons, Copyright © 2015.....	27
<b>Figura 10:</b> Princípio de Franck-Condon. Esquerda: diagrama de energia dos níveis eletrônicos com uma transição vertical (seta) entre os níveis S <sub>0</sub> e S <sub>1</sub> . Direita: formato e intensidade das bandas em uma progressão vibrônica no espectro de absorção como consequência das transições. ....	28
<b>Figura 11:</b> Níveis de energia eletrônicos ocupados e não ocupados com suas energias relativas para as possíveis transições de moléculas orgânicas.....	31
<b>Figura 12:</b> Representação dos orbitais moleculares envolvidos numa transição proibida por simetria $n \rightarrow \pi^*$ num sistema carbonílico.....	32
<b>Figura 13:</b> Notação de Platt para o naftaleno. Esquerda: representação dos planos nodais dos eixos <sup>1</sup> L <sub>a</sub> e <sup>1</sup> L <sub>b</sub> , os níveis envolvidos nas duas primeiras transições eletrônicas no espectro de absorção para este sistema. Direita: eixos de polarização, com as transições S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub> e S <sub>0</sub> → S <sub>2</sub> .....	34
<b>Figura 14:</b> Estrutura molecular do quinino.....	34
<b>Figura 15:</b> Exemplo de espectros eletrônicos com as posições relativas das bandas de absorção (com a representação da primeira e segunda transições – S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub> e S <sub>0</sub> → S <sub>2</sub> ), emissão por fluorescência (transição S <sub>1</sub> → S <sub>0</sub> ) e fosforescência (transição T <sub>1</sub> → S <sub>0</sub> ) [32]. ....	35
<b>Figura 16:</b> Mecanismo de desativação para um sistema genérico <sup>1</sup> F. Os sobrescritos à esquerda indicam a multiplicidade de F, e à direita o estado excitado. $h\nu_{ex}$ é a energia de excitação, $h\nu_{em}$ a energia de emissão de fluorescência e $h\nu'_{em}$ a de fosforescência. $k_F$ é a constante de velocidade da fluorescência, $k_{ISC}$ a constante de velocidade do processo de Cruzamento Intersistema, $k_P$ a constante de velocidade da fosforescência e $k_{CI}$ a constante de velocidade do processo de Conversão Interna. ....	38
<b>Figura 17:</b> Representação do mecanismo de Supressão Colisional. <sup>1</sup> F* representa um sistema no estado excitado e <sup>1</sup> Q é o supressor, com $k_Q$ sendo a constante de velocidade do mecanismo. ....	40

<b>Figura 18:</b> Efeito do solvente no espectro eletrônico. Diagrama de Jablonski representando as diferentes energias de emissão para solventes menos polares ( $h\nu_{em1}$ ) e mais polares ( $h\nu_{em2}$ ) antes e após a Relaxação do Solvente e absorção de radiação ( $h\nu_{abs}$ ).....	41
<b>Figura 19:</b> Moléculas alvo. 1-(1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol (1NI2OH), 2-(1H-imidazol-2-il)naftalen-1-ol (2NI1OH), 3-(1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol (3NI2OH). ....	43
<b>Figura 20:</b> Rota sintética dos naftóis. (i) RI, $\text{KHCO}_3$ , dimetilformamida; (ii) etilenodiamina; (iii) Pd/C 10%, éter difenílico. Adaptado de [48] com a permissão da PCCP Owner Societies. ....	44
<b>Figura 21:</b> Representação esquemática do espectrofluorímetro de TCSPC. Sendo “A” o porta amostra, “CFD” o Discriminador de Função Constante, “TAC” o Conversor de Tempo em Amplitude, “PGA” o Amplificador de Sinal, “WD” a Janela de Discriminação e “MCA” o Analisador Multicanal. A barra inclinada na região que indica entrada do laser significa a divisão do pulso incidente em dois caminhos.....	46
<b>Figura 22:</b> Histograma do tempo de vida da fluorescência (azul) e o decaimento resultante (vermelho). ....	47
<b>Figura 23:</b> Esquema do sinal do IRF e função exponencial obtidos.....	48
<b>Figura 24:</b> Esquema dos equilíbrios químicos nos estados fundamental e excitado dos naftóis com a variação do pH. “S” refere-se ao nível eletrônico, “N” à forma enólica da molécula, “T” à forma cetônica (tautômero), sendo que os subscritos “anti” e “syn” indicam as conformações possíveis relacionadas à ESIPT. $h\nu_{ex}$ e $h\nu_{em}$ são as energias de absorção e emissão. Adaptado de [48] com a permissão da PCCP Owner Societies. ....	52
<b>Figura 25:</b> Esquema simplificado dos equilíbrios de desprotonação dos naftóis.....	53
<b>Figura 26:</b> Estruturas dos naftóis obtidas por cálculos teóricos utilizando para otimização geométrica a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com funcional tipo B3LYP. Os números em itálico indicam o ângulo entre o anel de imidazol e o de naftaleno. Adaptado de [48] com a permissão da PCCP Owner Societies. ....	54
<b>Figura 27:</b> Espectros de absorção e emissão dos naftóis em meios aquosos tamponados (esquerda) e em vários solventes orgânicos (direita). ....	55
<b>Figura 28:</b> Plot da equação de Lippert-Mataga. Os valores de $r^2$ das curvas obtidos foram: 0,9464, 0,7758 e 0,8843, respectivamente. De acordo com o aumento do valor da função de polaridade, da esquerda para direita nos gráficos tem-se: hexano, tolueno, clorofórmio, DMF, DMSO e metanol.....	59

<b>Figura 29:</b> Decaimentos em diferentes soluções tampão, plotados de acordo com a respectiva janela temporal da medida (os residuais estão no Anexo II).....	61
<b>Figura 30:</b> Constantes de decaimentos em função do pH. Os valores de $r^2$ das curvas obtidos foram: 0,887; 0,824; 0,998; 0,988. ....	63
<b>Figura 31:</b> Decaimentos em diferentes solventes, plotados de acordo com a respectiva janela temporal da medida (os residuais estão no Anexo II).....	65
<b>Figura 32:</b> Espectros de emissão resolvidos no tempo dos naftóis em água e DMSO. ....	68
<b>Figura 33:</b> DASs (em DMSO à esquerda, e em água à direita). $I(\lambda)$ refere-se ao espectro de emissão no estado estacionário. ....	70
<b>Figura 34:</b> Curvas de energia potencial para rotação da ligação interanular do grupo imidazol nos naftóis. Adaptado de [48] com a permissão da PCCP Owner Societies. ....	72
<b>Figura 35:</b> Equilíbrio de protonação da base B. ....	79
<b>Figura 36:</b> Residuais dos plots da Figura 16. ....	80
<b>Figura 37:</b> Residuais dos plots da Figura 18. ....	80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Constantes ácidas dos naftóis no estado fundamental. $pK_{a1}$ refere-se à ionização do imidazol e $pK_{a2}$ à do fenol. ....	53
<b>Tabela 2:</b> Relação dos máximos de absorção e emissão dos espectros no estado estacionário e dos SS encontrados. ....	56
<b>Tabela 3:</b> Parâmetros dos decaimentos em diferentes soluções tampão. $A_i$ e $\Delta A_i$ são o fator pré-exponencial e seu erro, $\tau_i$ e $\Delta\tau$ as constantes dos decaimentos e seu erro, e $\chi^2$ o erro associado ao decaimento. ....	62
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros dos decaimento dos naftóis em diferentes solventes. $A_i$ e $\Delta A_i$ são o fator pré-exponencial e seu erro, $\tau_i$ e $\Delta\tau$ as constantes dos decaimentos e seu erro, e $\chi^2$ o erro associado ao decaimento. ....	66
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros dos decaimentos obtidos nos DAS (máximos das bandas reconstruídas). $A_i$ e $\Delta A_i$ são o fator pré-exponencial e seu erro, $\tau_i$ e $\Delta\tau$ as constantes dos decaimentos e seu erro, e $\chi^2$ o erro associado ao decaimento. ....	69
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros de decaimentos dos naftóis em diferentes soluções ácidas. $A_i$ e $\Delta A_i$ são o fator pré-exponencial e seu erro, $\tau_i$ e $\Delta\tau$ as constantes dos decaimentos e seu erro, e $\chi^2$ o erro associado ao decaimento. ....	81
<b>Tabela 7:</b> DAS 3NI2OH em DMSO. ....	83
<b>Tabela 8:</b> DAS 3NI2OH em água. ....	84
<b>Tabela 9:</b> DAS 2NI1OH em DMSO. ....	85
<b>Tabela 10:</b> DAS 2NI1OH em água. ....	85
<b>Tabela 11:</b> DAS 1NI2OH em DMSO. ....	86
<b>Tabela 12:</b> DAS 1NI2OH em água. ....	86

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	16
<b>1.1 A Ligação de Hidrogênio</b> .....	16
<b>1.2 Reações de Transferência de Prótons</b> .....	18
<b>1.3 Reações de Transferência de Próton no Estado Excitado – Fotoácidos</b> .....	21
<b>1.4 Fotofísica e Fotoquímica</b> .....	24
<b>1.4.1 Espectroscopia Eletrônica de Absorção</b> .....	26
<b>1.4.2 Espectroscopia Eletrônica de Emissão por Fluorescência</b> .....	34
<b>1.4.3 Espectroscopia de Fluorescência Resolvida no Tempo</b> .....	36
<b>1.4.3.2 Cinética dos caminhos de desativação – Processos Bimoleculares</b> .....	39
<b>1.4.4 Solvatocromismo</b> .....	41
<b>2. Objetivos</b> .....	43
<b>3. Parte Experimental</b> .....	44
<b>3.1 Síntese dos Compostos</b> .....	44
<b>3.2 Espectroscopia de Absorção e Emissão no Estado Estacionário</b> .....	45
<b>3.3 Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo</b> .....	46
<b>3.3.1 Análise de dados em Espectroscopia Resolvida no Tempo</b> .....	48
<b>3.3.1.1 Tratamento Matemático de Decaimentos Exponenciais</b> .....	48
<b>3.3.1.2 Decaimento Associado ao Espectro</b> .....	49
<b>3.4 Experimentos Espectroscópicos</b> .....	50
<b>3.4.1 Soluções Tampão</b> .....	50
<b>3.4.2 Titulação</b> .....	50
<b>3.4.3 Variação do solvente</b> .....	50
<b>3.4.4 Espectros Resolvidos no Tempo – TRES e DAS</b> .....	51
<b>4. Resultados e Discussão</b> .....	52
<b>4.1 Espectroscopia de Absorção e Emissão no Estado Estacionário</b> .....	55
<b>4.2 Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo</b> .....	61
<b>4.2.1 Soluções Tampão:</b> .....	61
<b>4.2.2 Titulação:</b> .....	63
<b>4.2.3 Variação do solvente:</b> .....	65
<b>4.2.4 Espectros Resolvidos no Tempo – TRES e DAS:</b> .....	67
<b>5. Conclusões e Perspectivas</b> .....	73
<b>6. Referências</b> .....	74

<b>7. Anexos .....</b>	<b>79</b>
<b>7.1 Anexo I – Escala <math>H_0</math>.....</b>	<b>79</b>
<b>7.2 Anexo II – Residuais dos ajustes não-lineares.....</b>	<b>80</b>
<b>7.3 Anexo III – Constantes de decaimentos dos naftóis em diferentes soluções ácidas. ....</b>	<b>81</b>
<b>7.4 Anexo IV – Estimativa da constante temporal de difusão rotacional do imidazol.....</b>	<b>82</b>
<b>7.5 Anexo V - Constantes de decaimentos dos naftóis utilizadas na construção dos DASS. ....</b>	<b>83</b>

# 1. Introdução

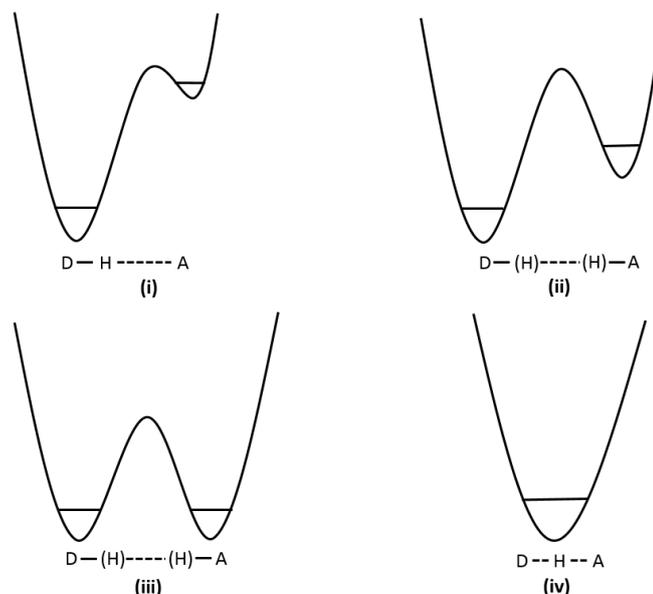
## 1.1 A Ligação de Hidrogênio

A ligação de hidrogênio (LH) foi primeiramente definida em 1920 no trabalho de Latimer e Rodebush, em que se discute a polaridade e as tendências à ionização das moléculas em termos do modelo de Lewis para ligação covalente[1]. Neste trabalho se evidencia a característica de moléculas como a água e a amônia de se auto organizarem pela forte atração exercida pelo par de elétrons livres de uma molécula sobre o hidrogênio da molécula vizinha. Em 1971, sua teoria foi formalizada no livro *“Hydrogen Bonding”* de Vinogradov e Linnel[2].

Tipicamente, ela é definida como uma interação do tipo 3-centros-4-elétrons, em que o próton é compartilhado entre uma unidade doadora “D” e uma acceptora “A” que contém um par de elétrons livres, num formato geral “D-H...A”, conferindo-a um caráter direcional. As duas unidades devem conter um átomo eletronegativo como oxigênio, nitrogênio, enxofre, carbono ou um halogênio; no caso da parte acceptora, também se pode ter um sistema insaturado[2]–[4].

Dentre outras características interessantes destaca-se a entalpia da LH, que pode chegar a algo em torno de  $200 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , variando de situações puramente eletrostáticas (como a interação entre moléculas de metano e água no estado gasoso,  $\approx 1,0 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) a essencialmente covalentes (como no caso do gás fluorídrico,  $\approx 164,0 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ). Sendo que a distância entre D e A sempre é igual ou menor que a soma de seus raios de van der Waals, dependendo diretamente da natureza/caráter da ligação[5].

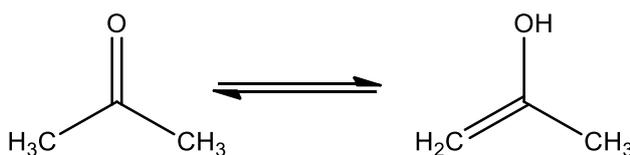
Numa visão mais moderna, a ligação de hidrogênio é entendida como a existência de duas ligações químicas entre dois átomos aceptores, em que ocorre um processo semelhante ao de uma reação de substituição nucleofílica. Ocorrendo a quebra da ligação “D-H” e a formação da ligação “H-A”, com um estado de transição “D...H...A”. Isto pode gerar vários equilíbrios químicos para uma reação de transferência de próton (TP), dependentes da força da LH e, conseqüentemente, acaba por gerar várias curvas de energia potencial ou caminhos da reação (Figura 1)[3].



**Figura 1:** Formatos possíveis de Curvas de Reação para transferência de próton de acordo com o caráter da LH. (i) representa a LH com caráter puramente eletrostático, (iv) com caráter puramente covalente, (ii) e (iii) com caráter intermediário.

Da Figura 1, de (i) à (iv), estão esquematizadas as curvas para reações de TP conforme se aumenta a força da LH ou se altera seu caráter. Sendo que (i) representa um caráter mais eletrostático, que está relacionado à uma LH fraca pois o hidrogênio tende a estar ligado à D. Os casos (ii) e (iii) podem ser encontrados em sistemas que realizam equilíbrios tautoméricos, onde há a possibilidade de troca de forma simétrica como no caso do equilíbrio ceto-enólico envolvendo a acetona[6] (Figura 2), em que a forma ceto é a mais estável termodinamicamente.

O caso (iv) representa um sistema com LH com caráter mais covalente. Nesta situação, a LH é tão forte que o sistema possui uma curva de energia com um único poço, representando essencialmente uma ligação covalente do tipo 3-centros-4-elétrons.



**Figura 2:** Equilíbrio tautomérico da acetona.

Este tipo de interação intermolecular tem grande importância em diversas áreas da ciência, tendo um papel relevante, por exemplo, na estabilização e/ou

reatividade de moléculas de origem biológica. Dentre alguns exemplos destacam-se: estabilização do citocromo c, o qual possui em seu grupo heme uma LH que influencia seu potencial de redução[7]; a reatividade de sistemas fotossintéticos, auxiliados por ligações de hidrogênio na estabilização da clorofila no estado excitado [8], [9] e ionização de moléculas pequenas como o ácido fosfórico[10].

Na Espectroscopia, várias técnicas podem ser aplicadas no estudo da LH, seja para descrição de sua formação ou de seu caráter. Os métodos comumente empregados são as espectroscopias vibracional, eletrônica ou de ressonância magnética nuclear.

Em espectroscopia vibracional, os estudos são voltados para identificação dos modos normais de vibração. Existem frequências específicas para modos de estiramento e deformação envolvendo as partes aceptora e doadora.

No caso da espectroscopia Infravermelho, se houver LH, a parte doadora pode ter a ligação D-H deslocada no espectro para regiões de menor energia e gerar bandas largas, fator que é explicado devido ao caráter eletrostático da ligação, visto que a absorção está ligada à variação do momento de dipolo elétrico; ou para regiões de maior energia, pois, com a formação da LH, os movimentos vibracionais tornam-se mais impedidos. A parte aceptora geralmente tem a ligação H...A em regiões de menor energia pois a LH tem uma baixa constante de força[2], [11]–[13].

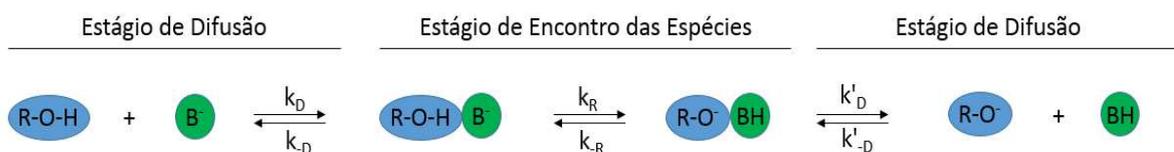
No caso da espectroscopia eletrônica, via de regra, desvios batocrômicos ocorrem por conta da parte doadora, e desvios hipsocrômicos pela parte aceitadora[2].

## 1.2 Reações de Transferência de Prótons

A reação de TP é amplamente estudada por governar uma infinidade de processos químicos do tipo “ácido-base” como no caso de reações de catálise enzimática[14], além de ser um fator importante para ocorrência da transdução biológica de energia (*Proton-Coupled Electron Transfer* – PCET)[15], sendo possivelmente um dos processos mais relevantes em bioquímica, com a transferência entre proteínas e membranas[16], [17]. Em particular, a reação de TP entre bases nitrogenadas do DNA é parte importante para sua fotoestabilidade[17], e é o ponto chave no fotociclo da proteína verde fluorescente[18].

Geralmente, a reação de TP se dá em sistemas que apresentam LH, ocorrendo de forma homoconjugada ( $D = A$ ) ou heteroconjugada ( $D \neq A$ ). No primeiro caso, a coordenada de reação será simétrica, e qualquer alteração de simetria é devido ao meio. No segundo caso, a simetria é completamente dependente do meio, pois sem ele o sistema possui o lado do poço D-H muito mais fundo[19].

Estas reações têm a necessidade de uma espécie doadora e uma aceptora de prótons, seguindo o modelo previsto por *Eigen e Weller et all* (Figura 3), com seu início e fim envolvendo a difusão das espécies (reagentes e produtos) – configurando processos reversíveis com grande dependência do meio. Comumente, estas reações são estudadas em meio aquoso devido a alta constante dielétrica da água e a possibilidade da formação de LH inter ou intramoleculares, o que auxilia na estabilização de estados de transição e produtos iônicos[20].

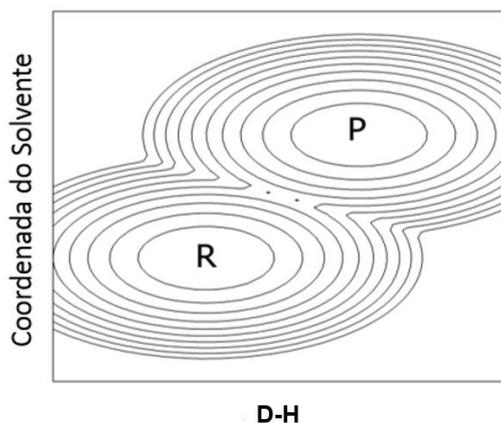


**Figura 3:** Modelo de *Eigen Weller* para transferência de próton, com os estágios de difusão das espécies antes e após a reação e do momento da reação.  $k_D$  e  $k_{-D}$ ,  $k'_D$  e  $k'_{-D}$ ,  $k_R$  e  $k_{-R}$  são as constantes dos equilíbrios direto e inverso de difusão das espécies antes e após a reação, e da reação de transferência de próton, respectivamente.

Esta seria a visão tradicional para reações químicas, que, de uma maneira geral, deriva da Teoria do Estado de Transição conforme aplicada para TP por *Bell et all*, levando em conta correções vindas da quântica e assinalando a possibilidade de tunelamento[14], [19].

Com o advento da Teoria dos Estados Estáveis proposta por *Hynes et all*, estas reações passaram a ser entendidas considerando o acoplamento do sistema reativo com o meio[21]. Dela, a reação é descrita a partir de duas coordenadas: uma relacionada à posição do próton ao longo da reação, e outra que descreve as configurações do meio (Coordenada do Solvente) – Figura 4. Quanto menor a distância “D-A”, menor a energia da barreira da curva reacional, e maior a repulsão

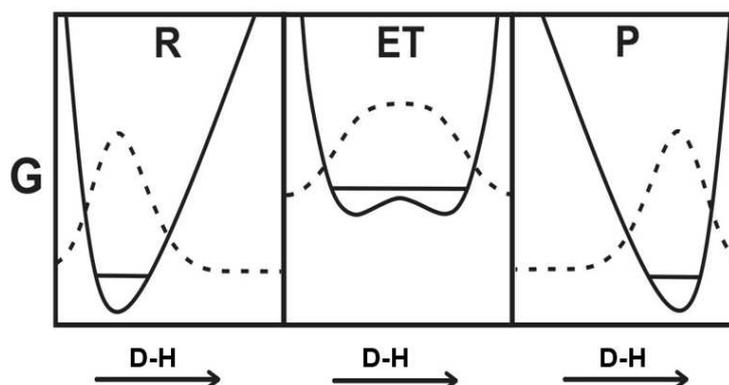
entre as partes, de modo que o balanço energético resultante é uma das características principais do processo[19].



**Figura 4:** Superfície reacional com coordenadas dependentes do solvente e da variação da distância entre “D-H”. R é o reagente D-H e P o produto H-A originado na TP.

Nesta nova visão, há dois casos possíveis: o do limite não-adiabático e o do limite adiabático, os quais dependem da força da LH existente. Portanto, partindo deste ponto de vista, a transferência ocorre conforme o solvente reorganiza o sistema (variando conformações geométricas e eletrônicas).

Se, como consequência desta reorganização, o próton ter sua função vibracional ajustada para uma energia acima da barreira potencial (curvas pontilhadas na Figura 5), tornando-se o mais simétrica e delocalizada possível, tem-se o caso adiabático. Para flutuações do solvente que gerem um estado de transição com a função vibracional do próton numa energia muito abaixo da barreira, tem-se o caso não-adiabático (tunelamento). Estes dois limites são gerados de acordo com a força da LH, se esta for elevada, se dá de modo adiabático, com uma distância D-A menor que 2,5 Å[14][19].

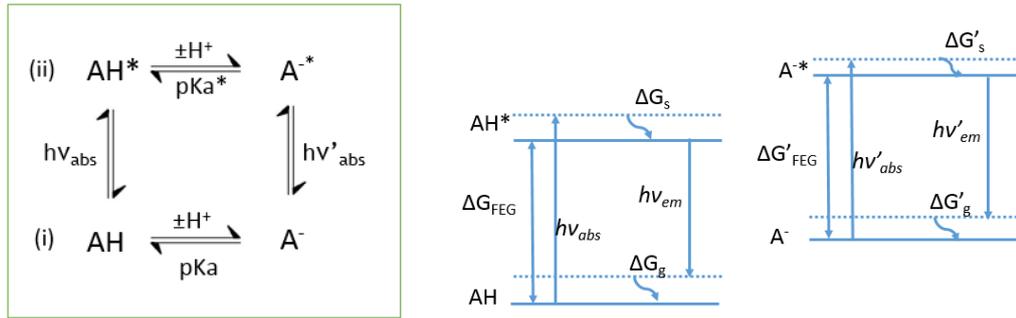


**Figura 5:** Exemplo de curvas de energia potencial (G) em um sistema genérico “D-H”. As linhas pontilhadas são as funções vibracionais do próton e as linhas cheias horizontais as energias de vibração antes (R-reagente), durante (ET-estado de transição), e após a reação (P-produtos).

### 1.3 Reações de Transferência de Próton no Estado Excitado – Fotoácidos

Fotoácidos são moléculas que se tornam ácidos fortes no estado eletrônico excitado, são moléculas que ionizam no estado excitado através da transferência de próton[14].

Em sua grande maioria, estas moléculas são sistemas aromáticos e são úteis no estudo do mecanismo e cinética da TP, ou como meio de criar variações rápidas de pH (pH-jump)[21]. Os estudos iniciais destas reações foram realizados por *Förster e Weller*, os quais viram a conexão entre o desvio de Stokes (*Stokes Shift – SS*) no espectro de absorção e emissão de fotoácidos com a transferência de próton para o solvente, utilizando a piranina como molécula alvo. A metodologia fundamental para investigação de fotoácidos e equilíbrios de desprotonação é pela determinação do Ciclo Fotoquímico de Förster[14] (Figura 6), que é comumente aplicado para compostos com bom rendimento quântico de fluorescência, conforme se verifica na grande maioria dos estudos da área[22]–[24].



**Figura 6:** Ciclo Fotoquímico de Förster. Esquerda: equilíbrios de desprotonação/protonação nos estados (i) fundamental e (ii) excitado (com sobrescrito \*) para espécie genérica  $AH$ . Direita: energias de absorção e emissão do fotoácido  $AH$  e fotobase  $A^-$  ( $h\nu_{abs}$ ,  $h\nu_{em}$ ,  $h\nu'_{abs}$ ,  $h\nu'_{em}$ ).  $\Delta G_g$ ,  $\Delta G_s$ ,  $\Delta G'_s$ ,  $\Delta G'_g$  são as energias de relaxação dos estados eletrônicos fundamental ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ) por processo não radiativo.  $\Delta G_{FEG}$  e  $\Delta G'_{FEG}$  são as diferenças energéticas entre os níveis eletrônicos  $S_0$  e  $S_1$ .

Com a excitação, o sistema de estudo sofre um rearranjo de sua estrutura eletrônica, fazendo com que a reação em (ii) possua uma constante de equilíbrio maior, ou seja,  $Ka^* > Ka$ , e, conseqüentemente,  $pKa^* < pKa$ . Da Figura 5,  $\Delta G_g$ ,  $\Delta G_s$ ,  $\Delta G'_s$ ,  $\Delta G'_g$  são as energias de relaxação dos estados eletrônicos fundamental ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ) por processo não radiativo.  $h\nu_{abs}$ ,  $h\nu_{em}$ ,  $h\nu'_{abs}$ ,  $h\nu'_{em}$  são as energias de absorção e emissão por fluorescência do fotoácido e de sua fotobase correspondente, respectivamente.  $\Delta G_{FEG}$  e  $\Delta G'_{FEG}$  correspondem ao “Förster Energy Gap”, a diferença energética entre os níveis eletrônicos  $S_0$  e  $S_1$  no vácuo e estado gasoso[14].

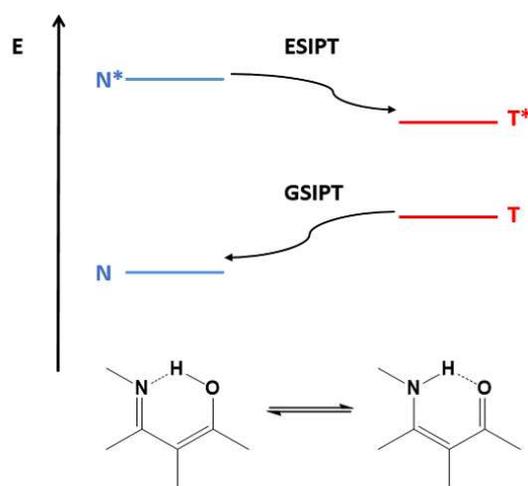
O valor aproximado de  $pKa^*$  é extraído do Ciclo de Förster pela equação (1), em que  $N$  é o número de Avogrado,  $R$  a constante universal dos gases ideais e  $T$  a temperatura:

$$\Delta pKa = pKa - pKa^* = \left[ \frac{(h\nu_{abs} + h\nu_{em})}{2} - \frac{(h\nu'_{abs} + h\nu'_{em})}{2} \right] \frac{N}{RT \ln 10} \quad (1)$$

Existem dois tipos fundamentais de reações de transferência de prótons no estado excitado: ou o próton é transferido para outra espécie aceptora, como o

solvente (*Excited State Proton Transfer* – ESPT), ou é transferido de modo intramolecular (*Excited State Intramolecular Proton Transfer* – ESIPT).

Neste trabalho dá-se maior atenção à ESIPT, uma reação comum em sistemas aromáticos com átomos que promovem LH intramolecular (Figura 7). Com a transferência do próton, há geração de um equilíbrio tautomérico no estado excitado[25]. A reação então se dá de acordo com o Ciclo de Förster, pela redistribuição eletrônica do sistema, que torna o hidrogênio da parte doadora mais ácido e a parte aceptora mais básica quando considerado a acidez/basicidade relativa dos dois sítios. Geralmente, grupos hidroxila e amino são doadores de prótons, e carbonilas e diazocompostos são aceptores[26].



**Figura 7:** Ciclo Fotoquímico de Förster para a ESIPT: à esquerda estão representados os níveis eletrônicos fundamental e excitado (com sobrescrito \*) de um fotoácido na forma enol (N), e à direita na forma ceto (T), com o equilíbrio tautomérico representado por um excerto de uma molécula com um grupo doador hidroxila e um nitrogênio comoceptor.

Apesar da ESIPT ser intramolecular, acredita-se que o solvente tem um papel relevante para sua ocorrência. Sua importância se dá em como ele estabiliza a espécie no estado excitado, ou seja, em como modula o tempo de vida de  $AH^*$  (Figura 5), o que pode auxiliar os movimentos vibracionais fundamentais do sistema para a reação – em especial o movimento de deformação angular no plano (*in-plane bending*), que promove a aproximação dos átomos participantes, representados na Figura 6 pelo nitrogênio e o oxigênio.

Porém, como se trata de um processo intramolecular, ela pode ocorrer tanto na fase condensada quanto na gasosa. Em meio solvente, dependendo da

polaridade ainda pode haver uma interação mais forte do soluto com o meio, promovendo uma competição entre ESPT e ESIPT[14].

A redistribuição de densidade eletrônica e o solvente não são as únicas forças motrizes desta reação, estas são intensificadas pela presença de forças intermoleculares e intramoleculares, como a LH. Esta é primordial para a ESIPT[14][26].

Considerando o exposto acima, verifica-se a ESIPT pela presença de um valor alto para SS, de 6000 à 12000  $\text{cm}^{-1}$ [26]. Na grande maioria dos casos, também pode-se identificar no espectro de emissão no estado estacionário as bandas do reagente e do produto ESIPT, sendo possível modificá-lo por alterações na estrutura do sistema de estudo[27].

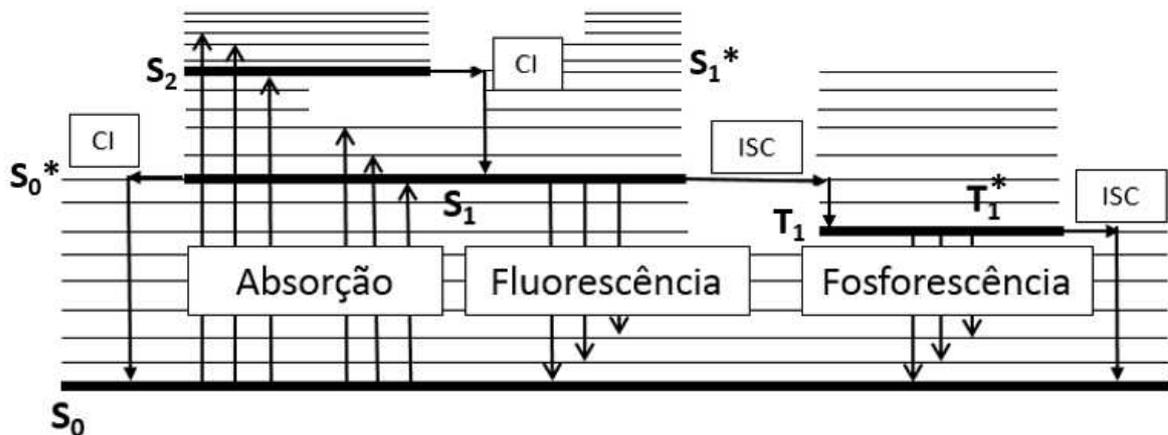
Dentre as aplicações de moléculas que realizam ESIPT evidenciam-se: a síntese de novas sondas fluorescentes[27][28], a produção de dispositivos emissores de luz (OLEDs), com destaque para OLEDs emissores de luz branca[29], e o desenvolvimento de sensores químicos[30].

## 1.4 Fotofísica e Fotoquímica

Dependendo da faixa do espectro eletromagnético, a interação da radiação com a matéria pode levar a ocorrência de eventos fotofísicos ou fotoquímicos.

Um processo fotoquímico envolve a transformação da matéria, uma reação química na situação genérica:  $R + h\nu \rightarrow I \rightarrow P$ , em que R representa um reagente, I é o intermediário da reação (que pode se encontrar tanto no estado fundamental quanto excitado) e P um produto fotogerado pela absorção de fótons de energia  $h\nu$ , a exemplo do mecanismo ESIPT. Da espectroscopia, esta radiação se encontra na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), e o processo só se dá pois R é excitado a um estado de maior energia, com sua densidade eletrônica rearranjada de modo que se varia seu momento de dipolo, fator importante para esta classe de reações[31].

Por outro lado, um processo fotofísico não altera a constituição da matéria, mas é também uma consequência do processo de absorção de radiação. Na verdade, é um conjunto de eventos classicamente descritos pelo Diagrama de Jablonski (Figura 8).



**Figura 8:** Diagrama de Jablonski. “S” e “T” designam níveis eletrônicos, com as setas orientadas para cima representando as transições ou processos de Absorção, Fluorescência e Fosforescência. “CI” é a Conversão Interna, e “ISC” refere-se ao Cruzamento Intersistema. As linhas grossas horizontais representam níveis eletrônicos, e as finas níveis vibracionais.

Pela Figura 8, observa-se que com a absorção de radiação, um sistema no seu estado fundamental ( $S_0$ ), dependendo da energia da radiação incidida, pode sofrer uma transição entre níveis, a qual, pelo diagrama, pode ser vibracional, eletrônica ou ainda vibrônica.

Transições vibracionais ocorrem para comprimentos de onda da ordem de micrômetros, e resultam em dois fenômenos de relaxação não radiativos denominados Relaxação Vibracional (para  $S_i^* \rightarrow S_i$ ) e Conversão Interna, que se dá quando dois níveis eletrônicos têm energias bem próximas. Nos dois casos a energia absorvida é simplesmente dissipada na forma de calor com a relaxação dos estados, numa dinâmica de femto à picossegundos[32].

Transições eletrônicas/vibrônicas se dão na região do UV-Vis, com comprimentos de onda da ordem de nanômetros e, como indicado pelo seu nome, envolvem a promoção de um elétron para níveis eletrônicos de maior energia, podendo resultar novamente em dois fenômenos de relaxação, agora de forma radiativa.

O primeiro é consequência da transição de um nível excitado para o fundamental sem que haja variação do spin do elétron promovido, o chamado estado “singleto”, daí o índice “S”. À este evento dá-se o nome de fluorescência. Ele ocorre após a Relaxação Vibracional do nível  $S_1$ , seguida da relaxação do solvente

(variações conformacionais do solvente consequentes da reorganização da densidade eletrônica da molécula conforme sua excitação). Comumente, para molécula orgânicas, sua dinâmica é na ordem de nanossegundos.

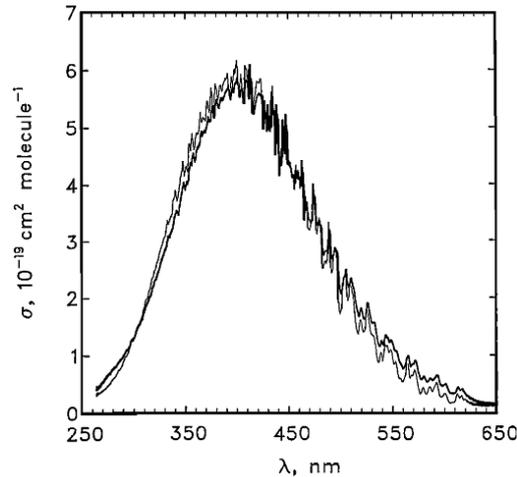
O segundo também é consequência da transição de um nível excitado para o fundamental, porém anteriormente ocorre uma transição não radiativa entre estados excitados de diferentes multiplicidades (Cruzamento Intersistema), dando origem ao estado Triplete ( $T_i$ ). A relaxação deste nível excitado ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) também é de forma radiativa e é denominada fosforescência. Sua dinâmica é mais lenta, na escala de microssegundos à segundos, visto que a desativação deste estado depende de outros eventos prévios como CI e principalmente ISC[33].

## **1.4.1 Espectroscopia Eletrônica de Absorção**

### **1.4.1.1 Espectro de Absorção**

A energia de um sistema, seja no estado fundamental ou excitado, pode ser descrita pela distribuição dos estados ocupados correspondentes aos níveis eletrônico, vibracional e rotacional em uma dada temperatura. Como dito anteriormente, o fenômeno de absorção de radiação por uma molécula leva a uma transição.

Se a radiação incidente estiver na região do UV-VIS, uma transição vibrônica poderá ocorrer. Esta transição pode ser registrada em um espectro eletrônico de absorção ou emissão, de modo que os estados vibrônicos vão ser mais bem definidos em baixas temperatura e no estado gasoso. Como no caso da Figura 9, em que é possível visualizar as progressões vibrônicas no espectro do  $\text{NO}_2$ . Para temperaturas mais elevadas, movimentos rotacionais, colisionais e interações intermoleculares alteram esta definição (alargamento das bandas)[34].



**Figura 9:** Exemplo do efeito da temperatura (alargamento de bandas) para o espectro eletrônico de absorção do  $\text{NO}_2$  a  $-30,2\text{ }^\circ\text{C}$  (linha fina) e a  $124\text{ }^\circ\text{C}$  (linha grossa). Adaptado de [35] com a permissão da *John Wiley & Sons, Copyright © 2015*.

Nestas situações, a parte vibracional é descrita pelo modelo do Oscilador Anarmônico, e a energia total do sistema no nível “ $i$ ” tem a seguinte expressão:

$$\tilde{E}_i = \tilde{\omega}_{el} + \tilde{\omega}_{e_i}(n_i + \frac{1}{2}) - \tilde{x}_{e_i}\tilde{\omega}_{e_i}(n_i + \frac{1}{2})^2 \quad (2)$$

onde,

$$\tilde{\omega}_{e_i} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

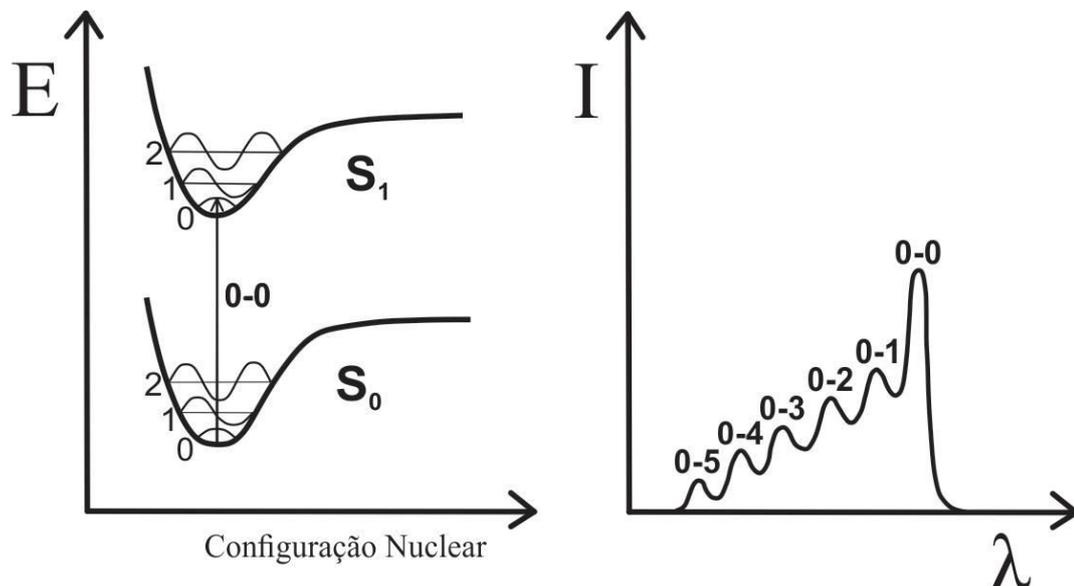
Da equação (2), o primeiro termo refere-se a energia da transição puramente eletrônica, os outros dois são fruto da equação do Oscilador Anarmônico, com a constante de anarmonicidade  $\tilde{x}_{e_i}$ , principal fator na correção do modelo do Oscilador Harmônico.  $\tilde{\omega}_{e_i}$  é a frequência harmônica de oscilação do sistema no nível “ $i$ ”, dependente da constante de força da ligação química  $k$  e da massa  $\mu$  do sistema. No espectro eletrônico se observa a variação de energia entre dois níveis representados pela equação (2) – a parte rotacional pode ser desprezada por ter uma contribuição muito baixa[36].

Essa variação energética esta relacionada à uma probabilidade da transição ocorrer. Esta probabilidade é regida pelo Princípio de Franck-Condon, relacionada à Aproximação de Born-Oppenheimer[36], que na Mecânica Quântica é representada pela seguinte equação:

$$P = |\langle \psi_i | M | \psi_j \rangle|^2 |\langle \chi_a | \chi_b \rangle|^2 \quad (4)$$

Onde,  $\psi_i$  e  $\psi_j$  são as funções de onda da parte eletrônica dos níveis inicial e final da transição, e  $\chi_a$  e  $\chi_b$  a parte vibracional.  $M$  é o operador de momento de dipolo, e só atua na parte eletrônica pois só depende dela ( $M = \sum e \vec{r}_j$ , um somatório em que  $\vec{r}_j$  é o vetor que orienta o portador de carga  $j$  de carga  $e$  num sistema com várias partículas carregadas)[32].

Especificamente, o Princípio de Franck-Condon diz que como o tempo para transição eletrônica é muito pequeno comparado ao movimento dos núcleos atômicos, a transição vibrônica mais provável será a que não envolve mudanças nas coordenadas nucleares, aquela que representa uma transição vertical no diagrama de energia potencial de um sistema (Figura 10). Esta relação, particularmente a descrita no segundo termo da equação (4), determina a intensidade das bandas no espectro de absorção e emissão, pois nem sempre a sobreposição das funções de onda de dois estados de energias diferentes é completamente efetiva[32].



**Figura 10:** Princípio de Franck-Condon. Esquerda: diagrama de energia dos níveis eletrônicos com uma transição vertical (seta) entre os níveis  $S_0$  e  $S_1$ . Direita: formato e intensidade das bandas em uma progressão vibrônica no espectro de absorção como consequência das transições.

### 1.4.1.2 Lei de Lambert-Beer

A probabilidade da transição está diretamente ligada à sua intensidade no espectro de absorção pelo coeficiente de extinção “ $\varepsilon$ ”. Esta grandeza é um parâmetro físico consequente da área efetiva da amostra a ser irradiada, ou seja, sua seção de choque “ $\sigma$ ”, obedecendo a seguinte expressão:

$$I = I_i e^{-\sigma n d} \quad (5)$$

onde,  $I_i$  é a intensidade de um feixe de radiação incidente e  $n$  é o número de moléculas por  $\text{cm}^3$  contidas numa região de largura  $d$ .

Como na química é mais usual o emprego da concentração molar, fazendo uso do número de Avogadro, a relação entre  $n$  e concentração é:

$$n = N[F]10^{-3} \quad (6)$$

Combinando as equações (5) e (6), tem-se:

$$I = I_i 10^{-\varepsilon[F]d} \quad (7)$$

Esta é a expressão da Lei de Lambert-Beer, que mostra a relação entre a radiação absorvida e a concentração  $[F]$  de uma amostra. Comumente, o espectro de absorção é graficado em termos de  $\varepsilon$  ou  $\sigma$  (Figura 8).

O valor do coeficiente de extinção, ou coeficiente de absorvidade molar, permite a descrição matemática do espectro de absorção através da equação da “força do oscilador”, considerando uma molécula como um dipolo oscilante que é alterado via irradiação:

$$f = 2303 \frac{mc^2}{N\pi e^2 n} \int_0^\infty \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (8)$$

Na equação (8),  $f$  é uma quantidade adimensional normalizada, com máximo(s) que coincide(m) com o(s) do espectro de absorção.  $m$  e  $e$  são a massa e a carga do elétron, e  $n$  o índice de refração do meio[32][34].

### 1.4.1.3 Coeficientes de Einstein

Do ponto de vista da cinética, Einstein propôs equações que descrevem a taxa com que a transição ocorre.

Considerando uma transição entre os níveis fundamental “ $i$ ” e excitado “ $j$ ”, a taxa com a qual esta irá ocorrer depende do número  $N_i(t)$  de moléculas no nível “ $i$ ” e da *densidade espectral de energia radiante*  $\rho_\nu(\nu_{ij})$  (Lei da Radiação de Corpo Negro), que é função da energia da transição  $\nu_{ij}$ :

$$k_{ex} = -\frac{dN_i(t)}{dt} = B_{ij}\rho_\nu(\nu_{ij})N_i(t) \quad (9)$$

onde,

$$\rho_\nu(\nu_{ij}) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu_{ij}^3}{e^{\frac{h\nu_{ij}}{k_B T}} - 1} \quad (10)$$

$k_{ex}$ , portanto, é a taxa de excitação e  $B_{ij}$  é a constante de proporcionalidade denominada Coeficiente B de Einstein.

Da mesma forma, o tratamento de Einstein também prevê a relaxação do estado excitado a partir de dois mecanismos. Um deles é o da Emissão Espontânea, o qual assume que dado algum tempo após a excitação, os átomos emitem fótons na energia da frequência da radiação incidente ao retornarem para o nível fundamental “ $i$ ”. A equação que descreve este evento é:

$$k_{e1} = -\frac{dN_j(t)}{dt} = A_{ji}N_j(t) \quad (11)$$

$k_{e1}$  é a taxa da emissão espontânea,  $A_{ji}$  é uma constante de proporcionalidade, o Coeficiente A de Einstein, e  $N_j(t)$  o número de moléculas no nível “ $j$ ”.

O outro mecanismo é o da Emissão Estimulada, em que, mediante a presença de radiação  $\nu_{ij}$ , o estado eletrônico excitado pode também absorver energia, emitindo um fóton como consequência e regenerando, portanto, o nível fundamental. Este processo segue a seguinte equação:

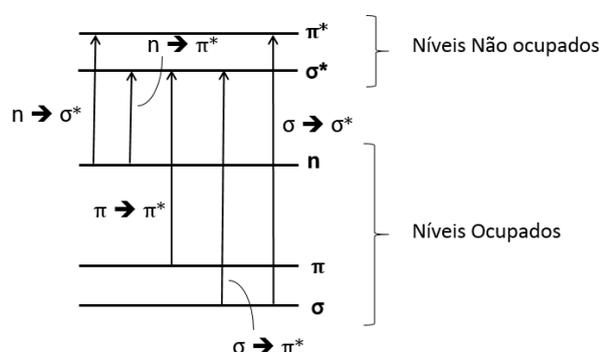
$$k_{e2} = -\frac{dN_j(t)}{dt} = B_{ji}\rho_\nu(\nu_{ij})N_j(t) \quad (12)$$

Da equação (12),  $k_{e2}$  é a taxa da emissão estimulada e  $B_{ji}$  o terceiro coeficiente de Einstein[36].

#### 1.4.1.4 Atribuição das Bandas

Efetivamente, as transições eletrônicas observadas no espectro de absorção são consequência da promoção de elétrons de orbitais moleculares ocupados para orbitais não ocupados de maior energia. Comumente do Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (HOMO) para o Orbital Molecular Não Ocupado de Menor Energia (LUMO).

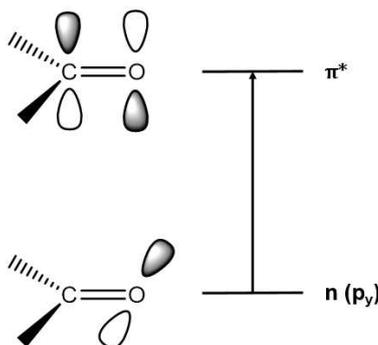
Para maioria das moléculas, estas transições envolvem tanto orbitais ligantes de simetria  $\sigma$  quanto  $\pi$ . Além disso, as transições podem ser originadas por orbitais não ligantes (n), mas com probabilidades menores. A seguir, apresenta-se um diagrama relacionando estas transições e as suas energias relativas:



**Figura 11:** Níveis de energia eletrônicos ocupados e não ocupados com suas energias relativas para as possíveis transições de moléculas orgânicas.

Obviamente, nem todas as transições são observadas para todas as moléculas, existem as restrições impostas pelas Regras de Seleção, as quais

determinam se uma transição é permitida ou não. Basicamente, as transições eletrônicas serão proibidas se houver variação de spin e/ou de simetria entre os orbitais envolvidos. A transição proibida mais comum é a  $n \rightarrow \pi^*$ , como no caso de compostos carbonílicos (Figura 12); o que não significa que ela não ocorra, esta, como outras transições proibidas, podem se manifestar, mas terão uma intensidade baixa no espectro resultante, com  $\epsilon$  até  $100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [32].



**Figura 12:** Representação dos orbitais moleculares envolvidos numa transição proibida por simetria  $n \rightarrow \pi^*$  num sistema carbonílico.

Nesta transição, o orbital não ligante é na realidade um orbital  $p$  puro do oxigênio e como tem simetria distinta para com o orbital  $\pi^*$ , torna-se proibida.

Isto posto, existem os efeitos observados nos espectros como consequência da alteração do meio e de modificações estruturais. Estes efeitos promovem variações espectrais chamados desvios hiperacrômico e hipocrômico (quando há aumento ou diminuição na intensidade das bandas) e desvios batocrômico e hipsocrômico (quando há deslocamento da banda para região espectral do vermelho ou do azul).

Geralmente, com o aumento da polaridade de um solvente e a consequente intensificação das forças intermoleculares, o espectro tende a apresentar desvio batocrômico e hiperacrômico pela estabilidade oferecida ao sistema no estado excitado.

No que se refere às alterações promovidas por mudanças estruturais, tem-se como exemplo o caso clássico do desvio batocrômico ocasionado pelo aumento do número de insaturações na série dos alcenos lineares nas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Nesta série de compostos, com o aumento do número de átomos de carbono e de orbitais  $\pi$  gerados, diminui-se a energia da transição pela aproximação dos orbitais HOMO e LUMO[37].

### 1.4.1.5 Estados Excitados de Moléculas Aromáticas – O modelo PFE0

No presente trabalho, são estudados alguns sistemas aromáticos por Espectroscopia de Absorção no estado estacionário. Portanto, a seguir faz-se uma descrição de um modelo teórico para atribuição das bandas relacionadas à estes compostos.

O modelo teórico utilizado foi proposto por *John R. Platt et all* em 1949 para classificação de estados eletrônicos  $\pi$ . O Modelo do Perímetro Orbital do Elétron Livre (*Perimeter Free Electron Orbital* – PFE0). Neste modelo, os elétrons do sistema  $\pi$  são tratados como elétrons livres, encontrados na região periférica dos anéis aromáticos[34][38].

Na sua descrição quântica, aproximasse esta região periférica para um círculo de comprimento  $l$  e o orbital eletrônico é tratado como um rotor plano, tendo suas energias descritas pela seguinte equação:

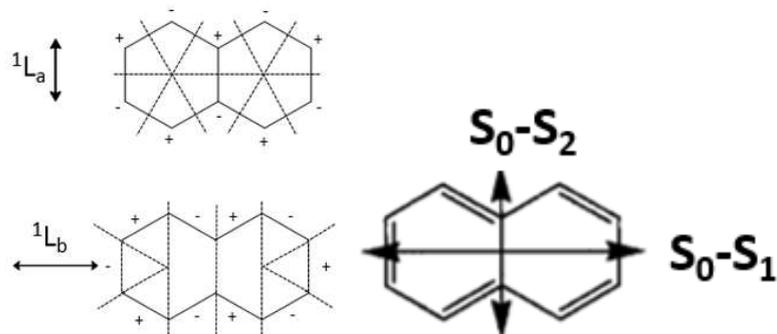
$$E_q = \frac{q^2 h^2}{2ml^2} \quad (13)$$

Da equação (13),  $h$  é a constante de Planck,  $m$  a massa da partícula e o valor de energia é dado em  $\text{cm}^{-1}$ . Como não está definido o sentido de rotação, todos os níveis, com exceção do  $E_0$ , são duplamente degenerados.

A variável  $q$  é o número quântico orbital, um número inteiro que determina o número de nós presentes na função de onda. Para o estado fundamental, o orbital mais energético preenchido terá o valor de  $q$  equivalente ao número de anéis aromáticos presentes. Assim, o benzeno terá o nível mais alto ocupado com  $q = 1$  e o naftaleno  $q = 2$ . Considerando um sistema com  $n$  anéis aromáticos,  $q$  varia de  $(n - 1)$  à  $(n + 2)$ .

A partir do somatório dos números quânticos  $q$ , o modelo de PFE0 introduz notações para os orbitais/níveis construídos. Um exemplo seria o caso do naftaleno, em que Platt denomina as duas transições de menor energia no espectro eletrônico de absorção como  ${}^1L_a$  e  ${}^1L_b$ , considerando as mudanças no momento de dipolo de uma molécula frente à excitação. O sobrescrito “1” se refere à multiplicidade do

estado, e os subscritos “a” e “b” às simetrias dos orbitais, identificando a direção de seus planos nodais, sendo que no primeiro os planos nodais estão entre as ligações C=C e no segundo na direção dos átomos de C (Figura 13)[38].

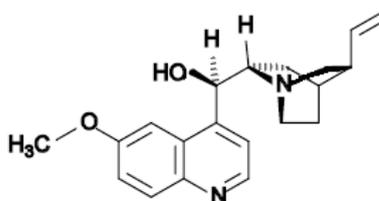


**Figura 13:** Notação de Platt para o naftaleno. Esquerda: representação dos planos nodais dos eixos  $^1L_a$  e  $^1L_b$ , os níveis envolvidos nas duas primeiras transições eletrônicas no espectro de absorção para este sistema. Direita: eixos de polarização, com as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$ .

### 1.4.2 Espectroscopia Eletrônica de Emissão por Fluorescência

Ao fenômeno de emissão de luz de qualquer substância dá-se o nome de luminescência. Como descrito anteriormente na seção 1.4, ele acontece mediante a excitação de uma amostra, por exemplo, pelo uso de luz, e dependendo do seu mecanismo é denominado fluorescência ou fosforescência.

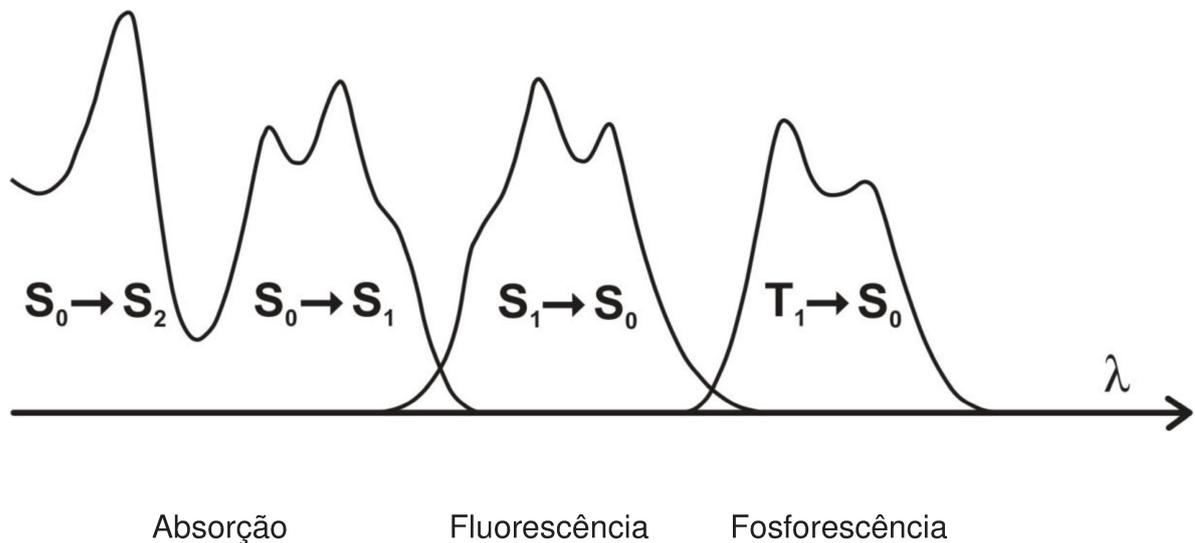
A fluorescência é um evento comum em moléculas aromáticas. O exemplo clássico de molécula fluorescente é o quinino (Figura 14), reportado como a primeira observação do evento por Sir John Frederick William Herschel em 1845, através de uma solução de quinino[33].



**Figura 14:** Estrutura molecular do quinino.

No espectro eletromagnético, a partir da observação do Diagrama de Jablonski (Figura 7), a fluorescência se dá para comprimentos de onda de maior energia em relação aos de absorção devido à Relaxação Vibracional dos níveis

excitados, como explicitado na Figura 15, que leva em conta ainda a emissão por fosforescência. À diferença entre as energias da primeira transição do espectros de absorção e a do máximo de emissão dá-se o nome de Desvio de Stokes (*Stokes Shift – SS*), fenômeno observado por Sir George Gabriel Stokes em 1852[33].



**Figura 15:** Exemplo de espectros eletrônicos com as posições relativas das bandas de absorção (com a representação da primeira e segunda transições –  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_0 \rightarrow S_2$ ), emissão por fluorescência (transição  $S_1 \rightarrow S_0$ ) e fosforescência (transição  $T_1 \rightarrow S_0$ ) [32].

Como exemplificado pela Figura 15, o espectro de fluorescência só apresenta a transição vinda do primeiro nível eletrônico excitado. Excitações mais energéticas tendem a dissipar energia rapidamente de modo que um sistema molecular, antes de emitir, se encontra no nível  $S_1$ . Esta propriedade é conhecida como Regra de Kasha, e assinala, portanto, que o espectro não depende do comprimento de onda de excitação, desde que este comprimento de onda se encontre na faixa do espectro em que a molécula absorve radiação[33].

Uma característica importante da fluorescência é o Rendimento Quântico  $\phi$ , a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos. Esta propriedade é proporcional à intensidade da(s) banda(s) de emissão  $F(\nu)$  e ao Coeficiente  $A$  de Einstein (equação (14)).

$$\phi = \int_0^{\infty} F(\nu) d\nu \propto A_{ij} \quad (14)$$

O valor do rendimento quântico depende da relevância dos outros processos fotofísicos descritos pelo Diagrama de Jablonski, que, de uma maneira específica, são consequência da estrutura molecular do sistema de estudo. Assim, é interessante descrevê-lo de um ponto de vista cinético. Para tal, o estudo da espectroscopia resolvida no tempo torna-se necessário.

### 1.4.3 Espectroscopia de Fluorescência Resolvida no Tempo

O real entendimento da dinâmica de qualquer reação química vai além do conhecimento de seus tempos de meia-vida, mas sim de como um reagente passa a ser produto. Desta forma, é necessário o desenvolvimento de métodos para acessar informações sobre mecanismos reacionais e dinâmica química. Para isto, novas técnicas espectroscópicas vêm sendo desenvolvidas nos últimos trinta anos com o surgimento da tecnologia de lasers pulsados, que são capazes de desvendar a cinética de sistemas na fase condensada, consolidando um novo campo de pesquisa: o campo da Espectroscopia Resolvida no Tempo. Em particular, as técnicas de Absorção Transiente (AT) e Emissão por Fluorescência (EF) vêm se tornando bastante populares no estudo do tempo de vida de intermediários de reações químicas[39]. Sendo assim, é possível investigar a dinâmica de estados eletrônicos excitados fazendo uso, por exemplo, de efeitos de óptica não linear no intuito de esclarecer mecanismos de reações químicas[40].

Além disso, a espectroscopia resolvida no tempo permite o estudo do papel do meio frente à um processo químico. No caso de reações de transferência de prótons no estado excitado, a investigação da atuação do solvente torna-se de vital importância, visto que estas reações se iniciam com a redistribuição de carga do sistema, o que leva a necessidade de reorganização do meio, e a solvatação se torna parte do processo químico, sendo usualmente expressa pela seguinte função:

$$C(t) = \frac{v(t) - v(\infty)}{v(0) - v(\infty)} \quad (15)$$

Esta é a chamada Função de Correlação Temporal da Solvatação (*Solvation Time Correlation Function*), tipicamente um decaimento exponencial que reflete o

tempo de relaxação do solvente após sua reorganização consequente da excitação do soluto. Os termos na equação 15 estão relacionados a polarização do solvente ( $\nu$  é a frequência do máximo da radiação absorvida ou emitida do instante inicial  $\nu(0)$  ao final  $\nu(\infty)$ ), refletindo diretamente o grau de interação “soluto-solvente”[22][41].

Neste trabalho emprega-se a técnica de EF na escala de nanossegundos para o estudo da dinâmica de fotoácidos no estado excitado.

A espectroscopia de emissão resolvida no tempo mede a dinâmica de fluorescência de uma amostra. A partir dela se extrai o tempo de vida do estado excitado. Ela se torna vantajosa quando se tem amostras com espectros sobrepostos, e a evolução da emissão com o tempo pode ser relacionada à processos fotoquímicos e/ou fotofísicos, como no caso da reação ES IPT[42][43].

O tempo de vida da fluorescência refere-se ao tempo de despopulação do primeiro estado excitado após excitação do estado fundamental. Este processo é comumente representado por decaimentos exponenciais (Equação 16), que podem conter um ou mais termos dependendo da complexidade da fotofísica (geração de isômeros eletrônicos) e/ou fotoquímica (geração de fotoprodutos) do sistema. Em termos de cinética reacional, este tempo está relacionado à taxa de população do nível  $S_0$  a partir do nível  $S_1$  (Equação 17)[32][43][44].

$$A(t) = \sum A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (16)$$

$$\frac{d[F]}{dt} = -\frac{[F]}{\tau_F} \quad (17)$$

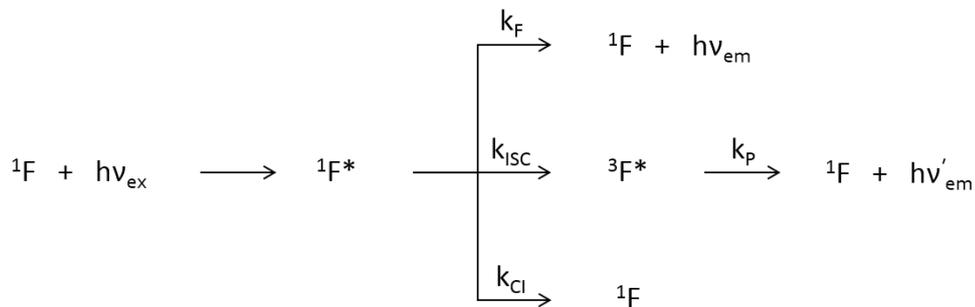
Da equação (16),  $\tau_i$  é o valor do tempo de vida, e o fator pré-exponencial  $A_i$  o peso relativo deste estado num sistema complexo, ou ainda a intensidade inicial de fluorescência, quando  $t=0$ . Na equação (17),  $[F]$  é a concentração da espécie excitada e  $\tau_F$  seu respectivo tempo de vida.

A população no estado excitado é proporcional ao rendimento quântico da espécie fluorescente e seu tempo de vida é contado até a intensidade de emissão cair  $1/e$  do valor inicial ( $A_i$ , seguindo a equação (16)), o qual, em geral, para moléculas orgânicas pequenas, ocorre na escala de nanossegundos e pode ser afetado por processos como conversão interna, supressão colisional e transferência de energia intermolecular[32][33][44].

### 1.4.3.1 Cinética dos caminhos de desativação – Processos Unimoleculares

Usualmente, a determinação do tempo de vida está relacionada à caracterização fotofísica de cromóforos, determinando taxas de caminhos de desativação, ao estudo da cinética de reações, e à análise conformacional com o uso de sondas fluorescentes, como no caso de proteínas e membranas[44].

Estes caminhos de desativação se dividem entre processos unimoleculares e bimoleculares (processos de supressão), a seguir, na Figura 16, estão representados os mecanismos unimoleculares:



**Figura 16:** Mecanismo de desativação para um sistema genérico  ${}^1F$ . Os sobrescritos à esquerda indicam a multiplicidade de F, e à direita o estado excitado.  $hv_{ex}$  é a energia de excitação,  $hv_{em}$  a energia de emissão de fluorescência e  $hv'_{em}$  a de fosforescência.  $k_F$  é a constante de velocidade da fluorescência,  $k_{ISC}$  a constante de velocidade do processo de Cruzamento Intersistema,  $k_P$  a constante de velocidade da fosforescência e  $k_{CI}$  a constante de velocidade do processo de Conversão Interna.

Estes processos podem ser contabilizados de modo fotoestacionário ou transiente, em que o parâmetro “tempo” é introduzido.

Em condições fotoestacionárias, a equação da velocidade para formação de  ${}^1F^*$  fica sendo:

$$\frac{d[{}^1F^*]}{dt} = I_0 - (k_F + k_{nR})[{}^1F^*] \quad (18)$$

Na equação acima,  $k_{nR}$  corresponde à soma das constantes de velocidade dos processos de desativação não radiativos (ISC e CI).  $I_0$  é a intensidade dos fótons absorvidos por unidade de volume e por segundo.

No equilíbrio, utilizando a aproximação do Estado Estacionário, tem-se:

$$I_0 = (k_F + k_{nR})[{}^1F^*] \quad (19)$$

Desta forma, nas condições acima apresentadas, é possível definir uma equação para o rendimento quântico:

$$\phi = \frac{k_F[{}^1F^*]}{I_0} = \frac{k_F}{k_F + k_{nR}} \quad (20)$$

Para condições transientes, como no caso dos experimentos de fluorescência resolvida no tempo, o rendimento quântico depende do tempo de vida de fluorescência da amostra, como dito anteriormente. Esta dependência é expressa da seguinte forma:

$$\phi = \frac{k_F}{k_F + k_{nR}} = \frac{\tau_F}{\tau} \quad (21)$$

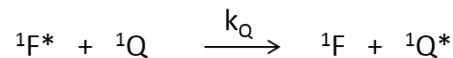
A equação acima demonstra que as constantes de velocidade são o inverso dos tempos de vida, sendo que  $\tau_F$  é o tempo de vida efetivo, ou seja, contabilizando tanto a parte radiativa quanto a não radiativa (Relaxação Vibracional) e  $\tau$  o tempo de vida vindo exclusivamente da parte radiativa (emissão por fluorescência). Portanto,  $\tau_F$  é na verdade igual a soma de  $k_F$  e  $k_{nR}$ [34].

### 1.4.3.2 Cinética dos caminhos de desativação – Processos Bimoleculares

Os processos bimoleculares, mais conhecidos como processos de supressão da fluorescência, envolvem a espécie  ${}^1F^*$ , e uma outra espécie aqui representada de forma genérica por  $Q$ . Esta espécie pode ser tanto o próprio solvente, como uma impureza presente no meio ou ainda algo adicionado intencionalmente, promovendo

a transferência da energia acumulada pela excitação ou ainda realizando uma reação química como a transferência de próton no estado excitado – fatores intensificados com o aumento da temperatura.

Se a transferência de energia acumulada acontecer pelo choque com a molécula Q, e posteriormente ser dissipada de forma não radiativa, tem-se o caso da Supressão Colisional. Como no caso típico de supressão pela presença de oxigênio dissolvido (Figura 17).



**Figura 17:** Representação do mecanismo de Supressão Colisional.  ${}^1F^*$  representa um sistema no estado excitado e  ${}^1Q$  é o supressor, com  $k_Q$  sendo a constante de velocidade do mecanismo.

Na equação da velocidade, tem-se uma expansão da equação (19):

$$\frac{d[{}^1F^*]}{dt} = I_0 - (k_F + k_{nR})[{}^1F^*] - k_Q[{}^1Q][{}^1F^*] \quad (22)$$

No caso em que  $[{}^1Q] \gg [{}^1F^*]$ , seu valor pode ser assumido como constante, e a equação do rendimento quântico é alterada para:

$$\phi = \frac{k_F[{}^1F^*]}{I_0} = \frac{k_F}{(k_F + k_{nR}) + k_Q[{}^1Q]} \quad (23)$$

Também se tem como processo bimolecular de desativação a formação de exímeros, fenômeno dependente da concentração de  ${}^1F$ . Este acontece quando duas moléculas de  ${}^1F$  se associam no estado excitado, formando um dímero tendo um mecanismo parecido com o exposto para Supressão Colisional.

Outros processos envolvem a transferência de energia de modo intermolecular de modo radiativo, no qual se considera um par doador-aceptor, onde o doador transfere a radiação emitida por fluorescência ou fosforescência para o acceptor que, por sua vez, também pode emitir. Deste modo, é interessante que a banda de emissão do doador seja a mais próxima possível da banda de absorção do acceptor.

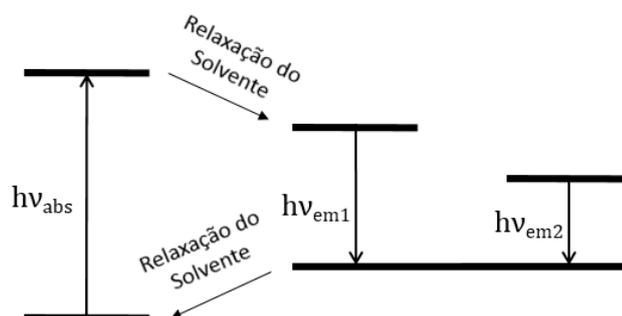
Ou a transferência de energia se dá de modo não radiativo pelo mecanismo de Förster (*Förster Resonance Energy Transfer* – FRET), em que as colisões não são responsáveis pela transferência, mas sim as interações intermoleculares que surgem no estado excitado. A taxa da transferência é descrita em termos da distância  $r$  do par doador-aceptor, do tempo de vida do doador  $\tau_D$  na ausência do acceptor, e de  $R_0$ , a distância em que há 50% de eficiência de transferência[33]:

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (24)$$

#### 1.4.4 Solvatocromismo

Dá-se o nome de Solvatocromismo às alterações espectrais sofridas por um soluto mediante variação do solvente, seja no espectro vibracional ou eletrônico.

Em espectroscopia eletrônica, tem-se que o espectro sofre desvio para comprimentos de onda maiores de acordo com o favorecimento da interação soluto-solvente, que geralmente ocorre com o aumento da polaridade deste, como no caso da formação de uma LH intermolecular. Esta alteração espectral, é consequência da estabilização do soluto no estado excitado pelo solvente, mostrando a relevância do processo de Relaxação do Solvente, como exemplificado abaixo:



**Figura 18:** Efeito do solvente no espectro eletrônico. Diagrama de Jablonski representando as diferentes energias de emissão para solventes menos polares ( $h\nu_{em1}$ ) e mais polares ( $h\nu_{em2}$ ) antes e após a Relaxação do Solvente e absorção de radiação ( $h\nu_{abs}$ ).

Com a excitação do soluto, seu momento de dipolo varia, sendo que o momento de dipolo do estado excitado é maior que o do fundamental, o solvente sente esta alteração de forma que se reorganiza em favor desta variação numa dinâmica na ordem de picossegundos (Relaxação do Solvente), o que auxilia na estabilização do estado excitado, alterando o comprimento de onda da radiação emitida.

Classicamente, o estudo da influência do solvente em solutos, com o intuito da obtenção de parâmetros físico-químicos de moléculas, foi realizado através da construção de Escalas de Solvente a partir de alterações nos espectros eletrônicos de absorção e emissão com a variação do solvente (Solvatocromismo). Muitas escalas foram criadas, entre elas a de Kamlet-Taft, Catalán e Lippert-Mataga[45].

Esta última, em especial, é relevante para o estudo de fotoácidos por fornecer a variação do momento de dipolo entre os estados fundamental e excitado de uma molécula. Ela foi baseada nos estudos de Ooshika sobre o efeito do solvente no espectro de absorção[46]. A idéia foi utilizar a mesma abordagem no espectro de emissão, com intuito de se obter informações do momento de dipolo do estado excitado.

A variação do momento de dipolo é determinada pela relação entre o desvio de Stokes  $\Delta\nu$  e a função de polaridade do solvente  $\Delta f$  na equação de Lippert-Mataga, a qual encontra-se a seguir:

$$hc\Delta\nu = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \left[ \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} + \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \Delta f \quad (25)$$

onde,

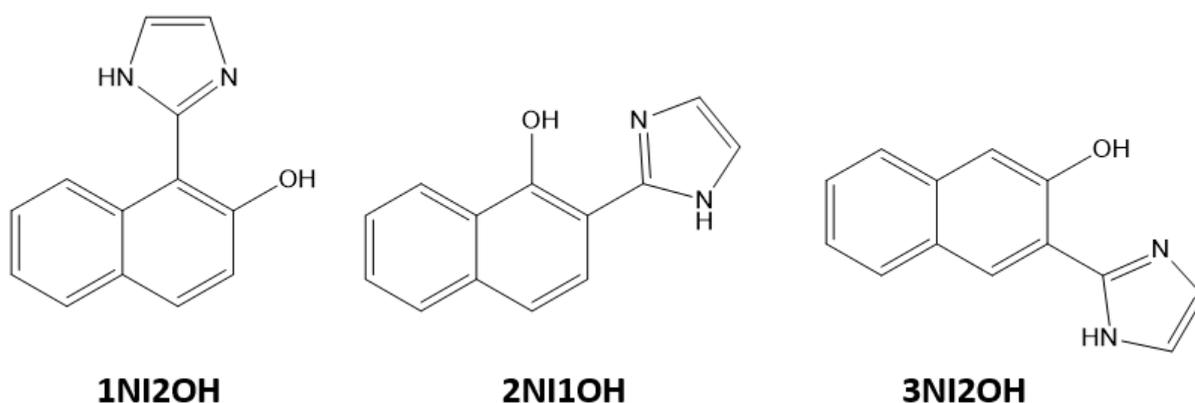
$$a = \left( \frac{3M}{4\pi\rho N} \right)^{1/3} \quad (26)$$

Nas equações, têm-se o desvio de Stokes  $\Delta\nu$ , os momentos de dipolo no estado fundamental e excitado  $\mu_g$  e  $\mu_e$ , os coeficientes de permissividade no vácuo e do solvente  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_r$ , o índice de refração do solvente  $n$  e o raio da cavidade  $a$  em que o soluto se encontra envolvido pelo solvente, segundo a Teoria de Onsager. Este raio depende da densidade  $\rho$  do soluto e de sua massa molar  $M$ [47].

## 2. Objetivos

O presente projeto tem como objetivo o estudo da relação “estrutura-função” da série de fotoácidos dos naftóis 1-(1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol (1NI2OH), 2-(1H-imidazol-2-il)naftalen-1-ol (2NI1OH), 3-(1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol (3NI2OH), visando o entendimento dos mecanismos da dinâmica da reação de transferência de prótons fotoinduzida (ESIPT), levando em consideração o papel do solvente (Figura 19).

Estas estruturas apresentam uma forte ligação de hidrogênio intramolecular como consequência da posição dos grupos imidazol e fenol, o que dificulta suas livres rotações. Além de características espectrais únicas, por nem sempre originarem duas bandas no espectro emissão, o que as torna estruturas não usuais para o estudo de ESIPT.



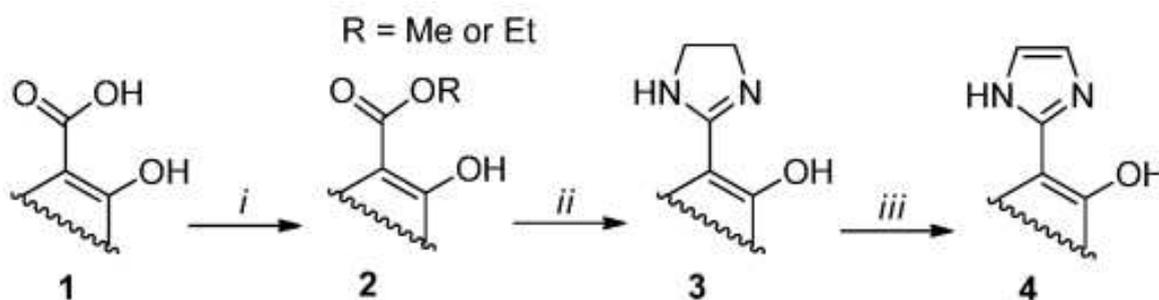
**Figura 19:** Moléculas alvo. 1-(1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol (1NI2OH), 2-(1H-imidazol-2-il)naftalen-1-ol (2NI1OH), 3-(1H-imidazol-2-il)naftalen-2-ol (3NI2OH).

Especificamente, objetiva-se verificar o mecanismo de desativação destas moléculas através da espectroscopia de emissão resolvida no tempo na escala de nanossegundos, elucidando sua dinâmica frente ao processo de TP no estado excitado. Para tal desenvolveram-se as atividades descritas na próxima sessão.

### 3. Parte Experimental

#### 3.1 Síntese dos Compostos

O responsável pela síntese dos compostos utilizados neste trabalho é o Prof. Dr. Tiago Antônio da Silva Brandão, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Aqui se descreve resumidamente o procedimento utilizado (Figura 20) com o intuito de ressaltar a colaboração envolvida na realização deste trabalho:



**Figura 20:** Rota sintética dos naftóis. (i) RI,  $\text{KHCO}_3$ , dimetilformamida; (ii) etilenodiamina; (iii) Pd/C 10%, éter difenílico. Adaptado de [48] com a permissão da PCCP Owner Societies.

Partiu-se de 15,9 mmol dos ácidos orto-hidróxi-naftóicos, numa mistura reacional contendo 19,1 mmol de bicarbonato de potássio e 47,7 mmol de iodeto de etila ou iodeto de metila em 24 mL de dimetilformamida à 40°C, sob agitação por 3h. A mistura resultante foi diluída em 200 mL de água e procedeu-se uma extração utilizando três porções de 30 mL de acetato de etila. A fase orgânica foi lavada com três porções de 15 mL uma solução de bicarbonato de sódio 5% m/V e 25 mL de água, e seca com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido via evaporador rotativo. Nesta etapa foram obtidos os ésteres dos ácidos carboxílicos correspondentes (estrutura 2 na Figura 20). O rendimento foi de 85%.

Posteriormente, 10,2 mmol dos ésteres foram misturados com 66,8 mmol de etilenodiamina e refluxados por 6h. Obteve-se um sólido amarelo, que foi filtrado e lavado com metanol e recristalizado com metanol a quente. Desta reação, foram obtidos os orto-hidroxi(4,5-dihidro-1H-imidazol-2-il)naftalenos correspondentes (estrutura 3 na Figura 20). O rendimento foi de 70%.

Finalmente, 10,4 mmol dos produtos obtidos na etapa anterior foram dissolvidos em 18,4 mL de éter difenílico sob aquecimento. Então, 184 mg de Pd/C 10% foram adicionados e a mistura refluxada por 6h. Posteriormente, a mistura foi filtrada a quente, a fim de remover o catalisador. Depois, adicionou-se sílica gel à mistura e éter de petróleo para remoção do solvente. A sílica gel adsorveu os produtos da reação e procedeu-se a separação dos mesmos por cromatografia líquida de coluna, utilizando inicialmente como fase móvel clorofórmio e após um gradiente linear da mistura com acetona até 25% desta. Obteve-se os orto-(1H-imidazol-2-il)naftóis correspondentes (estrutura 4 na Figura 20). Nesta etapa final o rendimento foi de 45%.

### 3.2 Espectroscopia de Absorção e Emissão no Estado Estacionário

Os espectros de absorção e emissão das amostras foram coletados utilizando os equipamentos da *Hewlett Packard* modelo 8452 A e o espectrofluorímetro de contagem de fótons da *ISS* modelo PC1, com excitação em 350 nm.

Inicialmente, para caracterização dos equilíbrios de desprotonação/protonação das moléculas, foram adquiridos espectros em solução de HCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,0), solução de tris-aminometano (Tris) em água na concentração de 0,01 mol.L<sup>-1</sup> (pH 8,0), solução tampão fosfato na concentração de 0,01 mol.L<sup>-1</sup> (pH 6,4) e NaOH 0,01 mol.L<sup>-1</sup> (pH 12,0). Estas soluções foram feitas utilizando o pHmetro da Hanna Instruments modelo HI2223, a partir de ácido clorídrico concentrado, dos sólidos de tris-aminometano, fosfato dibásico e monobásico de sódio e hidróxido de sódio.

A concentração das amostras para os espectros foi de 6,00.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> para o composto 1NI2OH, 2,00.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> para o 2NI1OH e o 3NI2OH.

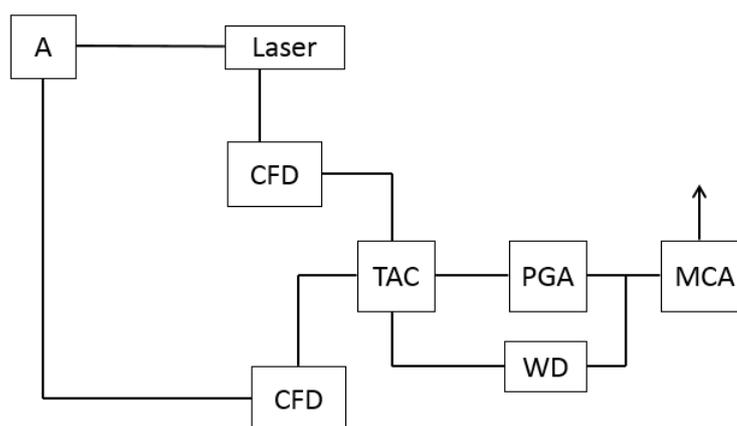
Também foram coletados espectros variando o solvente em soluções de concentração inicial 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, as quais foram diluídas nas mesmas concentrações das soluções aquosas. Os solventes empregados foram: hexano, metanol, tolueno, clorofórmio, dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF). Quando o soluto mostrava-se insolúvel em determinado solvente, fez-se uma diluição a partir de uma solução estoque 5,00.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> do mesmo em 1,4-

dioxano. Aqui, empregou-se a teoria de Solvatação de Lippert-Mataga para a criação de uma “série de reatividade ES IPT”.

### 3.3 Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo

Foram realizados experimentos para obtenção de tempo de vida dos naftóis no espectrofluorímetro com contagem de fótons simples correlacionados no tempo (TCSPC) da Edinburgh Analytical Instruments FL 900 com analisador eletrônico multicanal e fotomultiplicadora MCP-PMT (Hamamatsu R3809U-50), fazendo uso de um diodo emissor de luz (LED) pulsado de 335,2 nm (modelo EPLED-340, com largura de banda de 14,4 nm e limite de detecção temporal de 815,2 ps). Para o tratamento dos dados foi utilizado o software FAST.

A seguir, encontra-se uma representação esquemática do equipamento.

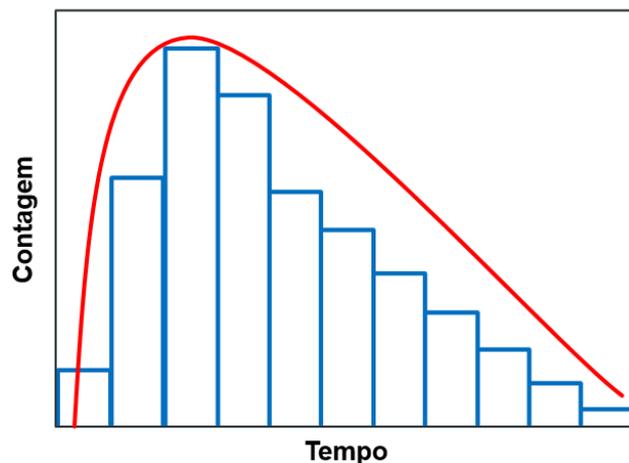


**Figura 21:** Representação esquemática do espectrofluorímetro de TCSPC. Sendo “A” o porta amostra, “CFD” o Discriminador de Função Constante, “TAC” o Conversor de Tempo em Amplitude, “PGA” o Amplificador de Sinal, “WD” a Janela de Discriminação e “MCA” o Analisador Multicanal. A barra inclinada na região que indica entrada do laser significa a divisão do pulso incidente em dois caminhos.

Da Figura 21, com relação aos componentes do equipamento, tem-se: o bloco “A” é onde se encontra a amostra, a qual sofrerá incidência da radiação pulsada (bloco “Laser”). O pulso do LED é contabilizado na forma de sinal elétrico pela fotomultiplicadora e entra no primeiro componente do sistema: o Discriminador de Função Constante (*CFD – Constant Function Discriminator*). Neste componente chegam tanto o pulso do LED quanto os fótons emitidos pela amostra, determinando a diferença temporal entre estes dois sinais.

Esta diferença temporal é registrada através do carregamento de um capacitor, que é o próximo componente, o Conversor de Tempo em Amplitude (*TAC – Time-to-amplitude Converter*). A carga deste capacitor, ou a diferença de potencial (DDP) produzida, é então amplificada no Amplificador de Sinal (*PGA – Programmable Gain Amplifier*), e será contabilizada de acordo com o limite de detecção do sistema pela Janela de Discriminação (*WD – Window Discriminator*).

Finalmente, a DDP é registrada pelo Analisador Multicanal (*MCA – Multi Channel Analyser*), o qual é composto por canais eletrônicos para aquisição de dados. Assim, os sinais vão sendo registrados de modo linear, de modo a compor um histograma de probabilidade de contagem de fótons versus contagem de tempo (Figura 21) que será traduzido na forma de um decaimento. O equipamento utilizado possui 2048 canais[49].



**Figura 22:** Histograma do tempo de vida da fluorescência (azul) e o decaimento resultante (vermelho).

Da Figura 22, observa-se o gráfico resultante da contagem de fótons em que a abscissa contém a informação “tempo” e a ordenada “contagem” ou “contagem de fótons”.

Para que se obtenha uma curva estatisticamente consistente, esta é adquirida com dez mil contagens, o que afeta diretamente o tempo de análise, pois o tempo de vida é proporcional ao rendimento quântico de fluorescência da amostra. Assim, um decaimento pode ser coletado em poucos segundos ou até mesmo horas.

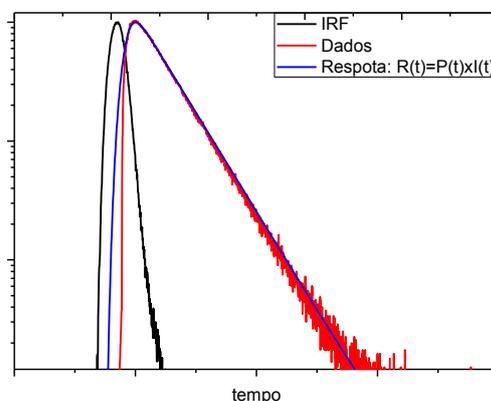
### 3.3.1 Análise de dados em Espectroscopia Resolvida no Tempo

#### 3.3.1.1 Tratamento Matemático de Decaimentos Exponenciais

Conforme descrito anteriormente, o tempo de vida de fluorescência é tratado como um somatório de exponenciais. Comumente, estas funções são resultado da convolução das respostas da amostra e da radiação pulsada incidente, o que traz a necessidade de deconvoluir o sinal  $R(t)$  a fim de eliminar a segunda contribuição.

Assim, além da coleta dos dados de uma amostra, coleta-se a função de resposta do instrumento (*IRF – Instrument Response Function*). Este procedimento é realizado selecionando para leitura no equipamento o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, de modo que se grava o pulso de excitação. Para isso, utiliza-se uma substância capaz de espalhar a luz simulando a densidade óptica da amostra e a natureza isotrópica da fluorescência[32],[44]. No caso, foi utilizada uma solução coloidal com 30% em massa de sílica em água (LUDOX®).

No momento do ajuste da função exponencial, o sinal  $I(t)$  do IRF é então descontado e a resposta só possui o decaimento  $P(t)$  proveniente da resposta induzida pela sonda fluorescente. Posteriormente, o erro  $\chi^2$  associado é calculado (diferença entre o dado real  $Y(i)$  e o calculado pelo fit  $F_Y(i)$ , dividido pelo desvio padrão  $\sigma(i)$  – equação (27)). Idealmente, o valor de  $\chi^2$  deve ser o da unidade (Figura 23)[44].



**Figura 23:** Esquema do sinal do IRF e função exponencial obtidos.

$$X^2 = \sum_{DATA} \left[ \frac{Y(i) - F_Y(i)}{\sigma(i)} \right]^2 \quad (27)$$

### 3.3.1.2 Decaimento Associado ao Espectro

Para proposição de modelos cinéticos ou quando se tem um sistema com espectros de emissão sobrepostos, realiza-se a análise do Decaimento Associado ao Espectro de emissão (*Decay Associated Spectra – DAS*). Neste tipo de estudo são coletados decaimentos em um conjunto de comprimentos de onda da banda de emissão do analito ou no espectro total, a fim de atribuir qual espécie é excitada e como esta retorna ao estado fundamental conforme as transformações químicas e/ou físicas ocorrem[33], [42], [43].

Os decaimentos graficados para construção do DAS podem ter intensidades variadas, dessa forma, a equação (16) é levemente alterada para:

$$A(\lambda, t) = \sum A_i(\lambda) e^{\frac{-t}{\tau_i}} \quad (28)$$

O fator pré-exponencial, agora  $A_i(\lambda)$ , se torna dependente do comprimento de onda e o espectro de emissão de cada componente “ $i$ ” do sistema pode ser calculado como:

$$I_i(\lambda, \tau) = \frac{A_i(\lambda) \tau_i I(\lambda)}{\sum A_i(\lambda) e^{\frac{-t}{\tau_i}}} = f_i I(\lambda) \quad (29)$$

Novamente, para que sejam obtidas curvas estatisticamente consistentes, todos os decaimentos dos DASs foram obtidos com dez mil contagens. Na equação (29),  $I(\lambda)$  é o espectro de emissão no estado estacionário, que é ponderado pela fração de contribuição  $f_i$  de cada espécie presente[44].

## 3.4 Experimentos Espectroscópicos

### 3.4.1 Soluções Tampão

Para caracterização dos compostos nas regiões intermediárias de seus pKa, foram coletados decaimentos com o 1NI2OH na concentração  $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em solução tampão pH 2,0 (450 nm), pH 8,0 (405 nm) e pH 12,0 (450 nm); para o 2NI1OH na concentração  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em solução tampão pH 2,0 (400 nm) pH 6,4 (410 nm) e pH 12,0 (470 nm); para o 3NI2OH na concentração  $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em solução tampão pH 2,0 (462 nm), pH 8,0 (462 nm) e pH 12,0 (502 nm). Os valores de comprimento de onda utilizados na leitura estão indicados entre parênteses.

### 3.4.2 Titulação

Para caracterização das constantes de velocidade da reação de transferência de próton e posterior determinação do pKa\*, foram coletados decaimentos em condições fortemente ácidas, fazendo uso da escala  $H_0$  (ver Anexo I) em soluções de HCl com concentração variando de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $8,00 \text{ mol.L}^{-1}$ , sendo a concentração do 1NI2OH  $1,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (450 nm), do 2NI1OH  $2,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (400 nm) e do 3NI2OH  $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (462 nm). Os valores de comprimento de onda utilizados na leitura estão indicados entre parênteses.

### 3.4.3 Variação do solvente

Para caracterização da “série de reatividade ESIPT”, foram coletados decaimentos utilizando como solventes hexano (375 nm, 445 nm, 436 nm, 588 nm), DMSO (405 nm e 460 nm, 431 nm, 381 nm e 543 nm) e metanol (390 nm e 420 nm,

417 nm, 373 nm e 532 nm) com as amostras nas mesmas concentrações do experimento (3.4.1). Os valores de comprimento de onda utilizados na leitura estão indicados entre parênteses.

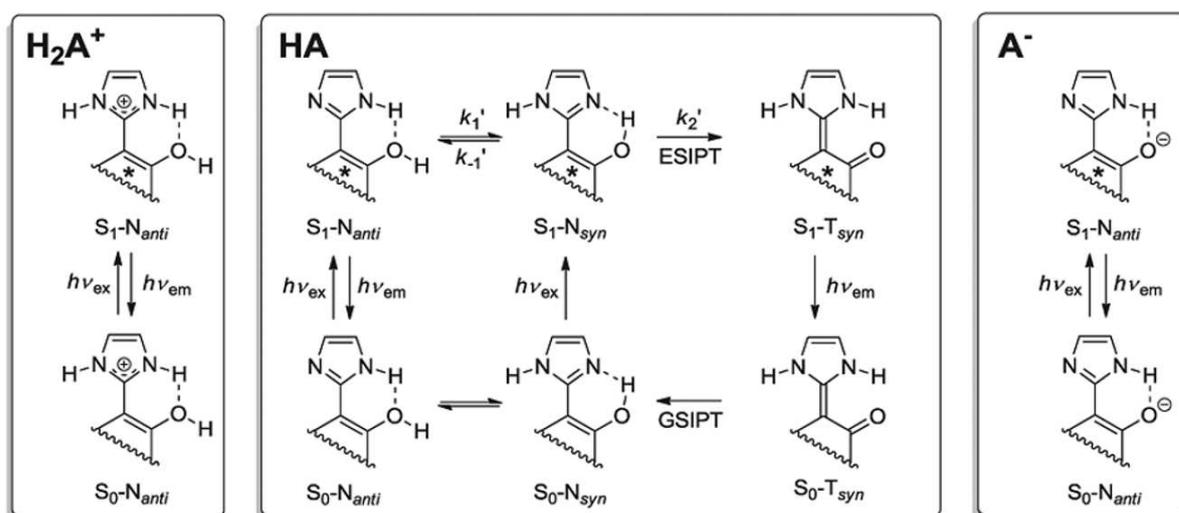
### **3.4.4 Espectros Resolvidos no Tempo – TRES e DAS**

Para resolver a fotoquímica do processo, através da coleta dos TRES (Time Resolved Emission Spectrum) em solução de tris-aminometano (Tris) em água (0,01 mol.L<sup>-1</sup>, pH 8,0), tampão fosfato (0,01 mol.L<sup>-1</sup>, pH 6,4) e em DMSO. Com a posterior construção dos DASs pela coleta de decaimentos ao longo do espectros de emissão no passo de 10 nm, sendo que todos foram adquiridos com dez mil contagens. As concentrações dos naftóis foram as mesmas do experimento (3.4.1).

## 4. Resultados e Discussão

Como o objetivo do trabalho está intimamente ligado à especificação do papel do meio frente às reações de transferência de prótons no estado excitado, foram obtidos espectros de absorção e emissão dos naftóis em várias condições, escolhidas de acordo com a capacidade de realizar ligações de hidrogênio intermolecular e com os respectivos equilíbrios de desprotonação esperados para sistemas dipróticos.

Dadas as condições em meio aquoso, pode-se verificar inicialmente a dependência dos espectros com o pH. Com sua variação, as moléculas ionizam e várias espécies em diferentes conformações surgem. Estas conformações dependem da capacidade das moléculas realizarem LH intramolecular entre os grupos imidazol e fenol, tanto no estado fundamental quanto no excitado, conforme esquema abaixo, em que são demonstradas as conformações das estruturas com LH intramolecular e produto ESIPT:



**Figura 24:** Esquema dos equilíbrios químicos nos estados fundamental e excitado dos naftóis com a variação do pH. “S” refere-se ao nível eletrônico, “N” à forma enólica da molécula, “T” à forma cetônica (tautômero), sendo que os subscritos “anti” e “syn” indicam as conformações possíveis relacionadas à ESIPT.  $h\nu_{ex}$  e  $h\nu_{em}$  são as energias de absorção e emissão. Adaptado de [48] com a permissão da *PCCP Owner Societies*.

Para a série de naftóis, a determinação dos valores de pKa foi realizada pela colaboração com o grupo do Prof. Dr. Tiago Brandão da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG (Tabela 1), também responsável pela síntese dos naftóis. Como estes compostos possuem dois equilíbrios de desprotonação/protonação, têm dois valores de pKa no estado fundamental:



**Figura 25:** Esquema simplificado dos equilíbrios de desprotonação dos naftóis.

**Tabela 1:** Constantes ácidas dos naftóis no estado fundamental.

pKa<sub>1</sub> refere-se à ionização do imidazol e pka<sub>2</sub> à do fenol.

pKa	1NI2OH	2NI1OH	3NI2OH
pKa <sub>1</sub>	6,68	4,24	6,47
pKa <sub>2</sub>	9,73	8,71	9,35

Os valores de pKa<sub>1</sub> referem-se à desprotonação do grupo imidazol, e os de pKa<sub>2</sub> à do fenol. Estes dados foram adquiridos através da coleta de vários espectros de absorção, variando o pH do meio.

Destes dados, percebe-se que as moléculas 1NI2OH e 3NI2OH mantêm seus valores de pKa próximos aos dos compostos monossustituídos: o pKa do 1-naftol é 9,39, o do 2-naftol 9,63 e do imidazol 6,99[50].

O 2NI1OH apresentou valores menores, o que pode ser atribuído a força da LH intramolecular presente, que contribui para a estabilização do sistema na forma HA em valores de pH menores. Ou seja, à princípio este é o sistema mais favorável à troca de próton no estado excitado de modo intramolecular.

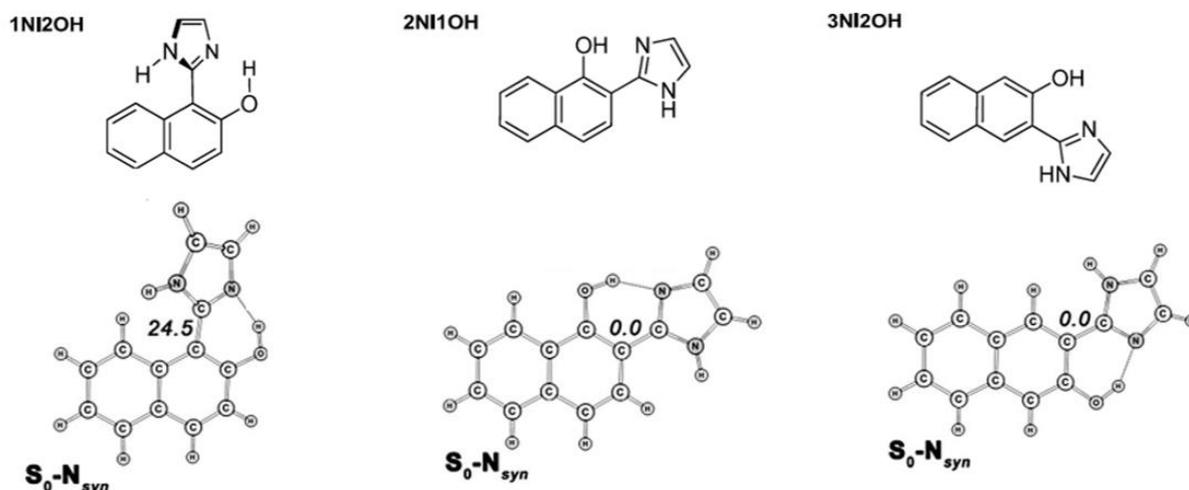
Assim, em meio aquoso, para valores de pH menores que pKa<sub>1</sub>, os naftóis devem estar completamente protonados (H<sub>2</sub>A<sup>+</sup>), exibindo uma única conformação: a N<sub>anti</sub>, com LH intramolecular no estado fundamental S<sub>0</sub> ou no excitado S<sub>1</sub>.

A forma HA, presente majoritariamente nos valores de pH entre os dos pKas, exhibe somente o grupo fenol protonado, havendo competição das ligações de hidrogênio intra e intermolecular. O que promove o aparecimento das formas N<sub>anti</sub> e N<sub>syn</sub>, sendo que a segunda privilegia a interação intramolecular e se encontra na conformação correta para a ESIPT. Desta forma, estão presentes em solução as

duas conformações, e antes da transferência de próton no estado excitado a fração de moléculas na forma “anti” deve sofrer um equilíbrio conformacional, passando para a “syn”. É nessa faixa de pH que o Ciclo de Förster pode ser aplicado, ocorrendo, no estado excitado, um equilíbrio tautomérico entre as formas enol ( $S_1-N_{syn}$ ) e ceto ( $S_1-T_{syn}$ ), a qual deixa de existir com a relaxação da espécie  $S_1-T_{syn}$  para  $S_0-T_{syn}$  e a recombinação do sistema no estado fundamental para  $S_0-N_{syn}$  (*Ground State Intramolecular Proton Transfer – GSIPT*).

Finalmente, em valores de pH acima de  $pK_{a2}$ , predomina a fotobase com uma forte LH intramolecular devido a formação da espécie aniônica ( $A^-$ ), e a ESIPT só ocorre enquanto ainda existir alguma fração de HA.

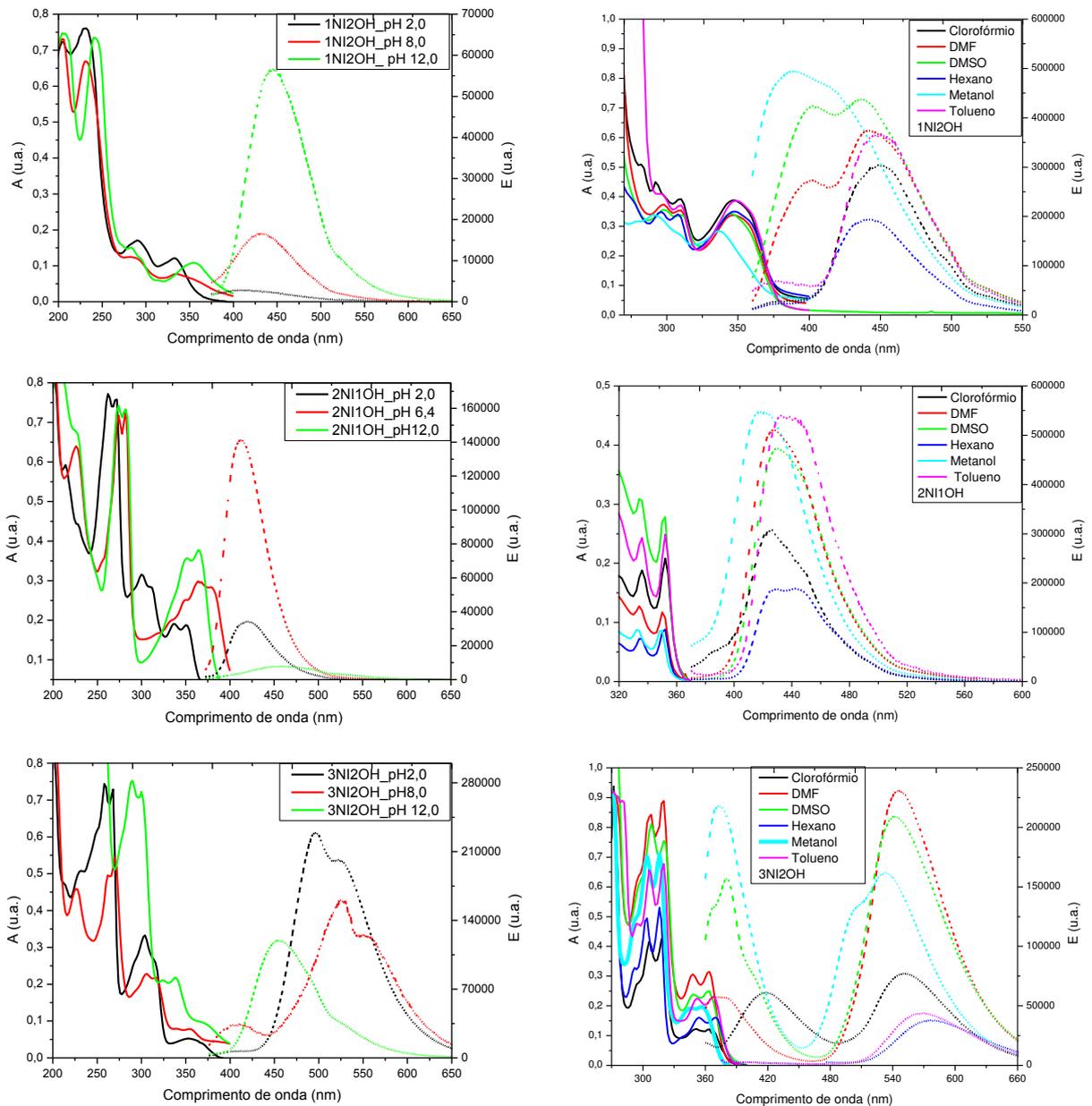
Algo de extrema importância para caracterização espectroscópica destes compostos, não só em meio aquoso, é que além das conformações “syn” e “anti”, o composto 1NI2OH apresenta o anel de imizadol fora do plano por impedimento estérico com o hidrogênio 8 do anel de naftaleno[48] (Figura 26). Conforme os cálculos realizados pelo grupo do Prof. Dr. Willian Rocha, também da UFMG e colaborador deste trabalho.



**Figura 26:** Estruturas dos naftóis obtidas por cálculos teóricos utilizando para otimização geométrica a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com funcional tipo B3LYP. Os números em itálico indicam o ângulo entre o anel de imizadol e o de naftaleno. Adaptado de [48] com a permissão da *PCCP Owner Societies*.

## 4.1 Espectroscopia de Absorção e Emissão no Estado Estacionário

A seguir são apresentados os espectros de absorção e emissão no estado estacionário de acordo com a variação do pH e em vários solventes orgânicos, bem como a relação dos máximos de absorção e emissão:



**Figura 27:** Espectros de absorção e emissão dos naftóis em meios aquosos tamponados (esquerda) e em vários solventes orgânicos (direita).

**Tabela 2:** Relação dos máximos de absorção e emissão dos espectros no estado estacionário e dos SS encontrados.

	$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)}$ $S_0-N_{\text{syn}} \rightarrow S_1-N_{\text{syn}}$	$\lambda_{\text{em}} \text{ (nm)}$ $S_1-N_{\text{syn}} \rightarrow S_0-N_{\text{syn}}$	$SS_{\text{enol}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda_{\text{em}} \text{ (nm)}$ $S_1-T_{\text{syn}} \rightarrow S_0-T_{\text{syn}}$	$SS_{\text{ceto}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
<b>1NI2OH</b>					
(pH 2,0)	331	435	7223	-	-
(pH 8,0)	332	405	5429	-	-
(pH 12,0)	355	450	5946	-	-
Hexano	352	378	1919	442	5785
Tolueno	352	379	1989	450	6187
Clorofórmio	352	379	1989	450	6187
DMF	351	402	3583	442	5865
DMSO	352	403	3635	460	6710
Metanol	337	390	3933	420	5864
<b>2NI1OH</b>					
(pH 2,0)	349	417	4672	-	-
(pH 6,4)	359	413	3642	-	-
(pH 12,0)	364	470	6195	-	-
Hexano	352	436	5473	-	-
Tolueno	352	437	5525	-	-
Clorofórmio	352	428	5044	-	-
DMF	351	427	5070	-	-
DMSO	352	429	5099	-	-
Metanol	349	422	4956	-	-
<b>3NI2OH</b>					
(pH 2,0)	351	-	-	507	8766
(pH 8,0)	352	400	3409	525	9361
(pH 12,0)	378	462	4810	-	-
Hexano	362	-	-	577	10293
Tolueno	359	-	-	567	10218
Clorofórmio	357	418	4087	550	9829
DMF	356	374	1351	547	9808
DMSO	355	381	1922	543	9752
Metanol	352	373	1123	532	9135

Dos espectros de absorção em meio aquoso percebe-se majoritariamente a presença de transições tipo  $\pi, \pi^*$ , em que as intensidades das bandas são influenciadas pela posição dos grupos imidazol e fenol, com coeficiente de absorvidade molar variando entre 1000 e 10000  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [37]. Utilizando a denominação de Platt para estas transições, as bandas observadas entre 230 e 280 nm correspondem as transições nos orbitais do eixo  $^1L_a$ , dependendo da substituição no carbono  $\alpha$  do anel naftalênico e as entre 330 e 390 nm às do eixo  $^1L_b$ , dependendo da substituição no carbono  $\beta$ . Seguindo esta notação para os espectros em meios tamponados, a transição  $^1L_a$  é mais alterada quando o equilíbrio de desprotonação envolve o imidazol e a  $^1L_b$  quando envolve a hidroxila.

Ainda com relação aos espectros exibidos acima, nota-se que os espectros dos compostos 1NI2OH e 2NI1OH são os que possuem maior desvio para o vermelho com o aumento do pH do meio.

Para o 1NI2OH, os espectros de absorção, na passagem para pH 12,0, observa-se efeito hiperacrômico devido ao aumento na contribuição da ressonância do anel de naftaleno, o que também explica o espectro de emissão nestas condições. Nos espectros de emissão, tem-se em pH 2,0 uma banda de emissão muito fraca, como consequência de processos de desativação não radiativos como supressão colisional devido à elevada concentração de íons cloreto em solução. Em pH 8,0, a emissão do composto 1NI2OH apresenta uma banda mais intensa, como consequência da diminuição da concentração de prótons e do favorecimento da reação ESIPT.

No caso do 2NI1OH e 3NI2OH observa-se nos espectros de absorção para o eixo  $^1L_b$  desvio batocrômico e hiperacrômico com o aumento do pH, indicando novamente a relevância da LH intramolecular. De pH 2,0 para 6,4, ou de pH 2,0 para 8,0, a banda de emissão dos compostos se intensifica e vai para o azul, também como consequência da diminuição da concentração de prótons e do favorecimento da reação ESIPT.

Além disso, os espectros de absorção do 2NI1OH, por serem bem estruturados (progressões vibrônicas com linhas bem definidas), ressaltam a importância da LH intramolecular na estabilização do sistema.

O espectro de emissão do 3NI2OH em pH 8,0 exibe duas bandas, claramente atribuídas às espécies participantes da reação no estado excitado ( $S_1\text{-N}_{\text{syn}}$  e  $S_1\text{-T}_{\text{syn}}$ , as bandas de menor e maior energia respectivamente).

A grande diferença se dá para os espectros de emissão em pH 12,0, em que a desativação das espécies é mais favorecida por processos não radiativos no caso do 2NI1OH, mostrando que a LH intramolecular nesta condição é mais relevante para o 3NI2OH.

Com relação aos espectros de absorção em diferentes solventes, com o aumento da polaridade do solvente observa-se desvio hipsocrômico em comparação com solventes apróticos e menos polares. Nos espectros de emissão, evidencia-se também um desvio para a região do azul com o aumento da polaridade do solvente para o 2NI1OH e o 3NI2OH, mas a molécula 1NI2OH tem seus espectros de emissão deslocando para o vermelho, refletindo a tendência esperada para espectros de fluorescência[33].

Assim, para os sistemas 2NI2OH e 3NI2OH, com a diminuição da polaridade do solvente há uma preferência no estado excitado pela interação intramolecular, o que contribui para a reação ESIPT. Vale também destacar a presença de ombros nos espectros de emissão, como no caso do 2NI1OH em hexano (~460 nm), o 3NI2OH em DMSO (~370 nm e ~400 nm) e em metanol (~490 nm), que estão relacionados à progressões vibrônicas tanto da banda da forma ceto quanto da forma enol.

Somente pelos espectros no estado estacionário pode-se afirmar que o 1NI2OH e o 3NI2OH realizam ESIPT, pois estes compostos, dependendo do solvente, exibem duas bandas de emissão correspondentes às duas formas presentes no estado excitado, resultantes do processo foto induzido.

Os espectros de emissão do 1NI2OH em solventes apolares ainda destacam a tendência do processo, pois a LH intramolecular novamente é a interação mais relevante, favorecendo a troca protônica. Enquanto que, conforme se aumenta a polaridade do solvente, a tendência é de que a banda da forma enólica se intensifique.

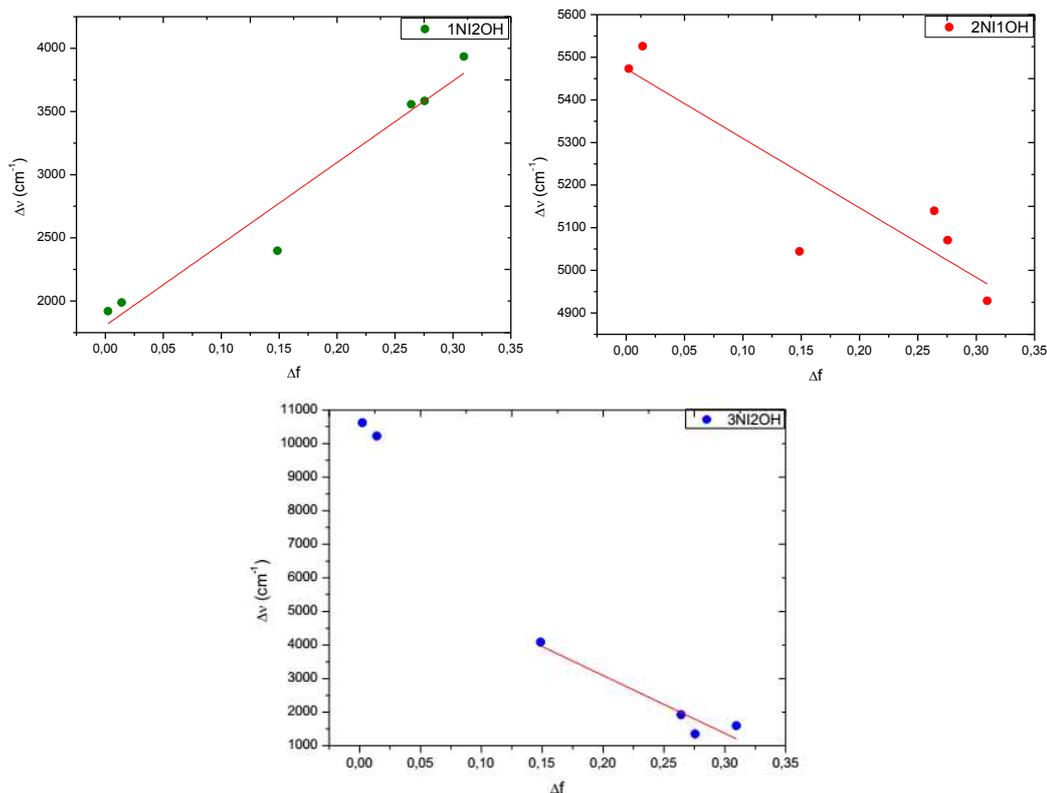
Partindo dos espectros em diferentes solventes orgânicos, a tendência a reação ESIPT nos naftóis foi avaliada inicialmente através de estudos de solvatocromismo, isto é, a alteração do espectro induzida pela mudança do meio.

Nestes estudos são utilizadas escalas de polaridade determinadas empiricamente. Uma destas escalas é a que usa a equação de Lippert-Mataga, nela obtém-se a diferença entre os momentos de dipolo nos estados fundamental e excitado, o que está diretamente relacionado à orientação soluto-solvente, ou seja, à

polarização do solvente induzida pelo soluto e, conseqüentemente, à reatividade química.

Ela foi aplicada a partir da coleta de espectros em diversos solventes para determinação do desvio de Stokes. Nos casos em que o espectro de emissão possui duas bandas, utilizou-se a banda de maior energia, já que ela corresponde à molécula na forma enólica.

Outro parâmetro a ser calculado é a função de polaridade do solvente ( $\Delta f$  na equação (25)). Finalmente, calculou-se o raio da cavidade em que o soluto está presente, envolvido pelo solvente. Este raio é calculado utilizando a densidade do soluto  $\rho$ , porém, em termos práticos, inicialmente ele foi calculado assumindo densidade  $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$  (um valor médio entre as densidades do 1- e 2-naftol)[50] e as curvas obtidas com os parâmetros das equações (25) e (26) foram:



**Figura 28:** Plot da equação de Lippert-Mataga. Os valores de  $r^2$  das curvas obtidos foram: 0,9464, 0,7758 e 0,8843, respectivamente. De acordo com o aumento do valor da função de polaridade, da esquerda para direita nos gráficos tem-se: hexano, tolueno, clorofórmio, DMF, DMSO e metanol.

Das curvas, observa-se que os solventes apróticos possuem maior desvio de Stokes para 2NI1OH e 3NI2OH, e que os dados não são tão correlacionados quanto

o esperado pois são moléculas que têm diversos tipos de interações intensificadas no estado excitado, principalmente a LH existente entre os grupos fenol e imidazol. Um ponto a ser ressaltado é que foram coletados ao todo dez conjuntos de espectros de absorção e emissão, porém foi possível verificar uma correlação para o gráfico do conjunto de dados apresentado.

O aumento do momento de dipolo no estado excitado é de 10,24 D para o 1NI2OH, 5,15 D para o 2NI1OH e 16,74 D para o 3NI2OH.

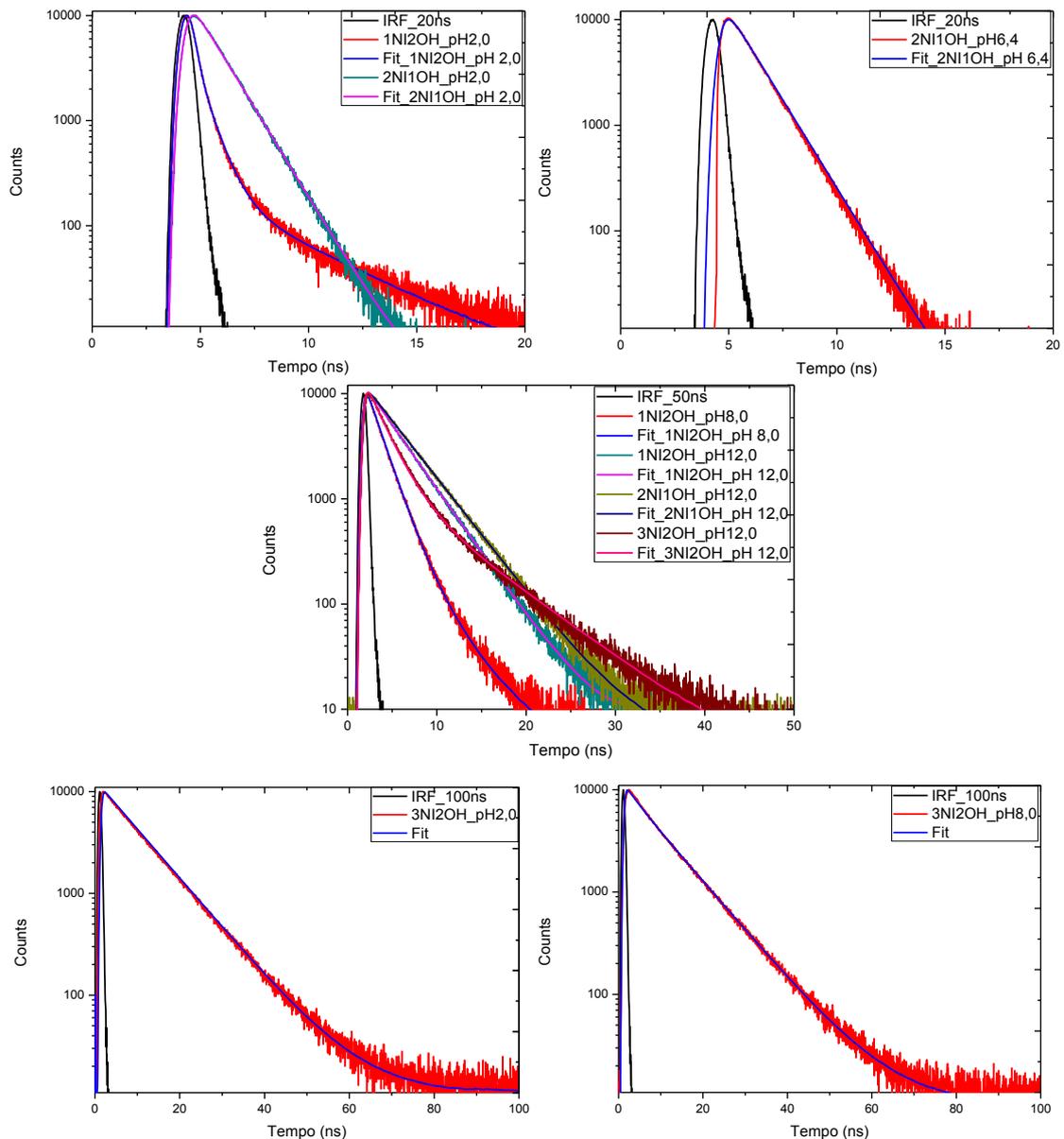
Este tipo de análise serve para prever qual dos naftóis é o fotoácido mais forte, pois quanto maior for a variação do momento de dipolo, pode-se considerar que o próton do grupo fenol se torna mais ácido; além disso, o estudo auxilia na escolha do solvente que será usado para promoção do evento, no caso, os solventes apróticos são mais indicados, pois solventes próticos forçam a competição com a reação de modo intermolecular.

Portanto, por este estudo inicial, tem-se a molécula de 3NI2OH como o fotoácido mais forte. A molécula de 2NI1OH apresenta uma variação de momento de dipolo menor pois tem o grupo fenol sobre um eixo mais curto de polarização, o  $^1L_a$ .

## 4.2 Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo

### 4.2.1 Soluções Tampão:

A seguir encontram-se as curvas e os respectivos valores dos decaimentos da série de naftóis em diferentes soluções tampão:



**Figura 29:** Decaimentos em diferentes soluções tampão, plotados de acordo com a respectiva janela temporal da medida (os residuais estão no Anexo II).

**Tabela 3:** Parâmetros dos decaimentos em diferentes soluções tampão.  $A_i$  e  $\Delta A_i$  são o fator pré-exponencial e seu erro,  $\tau_i$  e  $\Delta \tau$  as constantes dos decaimentos e seu erro, e  $\chi^2$  o erro associado ao decaimento.

	$A_i$	$\Delta A_i$	$\tau_i$ (ns)	$\Delta \tau$ (ns)	$\chi^2$
1NI2OH (pH 2,0)	0,088;0,001	0,000;0,000	0,579;2,773	0,023;0,009	1,092
1NI2OH (pH 8,0)	0,056;0,002	0,001;0,000	1,654;4,348	0,002;0,004	1,266
1NI2OH (pH 12,0)	0,041	0,000	3,566	0,0002	1,157
2NI1OH (pH 2,0)	0,021	0,000	1,270	0,001	1,222
2NI1OH (pH 6,4)	0,020	0,000	1,269	0,001	1,213
2NI1OH (pH 12,0)	0,040	0,000	3,985	0,000	1,211
3NI2OH (pH 2,0)	0,068	0,009	8,975	0,000	1,132
3NI2OH (pH 8,0)	0,019;0,066	0,009;0,021	3,290;9,146	0,011;0,000	1,087
3NI2OH (pH 12,0)	0,038;0,005	0,000;0,000	2,118;6,954	0,002;0,001	1,188

O composto 1NI2OH apresentou decaimento biexponencial em pH 2,0 e 8,0, mostrando a existência de duas espécies no estado excitado. Em pH 8,0 provavelmente as formas enol ( $S_1-N_{syn}$ ) e ceto ( $S_1-T_{syn}$ ), esta última com tempo de vida mais alto, visto que é gerada mediante excitação da espécie enol. Também observa-se o efeito de supressão pelo meio ácido, pois as duas constantes aumentam consideravelmente com a mudança do meio.

Percebe-se ainda que quando são observadas biexponenciais, os fatores pré-exponenciais indicam maior presença das espécies com tempo curto. Mostrando que a extensão da reação é baixa.

Em pH 2,0 os tempos de vida não são das formas tautoméricas e sim de dois isômeros eletrônicos.

Em pH 12,0, o valor alto do tempo de vida pode ser justificado pela forte interação que surge entre o hidrogênio do grupo imidazol e o oxigênio (Figura 24).

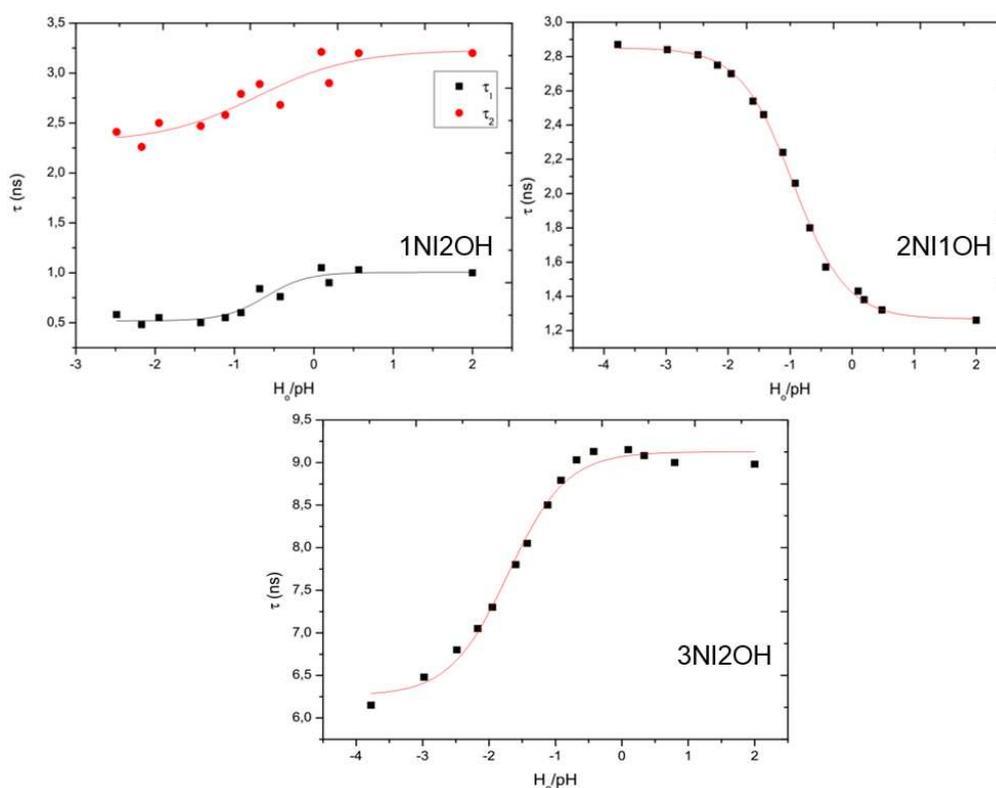
O composto 2NI1OH apresenta decaimentos monoexponenciais em todos os casos, o que pode indicar a não ocorrência da transferência de próton de modo intramolecular. Vale ressaltar que o aumento do tempo de vida em pH 12,0 pode ser justificado da mesma forma que para o 1NI2OH.

Finalmente, o composto 3NI2OH só realiza ESIPT em pH 8,0, visto que o decaimento nestas condições apresenta dois tempos de vida bem distintos e os

fatores pré-exponenciais indicam maior peso da espécie de tempo mais longo (fato que pode ser comprovado somente pelo espectro no estado estacionário pela presença de duas bandas). Finalmente, em pH 12,0 também é observado decaimento biexponencial, porém não está relacionado ao equilíbrio da ESIPT.

#### 4.2.2 Titulação:

Foram realizados experimentos de tempo de vida da emissão dos naftóis em condições fortemente ácidas para determinação do valor de  $pK_a^*$ , referente à desprotonação do grupo fenol. Neste caso, para os valores de concentração de HCl maiores que  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  foi empregada a escala  $H_0$ , os dados estão no Anexo III e as curvas obtidas encontram-se a seguir:



**Figura 30:** Constantes de decaimentos em função do pH. Os valores de  $r^2$  das curvas obtidos foram: 0,887; 0,824; 0,998; 0,988.

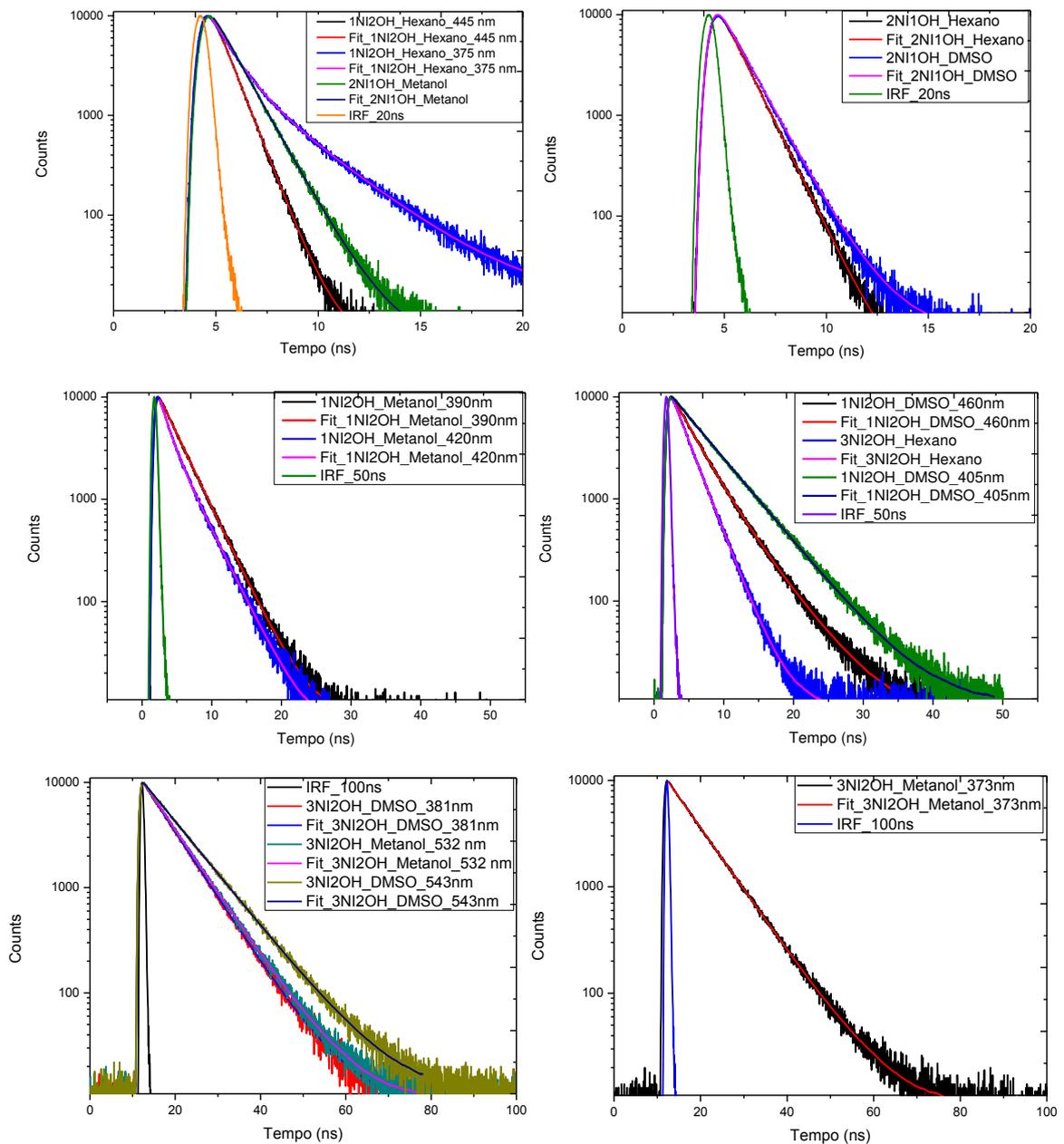
Usando o mesmo princípio da titulação volumétrica, o ponto de inflexão das curvas, que pode ser obtido a partir de suas derivadas, representa o momento em

que “pH = pKa”. Assim, para o 1NI2OH foram obtidos os valores  $-0,60 \pm 0,13$  ( $\tau_1$ ) e  $-0,59 \pm 0,13$  ( $\tau_2$ ), para o 2NI1OH  $-0,95 \pm 0,01$  e para o 3NI2OH  $-1,70 \pm 0,03$ . Como foi possível obter para o 1NI2OH dois valores muito próximos, assume-se que as duas espécies presentes (relacionadas ao decaimento biexponencial) fazem parte do mesmo equilíbrio químico.

Destes dados, a molécula 3NI2OH é a mais ácida no estado excitado. A 1NI2OH seria a menos ácida pois o anel de imidazol se encontra fora do plano[48], o que dificulta a transferência do próton de modo intramolecular. A molécula 2NI1OH tem valor intermediário, porém é menos ácida que a 3NI2OH pois, novamente, sua hidroxila se encontra sobre um eixo  $^1L_a$ , que por ser curto não provoca grande variação de momento de dipolo nesta orientação, uma vez que a molécula se encontra no estado excitado (nível  $S_1$ ).

### 4.2.3 Variação do solvente:

A seguir encontram-se as curvas de decaimento obtidas com a variação do solvente para os naftóis, bem como os valores das constantes de decaimento:



**Figura 31:** Decaimentos em diferentes solventes, plotados de acordo com a respectiva janela temporal da medida (os residuais estão no Anexo II).

**Tabela 4:** Parâmetros dos decaimento dos naftóis em diferentes solventes.  $A_i$  e  $\Delta A_i$  são o fator pré-exponencial e seu erro,  $\tau_i$  e  $\Delta\tau$  as constantes dos decaimentos e seu erro, e  $\chi^2$  o erro associado ao decaimento.

<b>1NI2OH</b>					
<b>Solvente</b>	<b><math>A_i</math></b>	<b><math>\Delta A_i</math></b>	<b><math>\tau_i</math> (ns)</b>	<b><math>\Delta\tau_i</math> (ns)</b>	<b><math>\chi^2</math></b>
Hexano	0,024	0,000	0,82 (445 nm)	0,002	1,079
	0,017;0,005	0,000;0,000	0,93;2,81 (375 nm)	0,008;0,002	1,082
DMSO	0,039	0,000	5,30 (405 nm)	0,001	1,275
	0,032;0,008	0,001;0,001	2,74;5,30 (460 nm)	0,003;0,004	1,172
Metanol	0,041	0,000	3,03 (390 nm)	0,000	1,192
	0,023;0,025	0,000;0,000	3,11;1,20 (420 nm)	0,001;0,012	1,116
<b>2NI1OH</b>					
Hexano	0,212	0,000	1,04	0,001	1,036
DMSO	0,021;0,000	0,000;0,000	1,15;5,56	0,001;0,002	1,245
Metanol	0,021	0,000	1,16	0,002	1,298
<b>3NI2OH</b>					
Hexano	0,042	0,000	2,42	0,001	1,172
DMSO	0,062	0,001	6,87 (381 nm)	0,000	1,257
	0,058	0,000	8,73 (543 nm)	0,000	0,988
Metanol	0,062	0,001	7,48 (373 nm)	0,000	1,203
	0,064	0,003	7,27 (532 nm)	0,000	1,043

A tendência nos dados é um aumento no tempo do decaimento conforme o solvente se torna mais polar, explicando os espectros dos compostos no estado estacionário. Além da possibilidade da reação ES IPT nos solventes menos polares ser um dos canais de desativação do estado excitado.

No caso do solvente prótico, pode haver a competição com o processo intermolecular (ESPT), o que explica a diminuição dos tempos de vida em relação ao DMSO.

Pelos fatores pré-exponenciais, os casos em que o fit resultou em decaimentos biexponenciais mostram que há possibilidade das bandas das formas ceto e enol estarem sobrepostas.

Com exceção do 1NI2OH em hexano, em que os tempos são relacionados às formas  $S_1-N_{anti}$  e  $S_1-N_{syn}$ , pois, quando estimado o tempo de difusão rotacional de uma molécula de imidazol pelo uso da equação de Stokes-Einsten, o valor fica em torno de 0,04 ns, dentro da ordem de grandeza das medidas obtidas nos experimentos de fluorescência resolvida no tempo. Considerando também que o grupo imidazol tem seus movimentos limitados por estar ligado ao anel de naftol e existir uma forte ligação de hidrogênio intramolecular, este tempo de difusão tende a ser maior – ver Anexo IV[51].

Além disso, em metanol, o 1NI2OH possui a forma ceto com um tempo de vida mais curto, pois quando ocorre a transferência do próton, o anel de imidazol continua fora do plano mesmo com uma dupla ligação e, por impedimento estérico, o sistema não sobrevive mais que o enol,

Finalmente, percebe-se ainda que o 1NI2OH e o 2NI1OH têm suas formas  $S_1-T_{syn}$  mais estáveis em DMSO.

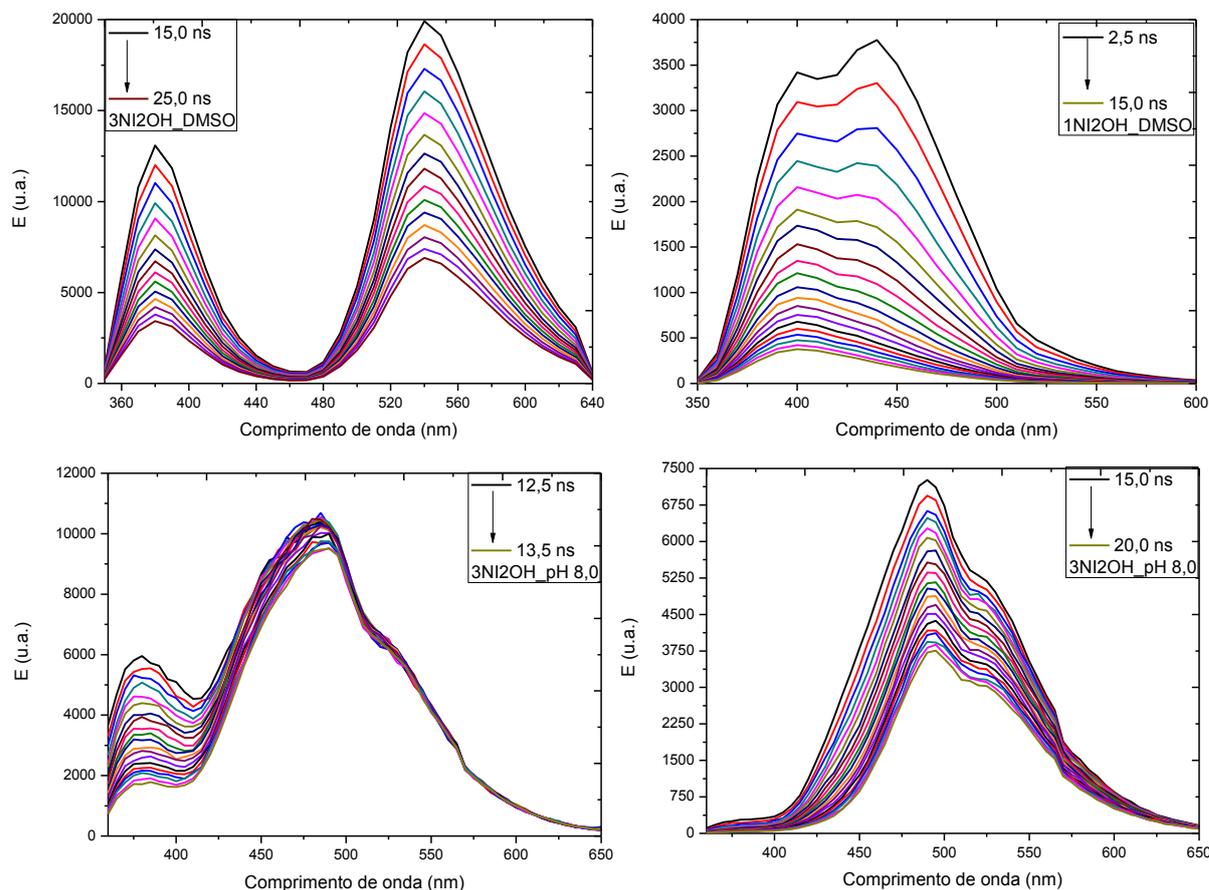
#### 4.2.4 Espectros Resolvidos no Tempo – TRES e DAS:

Quando se analisa o conjunto de resultados apresentados nas seções anteriores, falta averiguar se todos os naftóis da série apresentada realmente realizam ES IPT. Isto pois, nem sempre o espectro de emissão do estado estacionário apresenta duas bandas bem definidas como descrito anteriormente (as bandas dos compostos nas formas enol e ceto). Somando esta informação à obtida com os valores de  $pK_a^*$ , não há como concluir se a transferência ocorre de modo intra ou intermolecular (ESPT).

Um primeiro passo para solução deste problema foi a coleta dos espectros de fluorescência resolvidos no tempo (TRES) dos analitos. Os solventes escolhidos foram DMSO e água (soluções tampão com os naftóis neutros – pH 6,4 e 8,0).

O DMSO foi escolhido porque os espectros de emissão vão desde uma situação em que apresentam as duas bandas bem definidas e com máximos distantes (3NI2OH), passando por um caso em que se identificam dois máximos, porém com bandas parcialmente sobrepostas (1NI2OH), até a situação em que as bandas estão completamente sobrepostas (2NI1OH).

A água se torna interessante por originar espectros com uma única banda para duas das moléculas (1NI2OH e 2NI1OH), além do fato de ser o solvente ideal para o uso em aplicações bioquímicas – lembrando a importância destas reações em biologia conforme exposto na introdução do trabalho. Os espectros resolvidos no tempo para os casos em que foram observadas duas bandas encontram-se a seguir:



**Figura 32:** Espectros de emissão resolvidos no tempo dos naftóis em água e DMSO.

Destes espectros, percebe-se a evolução temporal das bandas das espécies cetona e enol, estas possuem seus máximos logo no início dos decaimentos, indicando que a conversão máxima entre elas (ESIPT) ocorre logo na chegada do primeiro pulso de luz do LED. O 3NI2OH em DMSO é o exemplo mais claro disso. Deve-se observar também que foram escolhidos os espectros a partir de 15,0 ns porque é neste espectro que não se observa mais interferência do pulso, sendo que para tempos mais curtos foi visto o mesmo padrão de decaimento das bandas.

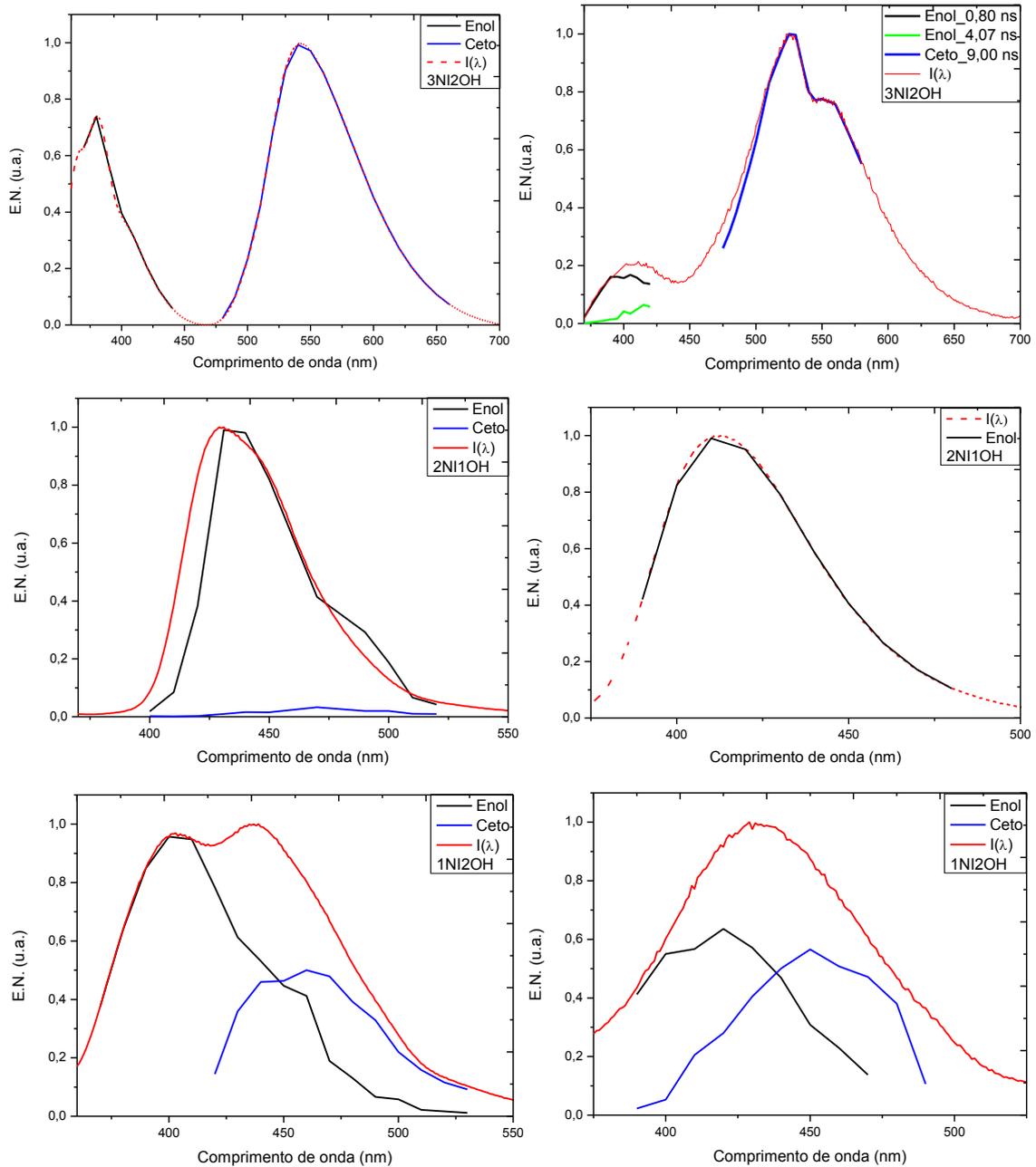
Para o 1NI2OH, em DMSO percebe-se que a banda da espécie cetona decai a uma taxa maior do que a espécie enólica. A explicação para estes dados pode também estar relacionada ao fato de o anel de imidazol estar fora do plano. O

sistema não se comporta como esperado e evidenciado nos espectros do 3NI2OH em pH 8,0 (espectro com cortes de 12,5 ns à 13,5 ns)[48].

Isto posto, foi realizada a reconstrução das bandas a partir da associação de decaimentos de fluorescência obtidos ao longo dos espectros no estado estacionário (DAS – Decay Associated Spectra) em todos os casos. Estes resultados são apresentados a seguir, no Anexo V estão todos os dados dos decaimentos obtidos.

**Tabela 5:** Parâmetros dos decaimentos obtidos nos DAS (máximos das bandas reconstruídas).  $A_i$  e  $\Delta A_i$  são o fator pré-exponencial e seu erro,  $\tau_i$  e  $\Delta\tau$  as constantes dos decaimentos e seu erro, e  $\chi^2$  o erro associado ao decaimento.

	1NI2OH			2NI1OH			3NI2OH		
	$\tau_i$ (ns)	$\Delta\tau_i$ (ns)	$\chi^2$	$\tau_i$ (ns)	$\Delta\tau_i$ (ns)	$\chi^2$	$\tau_i$ (ns)	$\Delta\tau_i$ (ns)	$\chi^2$
<b>DMSO</b>	5,30 (405 nm)	0,001	1,275	1,15;5,56 (431 nm)	0,001;0,002	1,245	6,87 (381 nm)	0,0001	1,257
	2,74;5,30 (460 nm)	0,003; 0,004	1,172	1,16;4,95 (468 nm)	0,002;0,003	1,348	8,73 (543 nm)	0,0001	0,988
<b>Água (pH 8,0 // 6,4)</b>	1,17;4,11 (420 nm)	0,006; 0,003	1,314	1,28 (413 nm)	0,0007	1,272	0,80;4,07 (400 nm)	0,01;0,0 04	1,130
	1,61;3,78 (450 nm)	0,017; 0,002	1,244				9,02 (525 nm)	0,002	1,096



**Figura 33:** DASs (em DMSO à esquerda, e em água à direita).  $I(\lambda)$  refere-se ao espectro de emissão no estado estacionário.

Com relação ao 3NI2OH, se observa o que já era esperado: dois padrões de decaimentos ao longo de cada uma das bandas, tanto no espectro em DMSO quanto em água.

Este é o caso mais simples, evidenciando duas espécies com tempos de vida distintos, confirmando ESIPT. Em água ainda aparecem dois tempos de vida para a espécie enólica ( $\tau_1 \approx 0,80$  ns e  $\tau_2 \approx 4,07$  ns), estes tempos podem ser atribuídos às

formas  $S_1-N_{anti}$  e  $S_1-N_{syn}$ , novamente utilizando a equação de Stokes-Einsten para justificar o equilíbrio conformacional (Anexo IV).

Com isso, o tempo de 4,07 ns seria o da espécie  $S_1-N_{syn}$ , pois como é a que participa diretamente da reação de transferência de próton, representa uma fração menor na banda de emissão do enol e tem um tempo de vida mais longo pois a espécie  $S_1-N_{anti}$  provavelmente é convertida para  $S_1-N_{syn}$  a uma taxa mais rápida.

Ainda com relação ao 3NI2OH, na região entre as duas bandas nota-se um aumento progressivo do valor do tempo de vida da espécie caracterizada como a  $S_1-N_{anti}$ . Nesta região esperava-se decaimentos triexponenciais e maiores dificuldades de se obter resultados confiáveis, uma vez que se trata de uma região de intersecção das espécies e a emissão não é tão intensa. Uma suposição inicial seria a contribuição conjunta, portanto, das espécies syn e anti.

Para o 1NI2OH, o espectro no estado estacionário em DMSO apresenta dois máximos bem distantes, os quais foram assinalados pelos DASs como pertencentes às duas espécies porque, em toda sua extensão, só foram encontrados dois padrões de decaimentos, um monoexponencial ( $\tau_1 \approx 5,30$  ns) e um biexponencial ( $\tau_1 \approx 5,30$  ns e  $\tau_2 \approx 2,74$  ns). O primeiro padrão é o do enol e o segundo mostra também a contribuição da forma ceto. A diferença aqui é que o esperado seria um tempo de vida maior para a espécie na forma ceto, porém como já se nota diferença na taxa que as bandas decaem (Figura 32), a forma ceto não é tão estável. Isto pode ser explicado pelo fato de o anel de imidazol estar fora do plano, o que tensiona a ligação dupla formada de modo que o solvente não favorece a estabilidade deste estado.

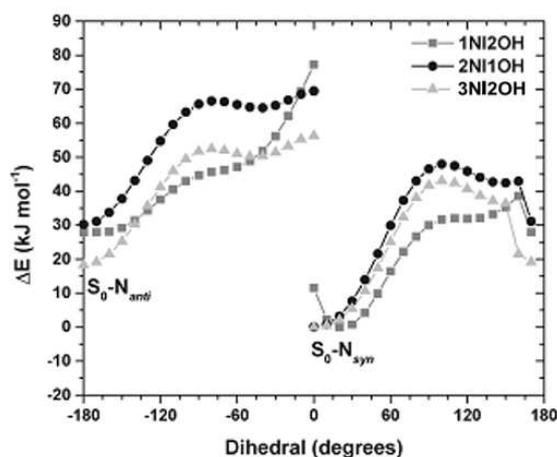
Em água, o 1NI2OH também teve seu espectro reconstruído apesar de apresentar somente uma banda no estado estacionário. Os decaimentos mantêm o padrão biexponencial ao longo de toda banda, verificando que a transferência de próton ocorre de modo intramolecular. Neste caso o solvente auxilia na estabilização da espécie ceto, favorecendo sua formação (seu tempo de vida é aproximadamente o dobro da forma enólica).

Os DASs obtidos para o 2NI1OH demonstraram à princípio que esta é a molécula menos reativa frente ao processo intramolecular. Em DMSO, o ajuste dos decaimentos tem formato biexponencial para o sistema. Porém a amplitude da forma ceto (ordem de grandeza dos fatores pré-exponenciais) mostra que este não é um processo favorável, apesar de ocorrer já que o SS da espécie encontrada fica acima

de  $6000\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 7000\text{ cm}^{-1}$ ). Em água a ESIPT não tem como ser confirmada, uma vez que o espectro inteiro apresenta decaimento monoexponencial.

Uma explicação para o 2NI1OH em DMSO seria o fato de a curva de energia potencial da reação ser de tal forma que a reação inversa do equilíbrio tautomérico no estado excitado é privilegiada, ou seja, a constante de taxa da reação inversa é maior que a da reação direta. Isto justifica a ocorrência de ESIPT para esta molécula mesmo com a banda da forma ceto no DAS sendo de baixa intensidade, dada a resolução temporal do experimento.

Finalmente, é possível relacionar os dados de fluorescência resolvida no tempo com os cálculos teóricos para barreira energética de rotação do grupo imidazol na Referência [48]. Destes cálculos, percebe-se que o 2NI1OH tem a energia mais alta para sua rotação, mostrando que a forma “syn” é a mais abundante. Uma clara evidência da importância da LH intramolecular, que reforça os resultados dos tempos de vida atribuídos às conformações “anti” e “syn”.



**Figura 34:** Curvas de energia potencial para rotação da ligação interanular do grupo imidazol nos naftóis. Adaptado de [48] com a permissão da *PCCP Owner Societies*.

## 5. Conclusões e Perspectivas

Foi realizada a caracterização da série de naftóis frente à reação de transferência de próton no estado excitado por espectroscopias eletrônicas no estado estacionário e de emissão resolvida no tempo. Os espectros de emissão no estado estacionário permitiram a verificação inicial deste fenômeno ao apresentarem duas bandas em diversos solventes. Os experimentos de Solvatocromismo indicaram a reatividade dos naftóis ao apresentarem a variação do momento de dipolo das moléculas. Com a 3NI2OH possuindo o maior valor, seguido da 1NI2OH e da 2NI1OH.

A técnica de fluorescência resolvida no tempo permitiu a dedução lógica do mecanismo da ESIPT/ESPT para estes sistemas, principalmente nos casos não usuais que apresentam um baixo desvio de Stokes, em especial para os espectros de emissão do 2NI1OH que possuem uma única banda mesmo com a variação de polaridade do solvente. Os ajustes dos decaimentos para criação dos DASs mostraram isso.

Com a determinação dos valores de  $pK_a^*$ , pode-se comprovar que a ESIPT se dá a partir do balanço de dois fatores principais: a força da Ligação de Hidrogênio Intramolecular e a polaridade do meio em que a reação ocorre. O 2NI1OH indica possuir a LH mais forte, porém não se mostrou tão reativa apesar de não possuir o menor valor de constante ácida no estado excitado.

Somando todos os experimentos, conclui-se que a ordem de reatividade é: 3NI2OH, 1NI2OH, 2NI1OH. Apesar do 1NI2OH apresentar o anel de imidazol fora do plano, este seria mais reativo que o 2NI1OH. Conforme visto nos espectros de absorção no estado estacionário, a substituição do imidazol no carbono  $\alpha$  e da hidroxila no carbono  $\beta$  do anel de naftaleno sofre maiores mudanças espectrais.

Como perspectivas futuras, para auxiliar na confirmação da série de reatividade, sugere-se a coleta de decaimentos de fluorescência com a variação da temperatura. Desta forma, caso haja variação das intensidades das bandas obtidas nos DASs pode-se afirmar que há mudança no equilíbrio químico gerado no estado excitado.

## 6. Referências

- [1] W. Latimer and W. Rodebush, "Polarity And Ionization from the Standpoint of the Lewis Theory of Valence," *Am. Chem. Soc.*, vol. 453, no. 1899, 1920.
- [2] S. Vinogradov and R. Linnell, *Hydrogen Bonding*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1971.
- [3] P. Gilli and G. Gilli, "Hydrogen bond models and theories: The dual hydrogen bond model and its consequences," *J. Mol. Struct.*, vol. 972, no. 1–3, pp. 2–10, 2010.
- [4] P. Atkins and L. Jones, *Chemical Principles, The Quest for Insight*, 3<sup>a</sup> ed. New York, 2004.
- [5] T. Steiner, "The hydrogen bond in the solid state.," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 1, pp. 49–76, 2002.
- [6] C. S. Cucinotta, A. Ruini, A. Catellani, and A. Stirling, "Ab initio molecular dynamics study of the keto-enol tautomerism of acetone in solution," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 6, pp. 1229–1234, 2006.
- [7] G. Kieseritzky, G. Morra, and E. W. Knapp, "Stability and fluctuations of amide hydrogen bonds in a bacterial cytochrome c: A molecular dynamics study," *J. Biol. Inorg. Chem.*, vol. 11, no. 1, pp. 26–40, 2006.
- [8] H. Michel, O. Epp, and J. Deisenhofer, "Pigment-protein interactions in the photosynthetic reaction centre from *Rhodospseudomonas viridis*," *EMBO J.*, vol. 5, no. 10, pp. 2445–2451, 1986.
- [9] S. Distribution and S. Distribution, "Spin-Density Distribution, Conformation, and Hydrogen Bonding of the Redox-Active Tyrosine," *Society*, no. 2, pp. 10325–10335, 1995.
- [10] P. Suwannakham, S. Chaiwongwattana, and K. Sagarik, "Proton dissociation and transfer in hydrated phosphoric acid clusters," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 115, no. 8, pp. 486–501, 2015.
- [11] F. Ito, "Infrared spectra of formic acid clusters in noble gas matrices," *J. Mol. Struct.*, vol. 1091, pp. 203–209, 2015.
- [12] B. Auer, R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, "Hydrogen bonding and Raman, IR, and 2D-IR spectroscopy of dilute HOD in liquid D<sub>2</sub>O.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 104, no. 36, pp. 14215–14220, 2007.

- [13] M. Freindorf, E. Kraka, and D. Cremer, "A comprehensive analysis of hydrogen bond interactions based on local vibrational modes," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 112, no. 19, pp. 3174–3187, 2012.
- [14] Hynes J.T.; Klinman J.P.; Limbach H.H.; and S. R.L., *Hydrogen-Transfer Reactions*, 1<sup>a</sup> ed. Wiley-VCH, 2006.
- [15] S. Hammes-Schiffer and A. a. Stuchebrukhov, "Theory of coupled electron and proton transfer reactions," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 12, pp. 6939–6960, 2010.
- [16] I. Belevich, M. I. Verkhovsky, and M. Wikström, "Proton-coupled electron transfer drives the proton pump of cytochrome c oxidase.," *Nature*, vol. 440, no. 7085, pp. 829–832, 2006.
- [17] T. Chakraborty, "Charge Migration in DNA: Perspectives from Physics, Chemistry, and Biology." Springer Berlin Heidelberg, New York, 2007.
- [18] K. C. Toh, E. a Stojkovic, I. H. M. van Stokkum, K. Moffat, and J. T. M. Kennis, "Proton-transfer and hydrogen-bond interactions determine fluorescence quantum yield and photochemical efficiency of bacteriophytochrome.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 107, no. 20, pp. 9170–9175, 2010.
- [19] A. Muller, H. Ratajczak, W. Junge, and E. Diemann, *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology*, vol. 78. New York: Elsevier Ltd, 1992.
- [20] M. Eigen, "Proton Transfer, Acid-Base Catalysis, and Enzymatic Hydrolysis. Part I: ELEMENTARY PROCESSES," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 3, no. 1, pp. 1–19, 1964.
- [21] R. F. Grote and J. T. Hynes, "The stable states picture of chemical reactions. II. Rate constants for condensed and gas phase reaction models," *J. Chem. Phys.*, vol. 73, no. 6, p. 2715, 1980.
- [22] D. B. Spry, a. Goun, and M. D. Fayer, "Deprotonation dynamics and stokes shift of pyranine (HPTS)," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 2, pp. 230–237, 2007.
- [23] K. M. Solntsev, D. Huppert, N. Agmon, and L. M. Tolbert, "Photochemistry of ' Super ' Photoacids . 2 . Excited-State Proton Transfer in Methanol / Water Mixtures," pp. 4658–4669, 2000.
- [24] I. Presiado, N. Karton-Lifshin, Y. Erez, R. Gepshtein, D. Shabat, and D. Huppert, "Ultrafast proton transfer of three novel quinone cyanine photoacids," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 27, pp. 7353–7363, 2012.

- [25] P. T. Chou, S. C. Pu, Y. M. Cheng, W. S. Yu, Y. C. Yu, F. T. Hung, and W. P. Hu, "Femtosecond dynamics on excited-state proton/ Charge-transfer reaction in 4'-N,N-diethylamino-3-hydroxyflavone. The role of dipolar vectors in constructing a rational mechanism," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 17, pp. 3777–3787, 2005.
- [26] A. P. Demchenko, K.-C. Tang, and P.-T. Chou, "Excited-state proton coupled charge transfer modulated by molecular structure and media polarization.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 3, pp. 1379–408, 2013.
- [27] T. Mutai, H. Sawatani, T. Shida, H. Shono, and K. Araki, "Tuning of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorescence of imidazo[1,2-a]pyridine in rigid matrices by substitution effect," *J. Org. Chem.*, vol. 78, no. 6, pp. 2482–2489, 2013.
- [28] J. Zhao, S. Ji, Y. Chen, H. Guo, and P. Yang, "Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 25, p. 8803, 2012.
- [29] K. Benelhadj, W. Muzuzu, J. Massue, P. Retailleau, A. Charaf-Eddin, A. D. Laurent, D. Jacquemin, G. Ulrich, and R. Ziessel, "White Emitters by Tuning the Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Fluorescence Emission in 2-(2'-Hydroxybenzofuran)benzoxazole Dyes," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 40, pp. 12843–12857, 2014.
- [30] W. H. Chen, Y. Xing, and Y. Pang, "A highly selective pyrophosphate sensor based on ESIPT turn-on in water," *Org. Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 1362–1365, 2011.
- [31] N. J. Turro, V. Ramamurthy, and J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, vol. 88, no. 4. 2012.
- [32] B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. 2002.
- [33] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3<sup>a</sup> Edição. 2006.
- [34] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*. John Wiley & Sons Ltda, 1970.

- [35] J. a. Davidson, C. a. Cantrell, a. H. McDaniel, R. E. Shetter, S. Madronich, and J. G. Calvert, "Visible-ultraviolet absorption cross sections for NO<sub>2</sub> as a Function of Temperature," *J. Geophys. Res.*, vol. 93, no. D6, p. 7105, 1988.
- [36] D. A. McQuarrie and J. D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach* ,. University Science Books, 1997.
- [37] D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry. 1979," *Fort Worth, Texas*. pp. 205–210, 2009.
- [38] J. R. Platt, "Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons," *J. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 5, p. 484, 1949.
- [39] P. Cong and J. D. Simon, "Introduction to Ultrafast Laser Spectroscopic Techniques Used in the Investigation of Condensed Phase Chemical Reactivity," *Ultrafast Dyn. Chem. Syst.*, pp. 1–36, 1994.
- [40] P. Foggi, L. Bussotti, and F. V. R. Neuwahl, "Photophysical and photochemical applications of femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy," *Int. J. Photoenergy*, vol. 3, no. 2, pp. 103–109, 2001.
- [41] D. De and A. Datta, "Unique Effects of Aerosol OT Lamellar Structures on the Dynamics of Guest Molecules," 2013.
- [42] C. Yang, Y. Liu, L. Li, and F. Zhang, "Studying on the steady-state and time-resolved fluorescence characteristics of melamine," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 75, no. 4, pp. 1329–1332, 2010.
- [43] I. H. M. Van Stokkum, D. S. Larsen, and R. Van Grondelle, "Global and target analysis of time-resolved spectra," *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, vol. 1657, no. 2–3, pp. 82–104, 2004.
- [44] J. R. Lakowicz, "Topics in Fluorescence Spectroscopy, Vol. 1. Techniques," p. 468, 2002.
- [45] X. Liu, J. M. Cole, and K. S. Low, "Solvent effects on the uv-vis absorption and emission of optoelectronic coumarins: A Comparison of three empirical solvatochromic models," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 28, pp. 14731–14741, 2013.
- [46] Y. Ooshika, "Absorption spectra of dyes in solution," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 9, no. 4. pp. 594–602, 1954.

- [47] N. Mataga, Y. Kaifu, and M. Koizumi, "Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 29, no. 4, pp. 465–470, 1956.
- [48] T. C. F. Oliveira, L. F. V. Carmo, B. Murta, L. G. T. a. Duarte, R. a. Nome, W. R. Rocha, and T. a. S. Brandão, "Effective targeting of proton transfer at ground and excited states of ortho-(2'-imidazolyl)naphthol constitutional isomers," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 4, pp. 2404–2415, 2015.
- [49] D. V. O'Connor and D. Phillips, *Time-Correlated Single Photon Counting*. Academic Press, 1984.
- [50] D. R. Lide and G. Baysinger, "TeamLRN CRC Handbook of Chemistry and Physics," 2004.
- [51] G. R. Fleming, "Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy." 1986.
- [52] M. a Paul and F. a Long, "H<sub>0</sub> and Related Indicator Acidity Function.," *ASTM Spec. Tech. Publ.*, vol. 190, pp. 80, discussion 100–1, 1956.

## 7. Anexos

### 7.1 Anexo I – Escala $H_0$

A escala  $H_0$  foi desenvolvida originalmente por Hammett e Deyrup, partindo do equilíbrio de protonação de anilinas, como a p-nitro-anilina, representadas na Figura 32 de um modo genérico por B, e é definida pela equação (30).



**Figura 35:** Equilíbrio de protonação da base B.

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{C_{BH^+}}{C_B} \quad (30)$$

Pela equação,  $K_{BH^+}$  é a constante de ionização do ácido conjugado, e  $\frac{C_{BH^+}}{C_B}$  a razão entre as concentrações das espécies envolvidas. Esta é uma escala que permite valores negativos para a análise da acidez de um meio, sendo útil, portanto, para soluções concentradas de ácidos fortes[52].

## 7.2 Anexo II – Residuais dos ajustes não-lineares

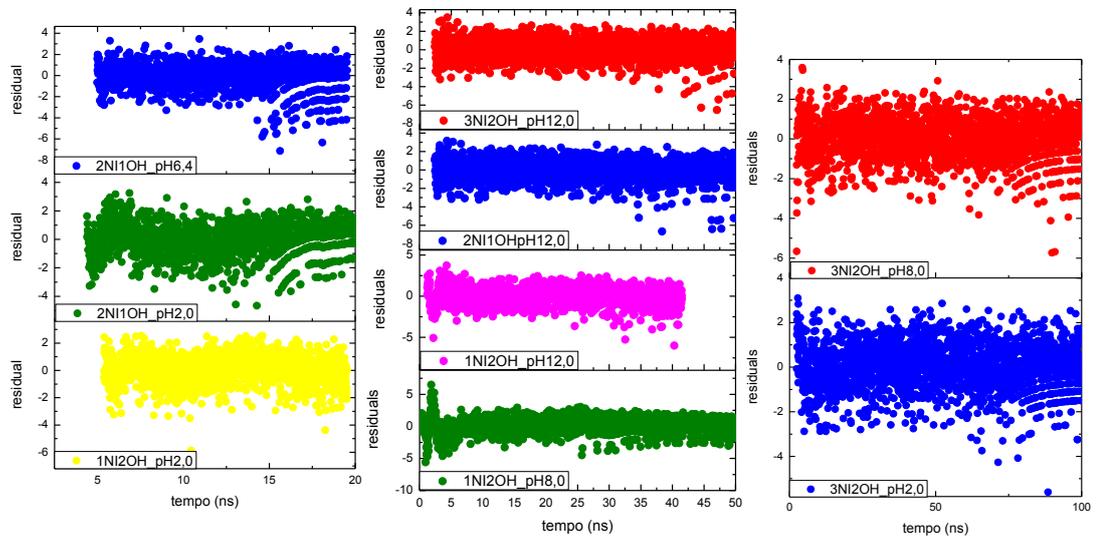


Figura 36: Residuais dos plots da Figura 16.

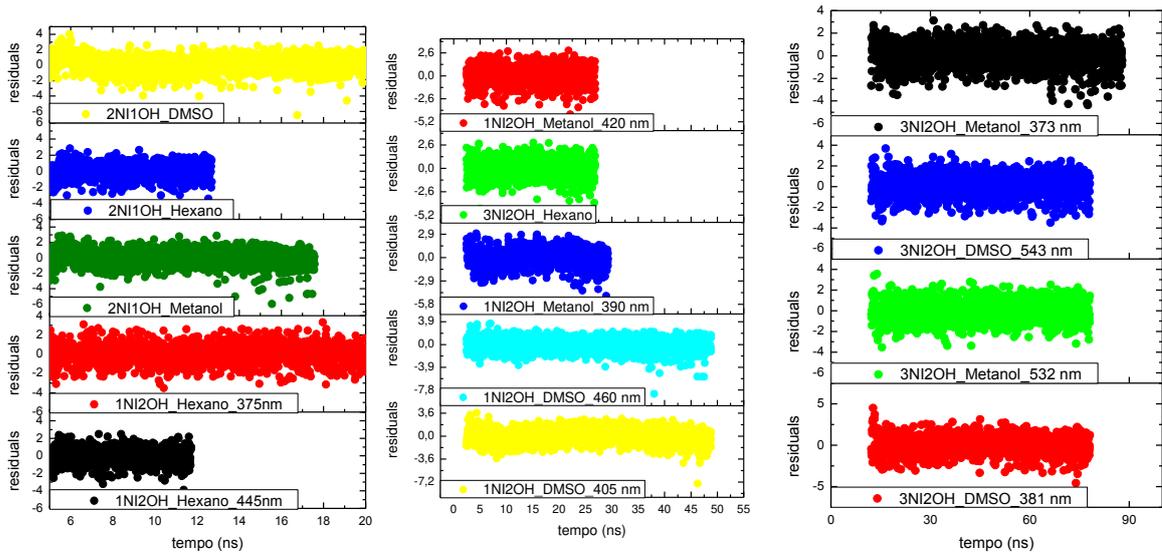


Figura 37: Residuais dos plots da Figura 18.

### 7.3 Anexo III – Constantes de decaimentos dos naftóis em diferentes soluções ácidas.

**Tabela 6:** Parâmetros de decaimentos dos naftóis em diferentes soluções ácidas.  $A_i$  e  $\Delta A_i$  são o fator pré-exponencial e seu erro,  $\tau_i$  e  $\Delta \tau$  as constantes dos decaimentos e seu erro, e  $\chi^2$  o erro associado ao decaimento.

He/pH	1N12OH			[HCl] (mol.L <sup>-1</sup> )			2N11OH			[HCl] (mol.L <sup>-1</sup> )			3N12OH		
	$\tau$ (ns)	$\Delta \tau$ (ns)	$\chi^2$	He/pH	$\tau$ (ns)	$\Delta \tau$ (ns)	$\chi^2$	He/pH	$\tau$ (ns)	$\Delta \tau$ (ns)	$\chi^2$	He/pH	$\tau$ (ns)	$\Delta \tau$ (ns)	$\chi^2$
0,01	0,56;4,10	0,023;0,009	1,092	2,00	1,26	0,0006	1,222	0,01	2,00	8,98	0,0001	2,00	8,98	0,0001	1,135
0,27	1,03;3,20	0,023;0,007	1,106	0,33	1,32	0,0007	1,231	0,16	0,80	9,00	0,0001	0,80	9,00	0,0001	1,085
0,64	0,9;2,9	0,061;0,011	1,060	0,64	1,38	0,0006	1,336	0,46	0,34	9,08	0,0001	0,34	9,08	0,0001	1,243
0,80	1,05;3,21	0,039;0,003	1,255	0,8	1,43	0,0005	1,331	0,80	0,09	9,15	0,0001	0,09	9,15	0,0001	1,147
1,34	0,76;2,68	0,089;0,010	1,157	1,34	1,57	0,0008	1,223	1,34	-0,42	9,13	0,0001	-0,42	9,13	0,0001	1,056
2,01	0,84;2,89	0,076;0,007	1,141	2,01	1,80	0,0006	1,152	2,01	-0,68	9,03	0,0001	-0,68	9,03	0,0001	1,071
2,67	0,60;2,79	0,037;0,003	1,148	2,67	2,06	0,0005	1,082	2,67	-0,91	8,79	0,0001	-0,91	8,79	0,0001	1,039
3,20	0,55;2,58	0,067;0,006	1,223	3,20	2,24	0,0004	1,156	3,20	-1,11	8,5	0,0001	-1,11	8,5	0,0001	1,149
4,00	0,50;2,47	0,053;0,004	1,110	4,00	2,46	0,0004	1,098	4,00	-1,42	8,05	0,0001	-1,42	8,05	0,0001	1,086
5,34	0,55;2,5	0,053;0,006	1,290	4,45	2,54	0,0004	1,228	4,45	-1,60	7,8	0,0001	-1,60	7,8	0,0001	1,098
5,82	0,48;2,26	0,062;0,006	1,207	5,34	2,70	0,0003	1,188	5,34	-1,95	7,3	0,0001	-1,95	7,3	0,0001	1,122
6,40	0,58;2,41	0,058;0,010	1,242	5,82	2,75	0,0003	1,112	5,82	-2,17	7,05	0,0001	-2,17	7,05	0,0001	1,214
8,00	0,54;3,13	0,029;0,004	1,199	6,40	2,81	0,0003	1,155	6,40	-2,49	6,8	0,0001	-2,49	6,8	0,0001	1,240
				7,11	2,84	0,0003	1,214	7,11	-2,98	6,48	0,0001	-2,98	6,48	0,0001	1,124
				8,00	2,87	0,0003	1,178	8,00	-3,78	6,15	0,0001	-3,78	6,15	0,0001	1,054

## 7.4 Anexo IV – Estimativa da constante temporal de difusão rotacional do imidazol

Considerando a molécula em uma cavidade esférica, seguindo a teoria de Onsager, seu volume é de aproximadamente  $2,53 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$  (densidade  $\rho = 1,03 \text{ g.cm}^{-3}$  e massa molar  $M=68,07 \text{ g.mol}^{-1}$ )[50]. Aplicando este valor na equação de Stokes-Einsten, tem-se:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi R \eta} \quad (31)$$

$$D \cdot R = \frac{V}{\tau} = \frac{k_b T}{6\pi \eta} \quad (32)$$

Na equação, D se refere à difusão rotacional da molécula, R ao seu raio, V ao volume,  $\tau$  ao tempo da rotação.  $k_b$  é a constante de Boltzman e  $\eta$  a viscosidade do meio[51].

Supondo  $T=293 \text{ K}$ , sendo  $\eta=8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.s}$  (viscosidade da água), tem-se  $\tau=0,11 \text{ ns}$ . E para  $\eta= 2,94 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.s}$  (viscosidade do hexano), tem-se  $\tau=0,04 \text{ ns}$ [50].

## 7.5 Anexo V - Constantes de decaimentos dos naftóis utilizadas na construção dos DASs.

**Tabela 7:** DAS 3NI2OH em DMSO.

$\lambda$ (nm)	$\chi^2$	A	$\Delta A$	$\tau$ (ns)	$\Delta\tau$ (ns)	$I(\lambda, \tau)$
370	1,274	0,0610	0,0006	6,8270	0,0002	0,6276
380	1,186	0,0620	0,0008	6,8500	0,0001	0,7383
390	1,126	0,0606	0,0005	6,8210	0,0001	0,5647
400	1,243	0,0608	0,0005	6,7840	0,0002	0,3961
410	1,341	0,0638	0,0013	6,7560	0,0002	0,3092
420	1,551	0,0677	0,0012	6,6820	0,0002	0,2068
430	1,921	0,0640	0,0003	6,5820	0,0002	0,1209
480	1,793	0,0685	0,0014	8,0960	0,0001	0,0227
490	1,155	0,0590	0,0003	8,5500	0,0001	0,0997
500	1,043	0,0582	0,0002	8,6670	0,0001	0,2322
510	1,095	0,5790	0,0001	8,6950	0,0001	0,4205
520	1,068	0,0573	0,0001	8,7050	0,0001	0,6823
530	1,135	0,0580	0,0001	8,690	0,0001	0,9031
540	0,966	0,0581	0,0001	8,6990	0,0001	0,9924
550	1,031	0,0582	0,0001	8,6910	0,0000	0,9715
560	1,141	0,0578	0,0001	8,6990	0,0001	0,8951
570	1,067	0,0571	0,0001	8,6930	0,0001	0,7909
580	1,081	0,0579	0,0001	8,6930	0,0001	0,6777
590	1,099	0,0575	0,0001	8,6870	0,0001	0,5628
600	1,037	0,0576	0,0001	8,6880	0,0001	0,4516
610	1,104	0,0574	0,0001	8,6920	0,0001	0,3572
620	1,124	0,0577	0,0001	8,6820	0,0001	0,2739
630	1,082	0,0573	0,0001	8,6830	0,0001	0,2067
640	1,117	0,0580	0,0002	8,7690	0,0001	0,1518
650	1,085	0,0580	0,0002	8,7390	0,0001	0,1081
660	1,231	0,0626	0,0022	8,6810	0,0001	0,0735

**Tabela 8:** DAS 3Ni2OH em água.

$\lambda$ (nm)	$\chi^2$	$A_1$	$\Delta A_1$	$A_2$	$\Delta A_2$	$\tau_1$ (ns)	$\Delta \tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\Delta \tau_2$ (ns)	$I_1(\lambda, \tau)$	$I_2(\lambda, \tau)$
370	1,101	0,0653	0,0005	0,00060	0,00004	0,779	0,004	4,281	0,011	0,0205	0,0010
375	1,004	0,0625	0,0007	0,00060	0,00003	0,779	0,005	4,861	0,012	0,0584	0,0035
380	1,080	0,0634	0,0007	0,00070	0,00004	0,779	0,006	4,653	0,011	0,0948	0,0063
385	1,118	0,0637	0,0005	0,00080	0,00004	0,779	0,005	4,636	0,010	0,1278	0,0096
390	1,133	0,0617	0,0005	0,00090	0,00003	0,775	0,005	4,686	0,006	0,1607	0,0142
395	1,088	0,0626	0,0008	0,00110	0,00004	0,791	0,005	4,471	0,005	0,1616	0,0161
400	1,130	0,0322	0,0008	0,00170	0,00005	0,802	0,006	4,066	0,004	0,1570	0,0420
405	1,190	0,0620	0,0010	0,00300	0,00008	0,830	0,007	3,520	0,004	0,1677	0,0344
410	1,480	0,0606	0,0015	0,00500	0,00010	0,910	0,007	3,419	0,003	0,1582	0,0490
415	1,609	0,0519	0,0011	0,00770	0,00020	1,057	0,008	3,267	0,003	0,1403	0,0643
420	1,612	0,0483	0,0015	0,00830	0,00030	1,413	0,006	3,485	0,003	0,1363	0,0578
475	1,120	0,0373	0,0002	0,02930	0,00090	2,383	0,002	9,147	0,000	0,0862	0,2598
480	1,053	0,0301	0,0003	0,03310	0,00080	2,337	0,004	9,105	0,000	0,0736	0,3152
485	1,011	0,0242	0,0002	0,03700	0,00090	2,451	0,002	9,111	0,000	0,0673	0,3825
495	1,050	0,0167	0,0002	0,04380	0,00050	2,682	0,007	9,121	0,000	0,0606	0,5407
500	1,092	0,0132	0,0003	0,04600	0,00050	2,756	0,006	9,131	0,000	0,0544	0,6280
510	1,449			0,05800	0,00020			8,846	0,000		0,8326
520	1,122			0,05960	0,00010			8,973	0,000		0,9504
525	1,096			0,05650	0,00007			9,023	0,000		0,9994
530	1,099			0,05730	0,00008			9,060	0,000		0,9971
535	1,094			0,05720	0,00010			9,104	0,000		0,8956
540	1,105			0,05670	0,00160			9,118	0,000		0,8000
545	1,080			0,05660	0,00070			9,157	0,000		0,7703
550	1,125			0,05660	0,00020			9,016	0,000		0,7754
560	1,130			0,05730	0,00110			9,022	0,000		0,7579
570	1,199			0,05690	0,00210			9,032	0,000		0,6586
580	1,216			0,05730	0,00070			9,022	0,000		0,5514

**Tabela 9: DAS 2NI1OH em DMSO.**

$\lambda$ (nm)	$\chi^2$	$A_1$	$\Delta A_1$	$A_2$	$\Delta A_2$	$\tau_1$ (ns)	$\Delta\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\Delta\tau_2$ (ns)	$I_1(\lambda,\tau)$	$I_2(\lambda,\tau)$
400	1,212	0,02120	0,00007	0,00040	0,00002	1,198	0,002	5,563	0,008	0,0189	0,0016
410	1,571	0,02140	0,00002	0,00008	0,00004	1,158	0,001	4,422	0,000	0,0852	0,0011
420	1,309	0,02190	0,00020	0,00003	0,00001	1,148	0,001	6,431	0,002	0,3825	0,0028
431	1,280	0,02100	0,00002	0,00004	0,00004	1,151	0,001	5,561	0,002	0,9904	0,0095
440	1,830	0,02140	0,00002	0,00009	0,00000	1,151	0,001	4,264	0,001	0,9807	0,0159
450	1,155	0,02170	0,00020	0,00007	0,00001	1,146	0,001	6,947	0,002	0,8198	0,0153
460	1,273	0,02170	0,00004	0,00006	0,00008	1,161	0,001	6,770	0,002	0,6228	0,0102
470	1,348	0,02170	0,00004	0,00040	0,00009	1,158	0,002	4,947	0,003	0,4140	0,0326
480	1,325	0,02120	0,00002	0,00020	0,00000	1,154	0,001	5,548	0,0002	0,2990	0,0136
490	6,687	0,02060	0,00003	0,00040	0,00001	1,156	0,001	4,040	0,000	0,2927	0,0198
500	1,081	0,01990	0,00010	0,00040	0,00003	1,136	0,003	6,039	0,006	0,1882	0,0201
510	1,127	0,02000	0,00004	0,00060	0,00001	1,140	0,002	5,960	0,0002	0,0666	0,0104
520	1,326	0,01990	0,00003	0,00110	0,00002	1,140	0,001	4,705	0,001	0,0427	0,0097

**Tabela 10: DAS 2NI1OH em água.**

$\lambda$ (nm)	$\chi^2$	$A$	$\Delta A$	$\tau$ (ns)	$\Delta\tau$ (ns)	$I(\lambda,\tau)$
390	1,666	0,0206	0,0001	1,310	0,001	0,4202
400	1,358	0,0209	0,0001	1,277	0,001	0,8239
410	1,278	0,0207	0,0001	1,272	0,001	0,9908
420	1,315	0,0209	0,0000	1,267	0,001	0,9511
430	1,295	0,0210	0,0001	1,270	0,001	0,7931
440	1,294	0,0206	0,0000	1,272	0,001	0,5871
450	1,322	0,0208	0,0001	1,270	0,001	0,4051
460	1,262	0,0208	0,0000	1,269	0,001	0,2668
470	1,263	0,0207	0,0001	1,271	0,001	0,1712
480	1,277	0,0208	0,0001	1,276	0,001	0,1050

Tabela 11: DAS 1NI2OH em DMSO.

$\lambda$ (nm)	$\chi^2$	$A_1$	$\Delta A_1$	$A_2$	$\Delta A_2$	$\tau_1$ (ns)	$\Delta\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\Delta\tau_2$ (ns)	$I_1(\lambda,\tau)$	$I_2(\lambda,\tau)$
370	1,231			0,0377	0,0001			5,299	0,000		0,3747
380	1,188			0,0410	0,0019			5,315	0,000		0,6369
390	1,102			0,0391	0,0002			5,318	0,000		0,8490
400	1,275			0,0389	0,0002			5,305	0,000		0,9571
410	1,227			0,0384	0,0001			5,248	0,000		0,9482
420	1,155	0,0105	0,0009	0,0305	0,0010	2,871	0,018	5,388	0,001	0,1438	0,7842
430	1,083	0,0213	0,0010	0,0205	0,0012	3,084	0,008	5,460	0,002	0,3594	0,6125
440	1,148	0,0266	0,0009	0,0171	0,0009	2,951	0,006	5,314	0,002	0,4593	0,5317
450	1,123	0,0270	0,0016	0,0148	0,0009	2,900	0,006	5,093	0,003	0,4637	0,4463
460	1,195	0,0321	0,0008	0,0083	0,0008	3,130	0,003	5,478	0,004	0,5529	0,2502
470	1,124	0,0361	0,0018	0,0081	0,0009	3,010	0,004	5,301	0,004	0,4786	0,1891
480	1,256	0,0344	0,0003	0,0066	0,0003	3,052	0,001	5,301	0,001	0,3916	0,1305
490	1,201	0,0381	0,0005	0,0042	0,0007	3,125	0,003	5,702	0,006	0,3290	0,0661
500	1,177	0,0384	0,0007	0,0059	0,0008	3,046	0,003	5,230	0,006	0,2199	0,0580
510	1,239	0,0407	0,0005	0,003	0,0005	3,137	0,002	5,927	0,007	0,1581	0,0220
520	1,041	0,0406	0,0017	0,0031	0,0004	3,103	0,002	5,849	0,005	0,1158	0,0166
530	1,108	0,0404	0,0003	0,0026	0,0002	3,132	0,001	6,033	0,004	0,0922	0,0114

Tabela 12: DAS 1NI2OH em água.

$\lambda$ (nm)	$\chi^2$	$A_1$	$\Delta A_1$	$A_2$	$\Delta A_2$	$\tau_1$ (ns)	$\Delta\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\Delta\tau_2$ (ns)	$I_1(\lambda,\tau)$	$I_2(\lambda,\tau)$
390	1,249	0,0471	0,0002	0,0008	0,0001	1,726	0,002	5,516	0,008	0,4122	0,0223
400	1,288	0,0430	0,0008	0,0014	0,0001	1,753	0,002	5,159	0,003	0,5500	0,0527
410	1,262	0,0433	0,0003	0,0066	0,0003	1,542	0,004	3,661	0,004	0,5673	0,2053
420	1,314	0,0314	0,0004	0,0058	0,0003	1,724	0,006	4,108	0,003	0,6361	0,2800
430	1,291	0,0256	0,0002	0,0079	0,0003	1,746	0,008	4,006	0,003	0,5716	0,4047
440	1,381	0,0211	0,0003	0,0100	0,0003	1,747	0,010	3,940	0,002	0,4682	0,5005
450	1,244	0,0165	0,0003	0,0129	0,0003	1,612	0,017	3,784	0,002	0,3083	0,5659
460	1,265	0,0165	0,0017	0,0147	0,0007	1,525	0,021	3,793	0,002	0,2291	0,5076
470	1,133	0,0118	0,0004	0,0156	0,0003	1,438	0,027	3,729	0,001	0,1375	0,4715
480	1,307	0,0109	0,0006	0,0164	0,0002	1,300	0,003	3,710	0,001	0,0885	0,3802
490	1,337	0,0139	0,0020	0,0018	0,0007	1,187	0,040	3,723	0,001	0,2596	0,1060
500	1,263	0,0157	0,0029	0,0186	0,0004	0,997	0,048	3,701	0,001	0,0458	0,2016
510	1,285	0,0214	0,0055	0,0193	0,0010	0,900	0,065	3,720	0,001	0,0351	0,1308
520	1,235	0,0196	0,0050	0,0176	0,0003	0,705	0,125	3,680	0,001	0,0223	0,1046
530	1,179	0,0139	0,0019	0,0160	0,0002	0,747	0,067	3,729	0,001	0,0148	0,0851
540	1,097	0,0129	0,0048	0,0155	0,0012	0,793	0,094	3,728	0,001	0,0110	0,0624
550	1,101	0,0061	0,0034	0,0137	0,0143	1,169	0,029	3,790	0,001	0,0068	0,0499