

## FOTOFÍSICA DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Jose Otavio Rosa<sup>1</sup> (IC), Roberto S. Nobuyasu Júnior (PQ)<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá.

**Palavras-chave:** Fotofísica. Fluorescência. Materiais orgânicos.

### Introdução

A absorção de luz é uma interação entre radiação e matéria que se mostra em muitos materiais. Por ser um fenômeno que ocorre de modo específico para cada comprimento de onda e também para a constituição do material, faz-se possível caracterizar materiais por meio da obtenção de dados referentes à absorção de luz<sup>[1]</sup>.

Neste trabalho será apresentado as condições para uma molécula absorver luz, sabendo que tanto a forma como a constituição da molécula influenciam no processo, várias moléculas com estrutura molecular parecida foram analisadas experimentalmente. Serão apresentados os métodos utilizados no processo, e uma discussão dos dados obtidos.

Os materiais a serem analisados são onze moléculas orgânicas denominadas série MSJP, são compostas por um fenil ligado a uma cadeia maior formada pela combinação de imidazol, pirazolo e pirimidinas na forma "7-aryl-2,7-di-hidro-3H-imidazo[1,2-c]pirazolo [4,3-e]pirimidinas"<sup>[2]</sup>. Estas se diferenciam por alterações de substituintes no fenil. A figura 1 e a tabela 1 esquematizam a estrutura das moléculas:

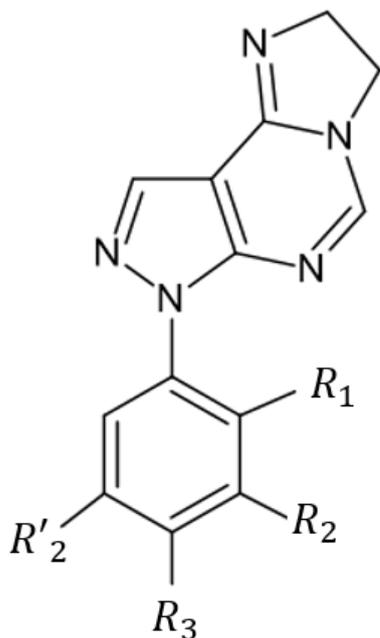


Figura 1: Estrutura das moléculas da série MSJP

Tabela 1: Substituintes da série MSJP

Substância	Substituinte
MSJP02	$R_2 = Cl$
MSJP03	$R_1 = R_3 = Cl$
MSJP04	$R_2 = R'_2 = Cl$
MSJP05	$R_2 = R_3 = Cl$
MSJP07	$R_3 = Cl$
MSJP10	$R_3 = F$
MSJP11	$R_2 = F$
MSJP13	$R_3 = Br$
MSJP14	$R_2 = Br$
MSJP20	$R_3 = OCH_3$
MSJP26	$R_1 = R_2 = Cl$

As posições não mencionadas possuem Hidrogênio.

### Metodologia

Inicialmente foi necessário se fazer uma revisão teórica dos mecanismos de absorção de luz, e como se trataria os dados obtidos experimentalmente.

Já na parte experimental foi necessário se buscar o melhor solvente para se utilizar no preparo das soluções. Como já se sabia de antemão que os materiais se dissolviam em dimetil-sulfóxido (DMSO), se testou em etanol, metanol e diclorometano (DCM). A necessidade de se buscar uma alternativa ao DMSO se dá por conta de esse solvente absorver luz em uma região maior que os demais solventes disponíveis, o que gera uma perda de dados. Para isso, foi colocado três pequenas porções de material em uma placa, sobre as quais se gotejou cada um dos solventes e foi analisado o grau de solubilidade. Com o teste, constatou-se que dentre os três, DCM foi o mais eficiente, contudo, alguns materiais não se dissolveram completamente. Com isso, optou-se em prosseguir utilizando DMSO, pois uma solução mal dissolvida pode gerar distorção nos dados.

Em seguida, iniciou-se o preparo das soluções. Devido à necessidade de se utilizar a Lei de Beer-Lambert<sup>[3]</sup> no tratamento dos dados, as soluções devem ser feitas em baixas concentrações e deve se garantir que esta seja

translúcida. Foi feita uma solução com concentração de 0,13 mg/mL que será chamada de  $S_0$ . Então, no espectrômetro, foi utilizado uma cubeta com 2 ml de solvente, primeiramente foi retirado a “baseline” do solvente e ambiente, de modo que essa baseline será subtraída dos demais dados obtidos. Então, seguiu-se com a obtenção dos dados variando a concentração da seguinte forma:

$$S_1 = 2,0 \text{ mL de DMSO} + 10 \mu\text{L de } S_0$$

$$S_n = S_{n-1} + 10 \mu\text{L de } S_0$$

Em alguns casos variou-se a adição de  $S_0$  a cada rodada para se obter maior mudança entre os dados obtidos.

Com isso, é possível obter o coeficiente de extinção  $\epsilon$ , em um comprimento de onda fixo, plota-se a absorção em função da concentração. Este será uma reta, e o coeficiente angular é o coeficiente de extinção, essa relação é dada pela lei de Beer-Lambert:

$$OD = \epsilon \cdot c \cdot \ell$$

Onde  $OD$  é a densidade ótica (absorção),  $c$  é a concentração, e  $\ell$  é o caminho ótico percorrido pela luz dentro da solução (largura da cubeta).

A fim de se ter uma ideia da região que se perde ao utilizar DMSO como solvente, foi feita a obtenção de dados referente à absorção utilizando DCM como solvente, porém não para diferentes concentrações, realizando então apenas uma rodada por material.

### Resultados e discussão

Obtido o coeficiente de extinção para todas moléculas, multiplica-se este com os dados de absorção normalizados, obtendo assim um gráfico do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda. Estes são mostrados na figura 2.

Prosseguindo com a análise dos gráficos, é possível perceber duas curvas que tendem a permanecer abaixo das demais, são as substâncias MSJP03 e MSJP26, analisando a estrutura molecular destas (figura 3), vê-se que ambas possuem um íon de Cloro na posição orto, é então atribuir essa baixa probabilidade de absorção de luz à *steric effects*<sup>[4][5]</sup>, isto é, esses íons aumentam a rigidez da molécula diminuindo a interação com radiação<sup>[6]</sup>.

Para as demais moléculas, foi constatado que um íon “leve” na posição meta propicia a absorção de luz, o que é visível nas linhas de MSJP05 e MSJP11. Contudo, esse efeito pode ser facilmente anulado com a adição de um íon na posição orto (MSJP26), ou quando se trata de um íon “pesado”, que é o caso da molécula MSJP14 que possui um íon de Bromo, este por sua vez possui uma eletrosfera grande em comparação aos demais substituintes, o que leva à mesma interação por *steric effects*.

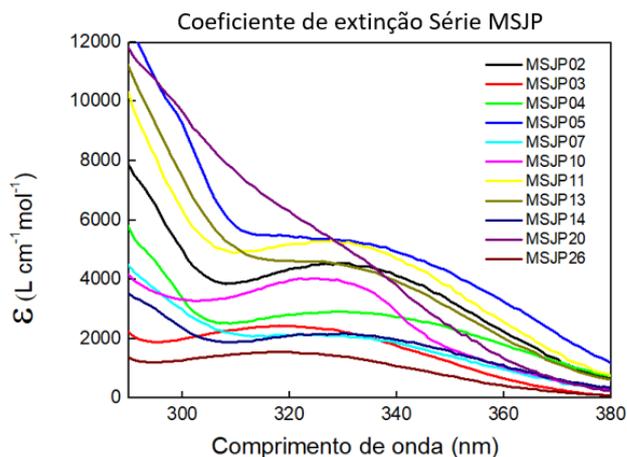


Figura 2: Coeficiente de extinção de todos materiais

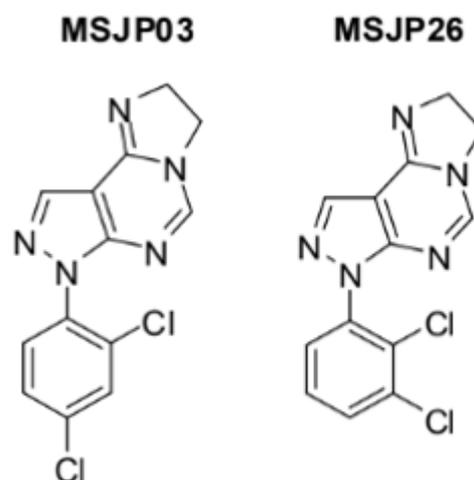


Figura 3: Moléculas MSJP03 e MSJP26

Comparando as moléculas com substituintes na posição para, vê-se que os “pesados” tendem a propiciar a absorção de maneira mais eficiente que os “leves”, é o caso das moléculas MSJP13 e MSJP20, que possuem bromo e metóxi respectivamente, em contraste com MSJP07 e MSJP10, que possuem cloro e flúor respectivamente.

É possível obter mais informações do espectro de absorção das moléculas, no entanto retornaremos agora na questão da escolha do solvente.

A figura 4 mostra a absorção da molécula MSJP10 em ambos solventes discutidos. No gráfico de DCM é possível ver um pico que não era visível em DMSO. Mostra-se indiscutível a perda de dados relevantes ao se optar pela utilização de DMSO como solvente, porém aqui se apresenta o dilema entre escolher uma maior abrangência de dados, ou sua acurácia (já que alguns materiais não dissolvem bem em DCM), como se buscava atribuir características ao espectro de maneira objetiva, a precisão nos dados é de fato mais importante.

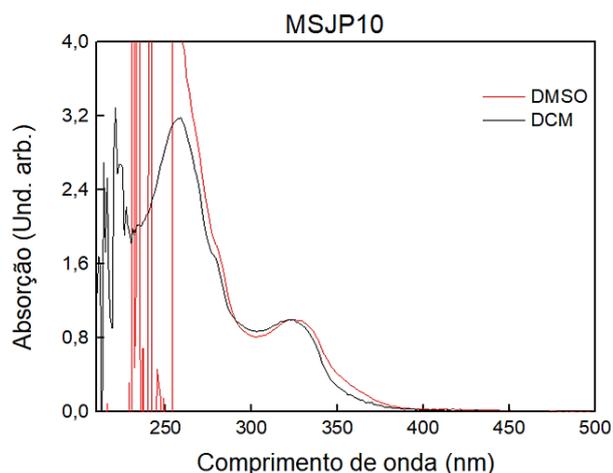


Figura 4: Absorção em DMSO e DCM

### Conclusões

Em relação à posição dos substituintes no fenil das moléculas da série MSJP, é evidente que esta influência em sua absorção de luz. Conforme comentado, na posição orto, até mesmo átomos leves são capazes de aumentarem a rigidez da molécula (moléculas MSJP03 e MSJP26). Já na posição meta, íons leves não apresentam imposição de dificuldade de absorção (moléculas MSJP10 e MSJP11 possuem um íon de flúor na posição para e meta respectivamente). Já para íons pesados, na posição meta vê-se menor coeficiente de extinção, como já discutido, por se tratar de um átomo maior, sua eletrosfera pode interagir com a eletrosfera da pirimidina na cadeia principal, aumentando a rigidez da molécula (o contraste em relação à posição é evidenciado nas moléculas MSJP13 e MSJP14 que possuem um íon de bromo na posição meta e para respectivamente). Por fim, na posição para, substituintes de maior massa mostraram propiciar a absorção de luz (MSJP13 e MSJP20).

### Agradecimento

Agradeço primeiramente meu orientador Prof. Roberto pela confiança em me admitir como aluno, pelo apoio e conhecimentos passados. Agradeço meus colegas de laboratório pela ajuda ao decorrer dessa pesquisa, a FAPEMIG, pelo apoio por meio de uma bolsa que possibilitou a realização desta pesquisa e à UNIFEI pela disponibilização dos laboratórios e locais onde o trabalho foi feito.

### Referências

- [1] TURRO, N.J. Modern Molecular Photochemistry. 2<sup>a</sup> ed. New York. University Science Books, 1991.
- [2] SAMIR, B; KALALIAN, C; ROTH, E; SAGHI, R. e CHAKIR, A. Gas-phase uv absorption spectra of pyrazine, pyrimidine and pyridazine. França. V 751. N 137469 Chemical Physics Letters, 2020.
- [3] VALEUR, B; BERBERAN, M.N.S. Molecular fluorescence: principles and applications. 2<sup>a</sup> ed. New York. John Wiley & Sons, 2012.
- [4] MOORE, C.E. e PECK, R. Effects of steric hindrance on ultraviolet absorption spectra and ionization constants through mono-and di-alkyl substitution in 2,4,6-trinitrophenol. Chicago. V 12. N 291306. P. 291-306 The Journal of Organic Chemistry, 1955.
- [5] BILBO, A.J. e WYMAN, G.M. Steric hindrance to coplanarity in o-fluorobenzidines 1a,b. V 75 (21), 5312-5314 Journal of the American Chemical Society, 1953.
- [6] LAKOWICZ, J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3<sup>a</sup> ed. Baltimore, Maryland, USA. Springer US, 2007.