

**Propriedades Fotofísicas de Substituintes
Aromáticos em Derivados da N-metil-1,8-naftalimida: uma
correlação entre dados teóricos e experimentais**

Janildo Lopes Magalhães

**Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para a
obtenção do título de Doutor em
Ciências na Área de concentração
Química Analítica.**

São Carlos, maio de 2006.

*Ao meu Pai Pedro Magalhães (in memoriam), minha Mãe Salustiana,
meus irmãos Denilson, Arilson, Mateus, Vanusa e a
minha namorada Eliana Máira.*

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu estado original”

Albert Einstein (1879-1955)

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Nart pela orientação e acolhida no laboratório.

Ao meu Pai (*in memoriam*) e a minha família que sempre me apoiaram e conseguiram me fazer encurtar a distância com a leitura do *Jornal Visão* e com inúmeras ligações.

Ao Prof. Mossoró que foi um dos responsáveis pela minha escolha nessa árdua caminhada de pesquisador.

Aos meus amigos que convivi na Residência Universitária que fizeram com que eu aprendesse um pouco mais nesse imenso laboratório da vida.

Aos velhos amigos do Laboratório de Inorgânica do IQSC Welter, Francílio, Nouga, Gabriel, Luís Gualberto, Amílcar, Foca, Héber, Cid, Milton, Leonardo, Juliana, Renatinha, Mário Shultz, Simone e Jefersson.

Aos amigos piauienses, que nos encontros me fizeram lembrar da “Terrinha”, Naíse, Chicão, Edivan, Gian, Zé, Magão, Tipão e Baixinho.

Aos meus amigos do Grupo de Eletroquímica, minha outra família, por tornarem as horas de trabalho muito mais agradáveis, principalmente na hora do cafezinho, e que eu não poderia de citar alguns nomes: Hilton, Gustavão, Fabinho, Kléber, Cassandra, Marcinha, Elki, Milhouse, Tarzan, Bruno, Flavão, Frank, Mel, Janaína Fernandes, Janaína Garcia, Janete, Ibitinga, Jonas, Valdecir, Maristela, Roberto, Giuseppi, Jay, Demetrius, Marcela e Glauco.

Ao “Terceiro Tempo” e aos amigos do futebol pelos inúmeros títulos e pelos churrascos que fizeram com que a amizade extrapolasse os muros da USP.

Aos amigos da CAQI Maurinho, Sylvana, Paulo e Bentinho pelas inúmeras ajudas. E ainda, sem esquecer os agregados Mandela, Julão, Jackson e Junão.

Aos amigos do Grupo de Fluorescência Molecular Robson, Marina, Aninha, Manu e Carol.

Não poderia esquecer de agradecer ao pessoal da Biblioteca e da Secretaria de Pós-Graduação.

Resumo

Os compostos *N*-metil-1,8-naftalimida (NI), 4-fenóxi-*N*-metil-1,8-naftalimida (PNI) e 4-naftóxi-*N*-metil-1,8-naftalimida (NNI) foram sintetizados e caracterizados por técnicas usuais de caracterização de compostos orgânicos. As propriedades fotofísicas desses compostos foram estudadas tanto no estado estacionário quanto resolvidas no tempo. Com base nessas medidas, verificamos que os espectros de absorção e de emissão apresentam deslocamento batocrômico quando os grupos fenóxi e naftóxi são introduzidos na posição C-4. Quando estes compostos são comparados com NI, os espectros de absorção apresentam deslocamentos de 27 e 28 nm e os de emissão de 50,2 e 65,4 nm para o PNI e NNI, respectivamente. Os compostos possuem altos rendimentos quânticos ($\phi = 0,50-0,92$) em solventes apolares e baixos em solventes polares apróticos e próticos ($\phi = 0,12-0,014$), que pode ser uma consequência da estabilização do estado singlete (S_1). A intensidade de emissão dos compostos em dioxano decresce com adição de água, e a supressão ocorre pela combinação estática e dinâmica em consequência de uma interação específica soluto-solvente. O caráter doador-retirador dos substituintes foi avaliado por voltametria cíclica, onde os substituintes fenóxi e naftóxi garantem um caráter eletrodoador aos compostos correspondentes (PNI e NNI), uma vez que apresentam, respectivamente, seus potenciais de redução mais negativos $-1,187$ e $-0,985$ V em relação a $-0,829$ V do NI. Numa tentativa de compreender melhor o comportamento desses substituintes, implementamos cálculos de DFT (Teoria do Funcional de Densidade). Estes sugerem que as propriedades fotofísicas dos compostos podem estar intrinsecamente relacionadas com as suas geometrias podendo assim explicar o deslocamento mais pronunciado na emissão em virtude de um maior grau de conjugação entre o grupo aromático substituinte e a naftalimida.

Abstract

The compounds *N*-methyl-1,8-naphthalimide (NI), 4-phenoxy-*N*-methyl-1,8-naphthalimide (PNI) and 4-naphthoxy-*N*-methyl-1,8-naphthalimide (NNI) were synthesized and characterized by usually technique for organics compounds. The steady state and time-resolved photophysical properties of the compounds were studied. Both absorption and fluorescence spectra are red-shifted when the electron donor phenoxy and naphthoxy group is introduced at C-4 position. When compared to NI, the spectral shift in acetonitrile for PNI and NNI is 27 and 28 nm for the absorption, and the fluorescence emission is 50,2 and 65,4 nm, respectively. The compounds PNI and NNI show high quantum yields in non-polar aprotic solvents ($\phi = 0,50-0,92$), and low ones in polar non-protic and protic solvents ($\phi = 0,12-0,014$), which can be assigned to stabilization of the singlet state (S_1). The emission intensity of the PNI and NNI decrease by addition of water to dioxane solution, and the fluorescence quenching occurs by combination of dynamic and static contribution ascribed to specific solute–solvent interaction. The substituent donor-acceptor character has been evaluated by means of cyclical voltammetry showing that PNI in the ground state has a the higher donor character than NNI, since the reduction potentials are $-1,187$ and $-0,985$ V, respectively. As an attempt to comprehend the behavior of these substituents, Density Functional Theory (DFT) calculations were performed. These calculations suggest that the photophysical properties oh the compounds may be intrinsically related to their geometries, thus explaining the more pronounced shift on the emission spectra, as a consequence of a higher degree of conjugation between the substituent aromatic-group and naphthalimide moiety.

Índice Figuras

Figura 1: espectros de absorção e de emissão do composto N-etil-1,8-naftalimida em diferentes solventes: (—) diclorometano, (···) acetonitrila, (-·-) DMSO, (- -) água.....	18
Figura 2: a) esquema geral de uma naftalimida apresentando o sistema doador-receptor, onde A é um grupo alquil ou aril e N é o átomo de nitrogênio com substituintes 1 e 2, normalmente grupos alquil; b) naftalimida evidenciando a posição C-4.	19
Figura 3: comportamento fotofísico da NI substituída: a) processo predominante ISC, maior população no estado singlete; b) emissão de fluorescência.	20
Figura 4: a) derivados monoméricos com os grupos polimerizáveis em diferentes posições; b) co-polímeros fluorescentes na região do azul.	22
Figura 5: determinação da variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$) do composto MNI pelo deslocamento de Stokes em função da polaridade do solvente (Δf).	25
Figura 6: absorção (—) e emissão (o) sulfato de quinina 1×10^{-5} mol.L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,1 N.....	26
Figura 7: decaimento de fluorescência dos compostos 4 e 2b (observar estrutura na figura inserida) em THF com λ_{ex} em 350 nm.....	27
Figura 8: mecanismo geral de formação do ânion radical em derivados de naftalimidias.	28
Figura 9: voltamograma do composto N-hexil-1,8-naftalimida obtido em eletrodo de platina em DMF utilizando-se n-Bu ₄ NClO ₄ 0,1 M como eletrólito suporte numa velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹	29
Figura 10: orientação geométrica teórica para derivados de naftalimidias nas formas neutra e protonada.....	31
Figura 11: espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos 4-NO ₂ -anidrido naftálico e NI.	43
Figura 12: espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos PNI e NNI.	44
Figura 13: fragmentograma do composto PNI.....	45

Figura 14: espectro de RMN de ^1H do composto NI.....	47
Figura 15: espectro de RMN de ^1H do composto BNI.....	48
Figura 16: espectro de RMN de ^1H do composto PNI.	49
Figura 17: espectro de RMN de ^1H do composto NNI.....	50
Figura 18: espectro de RMN de ^1H do composto PNI em a) CD_2Cl_2 e b) CD_3Cl	51
Figura 19: variação da concentração do PNI em acetona em obediência a Lei de Lambert-Beer ($r=0,9989$). A inclinação da reta fornece a absorvidade molar ($\epsilon = 10420 \pm 199 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$).	53
Figura 20: espectros de excitação de emissão do PNI com a variação da concentração.....	54
Figura 21: espectro normalizado de absorção do PNI em diferentes solventes: (○)hexano; (■)dioxano; (◄)acetonitrila; (Δ) DMSO; (●) etanol; (□) DMA.....	55
Figura 22: espectro normalizado de emissão de fluorescência do PNI em diferentes solventes: (■) hexano; (○) dioxano; (▲) clorofórmio; (□) acetonitrila; (●) etanol.	56
Figura 23: espectros de absorção e de emissão de fluorescência dos compostos NI e 4-PNI ($\lambda_{\text{ex}} = 330$ e 360 nm, respectivamente) em dioxano $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}.\text{L}^{-1}$; (—) NI e (●) 4-PNI.	58
Figura 24: deslocamento de Stokes <i>vs.</i> Parâmetro da polaridade do solvente, Δf , de acordo com a equação (1). A linha corresponde ao ajuste de correlação linear ($r=0,9736$) com exceção dos valores obtidos para os solventes etanol e metanol.	59
Figura 25: espectro de fluorescência do NI em dioxano em várias concentrações de água. A intensidade de fluorescência está em ordem crescente de intensidade com a adição de água de 0 a 15,0 mM. Gráfico inserido: Stern-Volmer dos dados.....	60
Figura 26: supressão de fluorescência do PNI em dioxano com adição de água de 0 a 15,0 mM.....	62
Figura 27: espectros de absorção dos compostos NI ($\lambda_{\text{ex}} = 330$), PNI e NNI ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm) em acetonitrila $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}.\text{L}^{-1}$; (—) NI, (■) PNI e (○) NNI.	64
Figura 28: espectros de emissão dos compostos NI ($\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm), PNI e NNI ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm) em acetonitrila $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}.\text{L}^{-1}$; (—) NI, (■) PNI e (○) NNI.	64

Figura 29: dependência do máximo de absorção com a variação da polaridade do solvente. Os espectros foram normalizados para visualizarmos melhor os deslocamentos.	65
Figura 30: dependência do máximo de emissão com a variação da polaridade do solvente. Os espectros foram normalizados para visualizarmos melhor os deslocamentos. Os solventes estão organizados em ordem crescente de polaridade do hexano à água.....	66
Figura 31: deslocamento de Stokes <i>vs.</i> Parâmetro da polaridade do solvente, Δf , de acordo com a equação (1) para o NNI no solventes: hexano, clorofórmio, acetona, acetonitrila e água. A linha corresponde ao ajuste de correlação linear ($r=0,9990$).	67
Figura 32: curva de decaimento do NI em metanol, água e metanol:água [1:1 (v/v)]......	70
Figura 33: decaimento do 4-PNI em dioxano (○) e da supressão com adição de água: (Δ) 10 %; (□) 20 %; (■) irf.	70
Figura 34: gráfico de Stern-Volmer das medidas de fluorescência do estado estacionário e resolvida no tempo do PNI em dioxano na presença e na ausência de água.	72
Figura 35: razão entre a intensidade relativa e o tempo de vida em função da concentração de água.	73
Figura 36: dependência do máximo de fluorescência do PNI sobre os parâmetros empíricos da polaridade do solvente E_T (30).....	74
Figura 37: voltamograma cíclico do branco (–) e do NI (○) em eletrodo de Au na presença de 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA como eletrólito suporte. (velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ ; Ag/AgCl como eletrodo referência.....	75
Figura 38: voltamogramas cíclicos do composto NI em diferentes velocidades de varredura 100-1000 mV.s ⁻¹ sobre Au como eletrodo de trabalho e PTBA 0,1 M como eletrólito suporte.....	76
Figura 39: correlação entre as correntes de I_{pa} e I_{pc} com a velocidade de varredura v	77
Figura 40: correlação entre as correntes de I_{pa} e I_{pc} com a raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$	78
Figura 41: voltamogramas cíclicos do composto PNI em diferentes velocidades de varredura 100-1000 mV.s ⁻¹ sobre Au como eletrodo de trabalho e PTBA 0,1 M como eletrólito suporte. Gráfico inserido: dependência da corrente I_{pa} com $v^{1/2}$	79

Figura 42: voltamogramas cíclicos do composto NNI em diferentes velocidades de varredura 100-1000 mV.s ⁻¹ sobre Au como eletrodo de trabalho e PTBA 0,1 M como eletrólito suporte. Gráfico inserido: dependência da corrente I _{pa} com v ^{1/2}	81
Figura 43: geometria otimizada pelo método B3LYP/6-31G(d) dos compostos: a) NI, b) HNI, c) MNI, d) PNI e e) NNI.	84
Figura 44: Diagramas de níveis energéticos dos compostos NI, HNI, MNI, PNI e NNI. Estes diagramas de níveis apresentam a influência dos substituintes sobre a energia dos orbitais HOMO e LUMO.....	85
Figura 45: orbitais de fronteira HOMO-LUMO mostrando uma provável via de transferência de carga para os compostos NI, HNI, MNI, PNI e NNI.	87
Figura 46: átomos analisados na distribuição de cargas.	89
Figura 47: mapas de potenciais eletrostáticos dos compostos a) NI, b) PNI, c) HNI, d) NNI e e) MNI.	91
Figura 48: geometria de solvatação otimizada, pelo método B3LYP/6-31G(d), do PNI em água evidenciando o grupo fenóxi perpendicular a naftalimida.	92

Índice de Tabelas

Tabela 1: correlação entre os grupos substituintes e o potencial de redução.....	30
Tabela 2: bandas de absorção na região do infravermelho dos compostos NI, BNI, NO ₂ NI, PNI e NNI em cm ⁻¹	42
Tabela 3: constantes de acoplamento e deslocamentos químico dos compostos.	52
Tabela 4: características fotofísicas do PNI.....	57
Tabela 5: Características fotofísicas do NNI.	63
Tabela 6: Tempos de vida (τ_f) em ns dos compostos NI e PNI em solventes de diferentes polaridades.....	68
Tabela 7: Tempos de vida (τ_f) em ns do composto NNI em diferentes solventes.....	68
Tabela 8: Parâmetros voltamétricos do NI em diferentes velocidades de varredura (100-1000 mV.s ⁻¹).....	76
Tabela 9: Parâmetros voltamétricos do PNI em diferentes velocidades de varredura (100-1000 mV.s ⁻¹).....	79
Tabela 10: Parâmetros voltamétricos do NNI em diferentes velocidades de varredura (100-1000 mV.s ⁻¹).....	81
Tabela 11: propriedades moleculares dos compostos.	83
Tabela 12: distribuição de cargas sobre os átomos calculados pelo método CHELPG em nível de teoria B3LYP/6-31G(d).	90

Lista de Abreviaturas e Símbolos

CT – transferência de carga

ICT - transferência de carga intramolecular

ISC – cruzamento intersistemas

OLED – *Organic Light-Emitting Diodes*

NI – N-metil-1,8-naftalimida

MNI – 4-metóxi-N-metil-1,8-naftalimida

HNI – 4-hidróxi-N-metil-1,8-naftalimida

PNI – 4-fenóxi-N-metil-1,8-naftalimida

NNI – 4-naftóxi-N-metil-1,8-naftalimida

BNI – 4-bromo-N-metil-1,8-naftalimida

NO₂NI - 4-nitro-N-metil-1,8-naftalimida

ϕ - rendimento quântico

τ - tempo de vida

λ - comprimento de onda

$\Delta\mu$ - variação do momento de dipolo

a_0 – raio de Osager

c – velocidade da luz

h – constante de Plank

Δf - parâmetro de polaridade do solvente

ϵ - absorvidade molar

ε - constante dielétrica

n - índice de refração

I - intensidade de fluorescência

DMF - dimetil formamida

DMA - dimetil acetamida

DMSO - dimetil sulfoxido

THF - tetrahidro furano

$E_{1/2}$ - potencial de redução

ΔE - variação de potencial

I_p - corrente de pico

PTC - transferência de carga foto-induzida

CCD - cromatografia de camada delgada

DFT - Teoria do Funcional de Densidade

HOMO - orbital molecular ocupado de mais alta energia

LUMO - orbital molecular desocupado de mais baixa energia

p.f. - ponto de fusão

K_a - constante de supressão estática

PTBA - perclorato de tetrabutylamônio

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Índice Figuras	iii
Índice de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Símbolos	viii
I- Introdução	18
I.1- A Molécula Naftalimida	18
I.2- Esquema Geral das sínteses das Naftalimidas	22
I.3- Variação do momento de dipolo	24
I.4- Estudos Eletroquímicos em derivados de Naftalimidas.....	28
I.5- Estudos Teóricos	30
II- Objetivos	32
III- Parte Experimental	33
III.1- Materiais	33
III.2- Métodos.....	33
III.3- Síntese e Caracterização	37
III.3.1- Síntese da N-metil-1,8-naftalimida (NI).	38
III.3.2- Síntese do 4-Br-N-metil-1,8-naftalimida (BNI).	38
III.3.3- Síntese do 4-NO ₂ -N-metil-1,8-naftalimida (NO ₂ NI).....	39

III.3.4- Síntese do 4-fenóxi-N-metil-1,8-naftalimida (PNI)	39
III.3.5- Síntese do 4-naftóxi-N-metil-1,8-naftalimida (NNI)	39
IV- Resultados e Discussão.....	41
IV.1- Caracterização.....	41
IV.2- Estudos de espectroscopia eletrônica.....	53
IV.2.1- Estado estacionário.....	53
IV.3- Características espectrais resolvidas no tempo.....	67
IV.4- Estudos Voltamétricos.....	74
IV.4.1- estudos voltamétricos para o NI	74
IV.4.2- Estudos voltamétricos para o PNI.....	78
IV.4.3- Estudos voltamétricos para o NNI.....	80
IV.5- Cálculos quânticos e discussão geral.....	83
V- Conclusão.....	93
VI- Referências	95

I- Introdução

I.1- A Molécula Naftalimida

As naftalimidas pertencem à classe de compostos que apresenta comportamento espectroscópico sensível à sua vizinhança molecular, bem como dependência de sua geometria. As propriedades fotofísicas de derivados de naftalimidas têm sido intensamente investigadas e descritas em várias publicações [1,2,3,4,5,6,7,8]. É bem conhecido que derivados da 1,8-naftalimida são muito sensíveis a variações de solventes (solvatocromismo), uma vez que seus espectros de absorção e de emissão alteram-se em função da natureza do solvente [9], ver Figura 1.

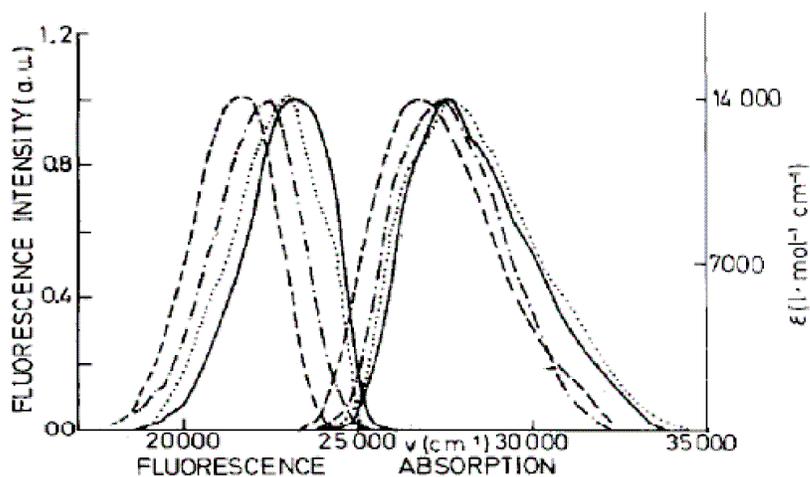


Figura 1: espectros de absorção e de emissão do composto N-etil-1,8-naftalimida em diferentes solventes: (—) diclorometano, (···) acetonitrila, (-·-) DMSO, (- -) água.

A absorção e a emissão destes compostos dependem basicamente da polarização na molécula [10]. Após a irradiação, ocorre polarização como resultado da interação doadora-receptora entre o substituinte na posição C-4 e o grupo carbonila da estrutura da imida do sistema cromofórico. A interação doadora-receptora (também chamado de transferência de carga, CT) e o caminho de transferência de carga estão mostrados na Figura 2. Normalmente, essas interações introduzem uma estabilização do estado excitado.

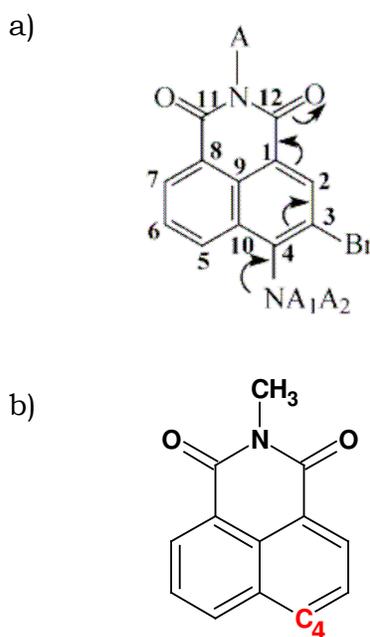


Figura 2: a) esquema geral de uma naftalimida apresentando o sistema doador-receptor, onde A é um grupo alquil ou aril e N é o átomo de nitrogênio com substituintes 1 e 2, normalmente grupos alquil; b) naftalimida evidenciando a posição C-4.

A presença de grupos de caráter doador de elétrons ($-NR_1R_2$, $-SH$, alcóxi e etc), principalmente, na posição C-4 (ver Figura 2) em derivados do ácido 1,8-naftálico aumenta sua intensidade de fluorescência e os

rendimentos quânticos [11]. Segundo WINTGENS *et al.* (1996) esses grupos doadores têm o papel de diminuir a energia do menor estado singlete em relação ao estado tripleto mais próximo, diminuindo o processo de cruzamento intersistemas (ISC), o qual competiria com o decaimento radiativo pelo canal singlete- emissão de fluorescência [12] (ver Figura 3).

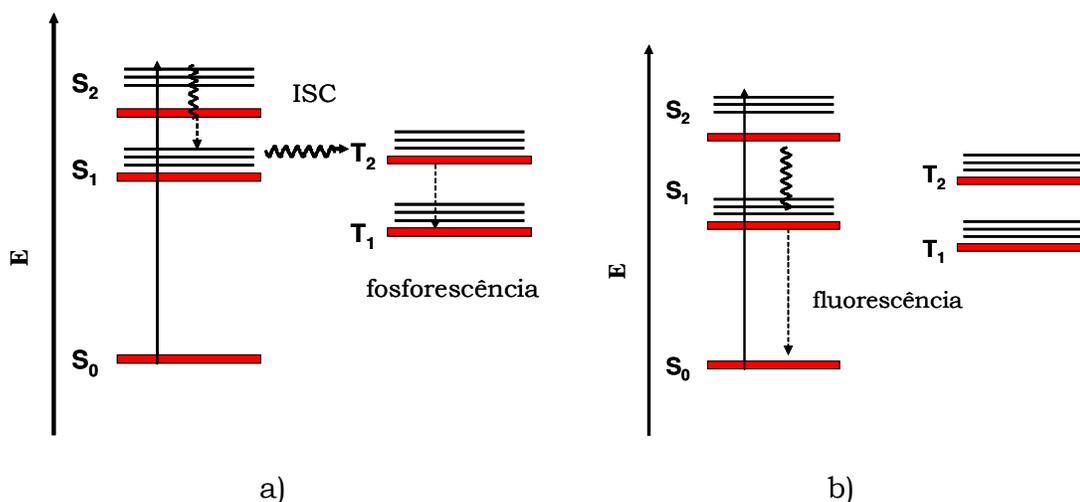


Figura 3: comportamento fotofísico da NI substituída: a) processo predominante ISC, maior população no estado singlete; b) emissão de fluorescência.

A 1,8-naftalimida não substituída apresenta uma fraca emissão de fluorescência ($\phi_f \approx 0,06$). Esse comportamento tem sido explicado por um rápido cruzamento intersistemas (ISC) de um estado excitado singlete π,π^* para um tripleto n,π^* [13,14], como mencionado acima.

Derivados da naftalimida, com grupos alcóxi na posição C-4, constituem uma classe muito importante de compostos, uma vez que possuem alta intensidade de fluorescência e boa foto-estabilidade. Conseqüentemente possuem várias aplicações, tais como: sondas analíticas [15,16], sensores ópticos [17,18,19], sondas celulares [20], dispositivos

eletroluminescentes (LEDs) [21], bem como mostradores de cristal líquido [22]. Na preparação de LEDs emprega-se também polímeros [23], díades e tríades [24], bem como estruturas oligoméricas [25] com essas moléculas luminescentes. As principais características mencionadas destes materiais são estabilidade térmica, estabilidade a radiação e a alta afinidade eletrônica. Uma das vantagens dos materiais orgânicos é a possibilidade de uma larga seleção de cores de emissão de fluorescência. Particularmente com cromóforos derivados da naftalimida essas variações de cores podem ser obtidas pela troca de grupos doadores na posição 4 da 1,8-naftalimida [26].

GRABCHEV *et al.* (2001-2002) investigaram as propriedades fotofísicas de derivados de alcóxi-naftalimidas polimerizáveis em solução e copolimerizadas com acrilonitrila objetivando suas aplicações em sondas poliméricas com emissão na região do azul [27,28]. Os autores observaram que as sondas mantiveram suas propriedades depois de polimerizadas conferindo aos co-polímeros alta fluorescência e alta foto-estabilidade. As estruturas dos monômeros e dos co-polímeros estão mostradas na Figura 4.

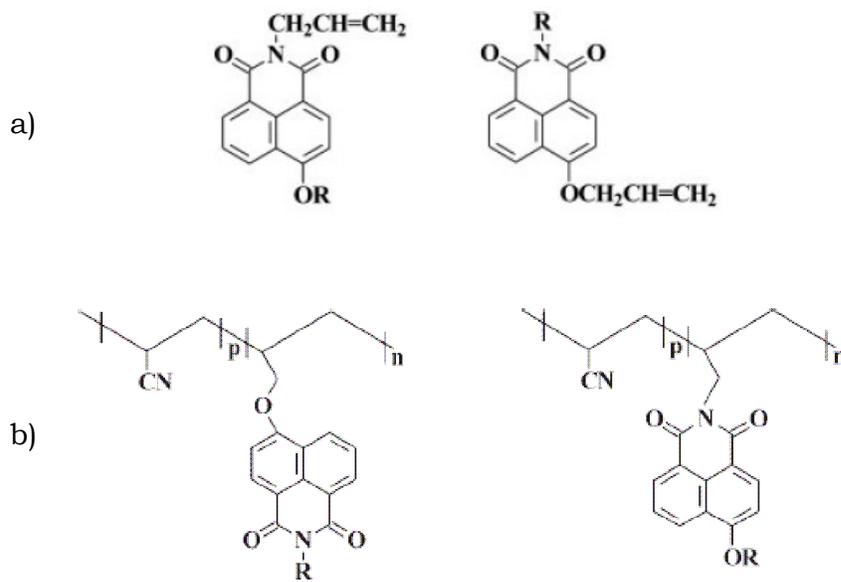


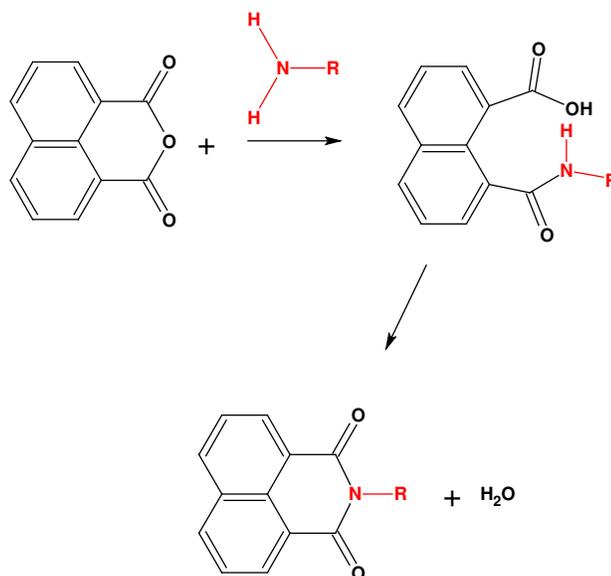
Figura 4: a) derivados monoméricos com os grupos polimerizáveis em diferentes posições; b) co-polímeros fluorescentes na região do azul.

1.2- Esquema Geral das sínteses das Naftalimidias

Os grupos substituintes na 1,8-naftalimida governam a reatividade com aminas na etapa de imidização [29], determinando o meio reacional e as condições a serem empregadas [30]. O padrão de reatividade para N-alkil-1,8-naftalimida, com substituintes eletro-doadores (-OR, -NHR, -Cl e -Br), normalmente são obtidos em solventes próticos, tais como: água [31], metanol [32] e etanol [33,34], conferindo bons rendimentos.

Em geral, a obtenção desses derivados é feita pela reação de condensação imídica entre o 1,8-anidrido naftálico e as aminas de interesse.

No Esquema 1, sugerimos um mecanismo baseado nos estudos de MICHOT *et al.* (1995) [35].



Esquema 1

É importante ressaltar que os compostos que foram sintetizados nessa Tese apresentam uma peculiaridade que está centrada na presença de substituintes aromáticos na posição C-4. Embora estes compostos não sejam inéditos [36,37] não se encontra na literatura uma investigação de suas propriedades fotofísicas como a que propomos.

O nosso grupo iniciou trabalhos de sínteses de novos materiais orgânicos pelo acoplamento entre o 4-NO₂-N-metil-1,8-naftalimida e o 2-hidróxi-p-xileno que também é utilizado como material de partida de derivados do PPV [38]. Este novo derivado foi denominado de NPOX e apresenta capacidade de formar filmes com emissão na região do azul. Os testes preliminares do dispositivo com o NPOX apresentaram baixa

intensidade. Conseqüentemente, surge a necessidade de se conhecer as propriedades fotofísicas dessa classe de naftalimidas para otimizar suas propriedades eletroluminescentes.

I.3- Variação do momento de dipolo

A diferença entre o momento de dipolo do estado fundamental e o estado excitado, $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$, pode ser estimado pelo deslocamento solvatocrômico do espectro de fluorescência. O deslocamento de Stokes está relacionado com a diferença entre a posição dos máximos de absorção e de emissão, $\Delta\nu$, através da equação de Lippert-Mataga [39]:

$$\Delta\nu = (\nu_a - \nu_f) = \frac{2\Delta f}{hca_0^3} \Delta\mu^2 \quad \text{(Equação 1).}$$

Onde c é a velocidade da luz no vácuo ($3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), h é a constante de Plank ($6,6 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) e a_0 é o raio da cavidade de Onsager em torno do fluoróforo (em metros). O parâmetro da polaridade do solvente, Δf , envolve a constante dielétrica (ϵ) e o índice de refração (n) segundo a equação de Lippert [40]:

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad \text{(Equação 2)}$$

O deslocamento de Stokes é um parâmetro que indica principalmente diferença na estrutura dos compostos entre o estado fundamental S_0 e o primeiro estado excitado S_1 e pode ser determinado pela Equação 3:

$$\Delta\nu = (\nu_a - \nu_f) = \left(\frac{1}{\lambda_a} - \frac{1}{\lambda_f} \right) \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(Equação 3)}$$

Para exemplificar o emprego dessas equações, observamos a variação do momento de dipolo, $\Delta\mu$, para o 4-metóxi-N-metil-1,8-naftalimida (MNI), determinado pela correlação linear do gráfico apresentado na Figura 5 [12].

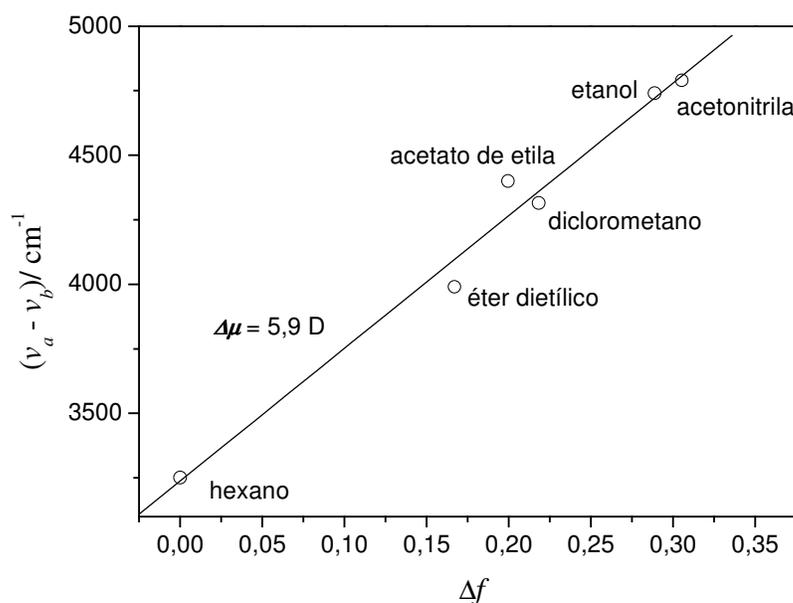


Figura 5: determinação da variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$) do composto MNI pelo deslocamento de Stokes em função da polaridade do solvente (Δf).

Dois parâmetros de fluorescência são importantes: o rendimento quântico (ϕ) e tempo de vida (τ). O rendimento quântico é uma propriedade

relevante para os processos fotofísicos e fotoquímicos e está definido na equação 4.

$$\phi_{amostra} = \frac{A_{padr\tilde{a}o}}{F_{padr\tilde{a}o}} \times \frac{F_{amostra}}{A_{amostra}} \times \phi_{padr\tilde{a}o} \quad \text{(Equação 4).}$$

Onde $A_{padr\tilde{a}o}$, $A_{amostra}$, $F_{padr\tilde{a}o}$ e $F_{amostra}$ são as absorbâncias e área (ou intensidade) da fluorescência do padrão e da amostra, respectivamente.

Normalmente, os valores de ϕ não são absolutos e são medidos em relação a um padrão pré-determinado. Em geral, na determinação do ϕ das naftalimidás emprega-se o sulfato de quinina como padrão por apresentarem seus máximos de absorção e de emissão nas mesmas regiões espectrais (ver Figura 6).

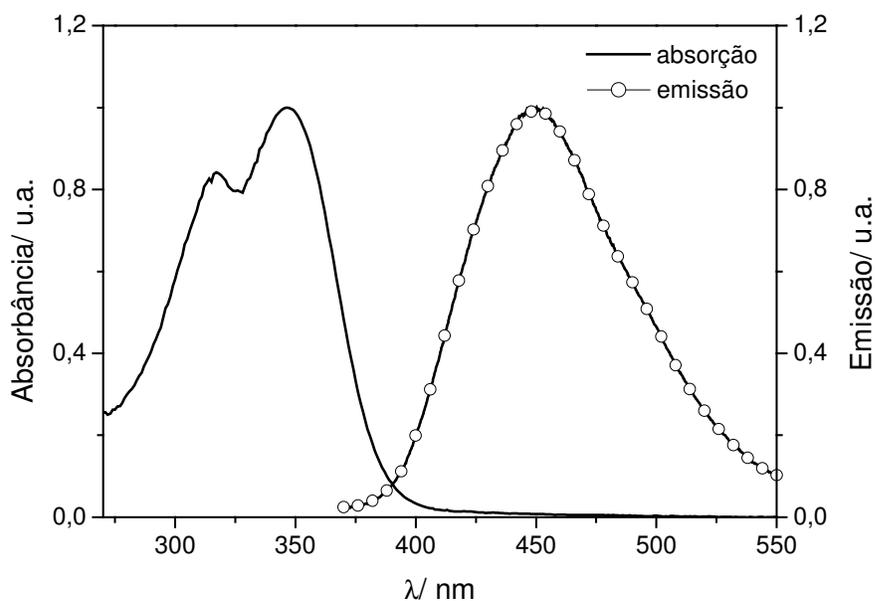


Figura 6: absorção (—) e emissão (○) sulfato de quinina 1×10^{-5} mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 N.

O tempo de vida da fluorescência é medido diretamente pelo decaimento da intensidade de fluorescência com o tempo após o pulso de excitação. Para se investigar a dinâmica dos sistemas no estado excitado é necessário que primeiro se entenda o mecanismo envolvido. Na Figura 7, temos exemplo do perfil de decaimento para derivados de naftalimidás. Podemos observar que estes dependem diretamente da natureza dos substituintes, bem como da interação do grupo amino com a carbonila da naftalimida resultando num mecanismo de transferência de carga intramolecular (ICT) [41].

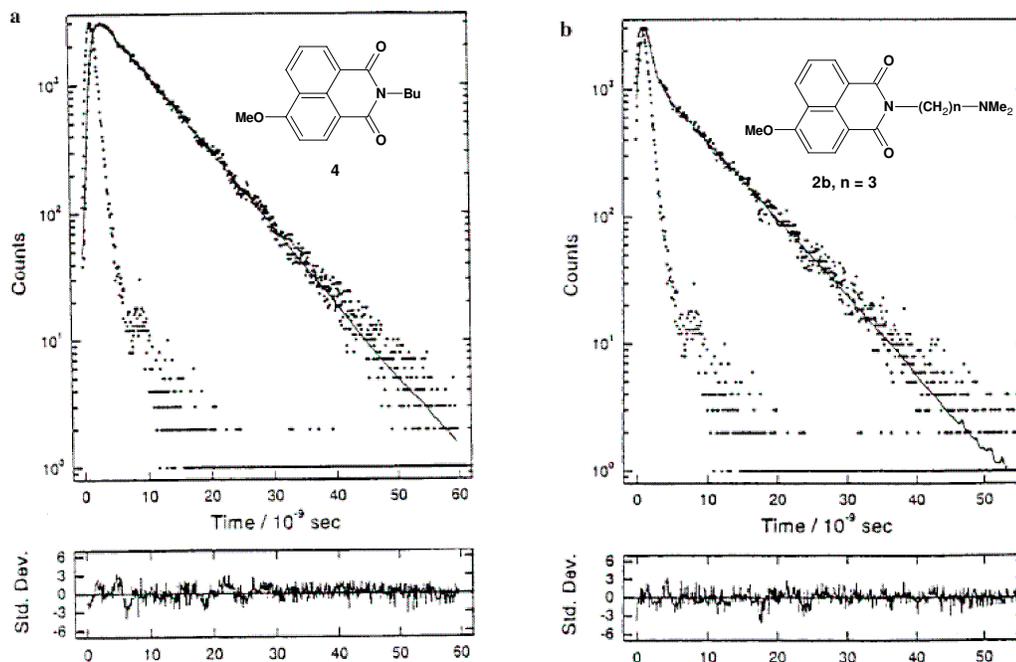


Figura 7: decaimento de fluorescência dos compostos 4 e 2b (observar estrutura na figura inserida) em THF com λ_{ex} em 350 nm.

I.4- Estudos Eletroquímicos em derivados de Naftalimidás

Em geral, naftalimidás são compostos eletroativos e apresentam um pico reversível que é interpretado como consequência da formação de um ânion radical numa das carbonilas [42,43], conforme está apresentado na Figura 8.

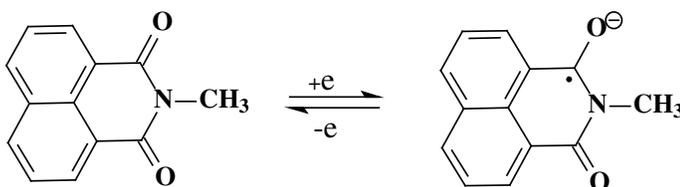


Figura 8: mecanismo geral de formação do ânion radical em derivados de naftalimidás.

ZENG *et al.* (2001) fizeram estudos eletroquímicos de poli-éter de naftalimidás e utilizaram a N-hexil-1,8-naftalimida como composto modelo. O par de picos encontrado na Figura 9 é resultante da formação do ânion radical explicado anteriormente [44].

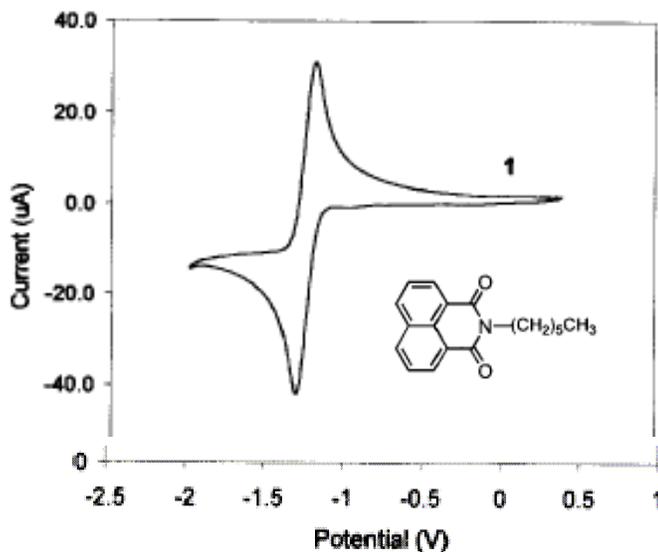
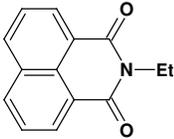
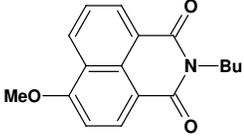
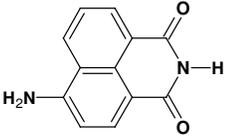


Figura 9: voltamograma do composto N-hexil-1,8-naftalimida obtido em eletrodo de platina em DMF utilizando-se $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ 0,1 M como eletrólito suporte numa velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Sabemos que os potenciais de redução informam sobre a densidade eletrônica do cromóforo no estado fundamental. Quando o valor do $E_{1/2}$ de redução aumenta positivamente, as moléculas têm uma alta tendência em aceitar elétrons e conseqüentemente moléculas com valores mais negativos indicam uma baixa tendência de aceitar esses elétrons [45]. O que determina o quanto esse potencial será deslocado para valores mais negativos é a força e a natureza do grupo na posição C-4, ou seja, se o grupo é doador ou retirador de elétrons. Por isso, uma correlação pode ser estabelecida entre o potencial de redução e as propriedades fotofísicas de cada grupo substituinte na molécula. Na Tabela 1, encontramos esse tipo de correlação com derivados de naftalimidias e observamos que estas quando apresentam grupos eletro-doadores na posição C-4 são mais difíceis de serem reduzidos

do que a não substituída. E ainda, que o grupo amino é mais doador que o grupo metóxi. Os potenciais de redução dos compostos com substituintes –NH₂ e –OCH₃ são –1,61 e –1,11 V, enquanto o da 1,8-naftalimida é –1,00 V [46,47].

Tabela 1: correlação entre os grupos substituintes e o potencial de redução.

Compostos	E_{1/2}	Ref.
	-1,00	[33]
	-1,11	[34]
	-1,61	[34]

1.5- Estudos Teóricos

A utilização de cálculos teóricos no estudo de moléculas orgânicas e inorgânicas vem ganhando destaque em diversas áreas a cada dia, principalmente, para entender o papel da estrutura eletrônica dos compostos

em suas propriedades fotofísicas [48,49]. Em geral, os cálculos envolvem a determinação das propriedades eletrônicas a partir da otimização da geometria dos compostos.

MARTÍN *et al.* (2005) [50] realizaram cálculos semi-empíricos para analisarem derivados da 1,8-naftalimida. Nesses estudos, eles elucidaram o mecanismo de emissão atribuindo a um efeito de transferência de carga foto-induzida (PTC). Nos cálculos, as moléculas foram investigadas de duas formas: neutra e protonada. Eles verificaram que quando a molécula era protonada o efeito PTC era bloqueado pela interação entre o grupo amino e a carbonila da naftalimida conforme observamos na Figura 10.

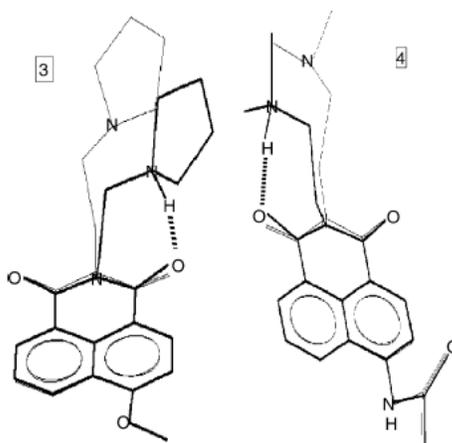


Figura 10: orientação geométrica teórica para derivados de naftalimidias nas formas neutra e protonada.

II- Objetivos

Objetivou-se sintetizar e caracterizar novas moléculas derivadas da N-metil-1,8-naftalimida bem como o estudo de suas propriedades fotofísicas. O interesse nesses compostos reside numa carência de estudos de substituintes aromáticos na posição C-4 como o que foi realizado, nesta Tese, para os compostos 4-fenóxi-N-metil-1,8-naftalimida (PNI) e 4-naftóxi-N-metil-1,8-naftalimida (NNI). Objetivou-se também fazer um estudo teórico com a finalidade de correlacionar a geometria dos compostos com suas propriedades eletrônicas.

III- Parte Experimental

III.1- Materiais

Os anidridos naftálicos de partida foram adquiridos da ALDRICH e utilizados sem prévia purificação. A água utilizada nos experimentos foi obtida de um sistema Millipore-Milli-Q_{plus}. A maioria dos solventes foi de grau espectroscópico e usado sem prévia purificação, enquanto alguns seguiram procedimentos padrões de purificação. Para a imidização utilizou-se a metilamina 40 % (Fluka).

III.2- Métodos

Com o intuito de minimizar variáveis nos sistemas, utilizamos a metilamina em todas as sínteses para a imidização e variamos apenas os substituintes aromáticos na posição C-4 para que as possíveis alterações nas propriedades fotofísicas sejam apenas referentes a esses grupos.

Os espectros de absorção dos compostos na região UV-visível foram registrados em um espectrofotômetro VARIAN-CARY 5 G e as medidas de fluorescência em um HITACHI F-4500. As amostras foram colocadas em

cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C. O rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f) foi calculado em relação ao espectro de emissão do sulfato de quinina 1 N H₂SO₄ ($\phi_f = 0.546$) [51]. Os decaimentos de fluorescência foram medidos com a técnica de contagem de fótons usando um espectrômetro CD-900 Edinburgh operando com uma lâmpada de hidrogênio (25-30 kHz de frequência de pulso) com comprimento de excitação em 360 nm. Os decaimentos foram analisados pela convolução da função de resposta do instrumento (irf) com o modelo exponencial.

As concentrações utilizadas para a realização dos experimentos de absorção, fluorescência, rendimento quântico e tempo de vida foram de $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, porque nessa concentração elimina-se o efeito de reabsorção.

O raio de Onsager foi estimado pelo Método de Edward [52] em 3,95 Å para o PNI, o qual está dentro dos valores encontrados para outros derivados de naftalimidazóis [53].

Os pontos de fusão foram determinados em um calorímetro diferencial de varredura (DSC - Differential scanning Calorimetry) Shimadzu TA-50 sob fluxo de nitrogênio numa velocidade de 20 mL.min⁻¹ com a velocidade de 5 °C/min. Os espectros de RMN de ¹H foram realizados num BRUKER AC-200 em CDCl₃ e CD₂Cl₂. Os deslocamentos químicos foram indicados como partes por milhão (δ , ppm) em relação ao padrão interno TMS. As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro BOMEM-MB 102 FT-IR empregando pastilhas de KBr

como suporte. As análises de CG foram feitas num HP-5890 acoplado a um detector seletivo de massa MSD-5970. Utilizou-se ainda um ultra-som de banho THORNTON 150 W e 25 kHz para a primeira etapa das sínteses.

Os estudos voltamétricos foram realizados numa célula contendo um conjunto de 3 eletrodos; um fio de ouro (Au) como eletrodo de trabalho, um tarugo de carbono como auxiliar e um fio de prata como quase-referência. A concentração das soluções utilizadas foi da ordem de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ em acetonitrila com PTBA como eletrólito suporte na concentração de 0,1 mol.L⁻¹. Os voltamogramas foram obtidos em várias velocidades de varredura de potencial elétrico.

As geometrias de todas as moléculas estudadas foram calculadas com o programa Gaussian 03 [54]. Inicialmente foram desenvolvidos cálculos da geometria no vácuo em nível de teoria RB3LYP/6-31G(d). Com as estruturas otimizadas no vácuo, realizaram-se cálculos levando consideração o efeito do solvente. O modelo utilizado foi o modelo de polarização contínua (*Polarized Continuum Model* - PCM) [55,56]. Esse modelo define a cavidade como a união de uma série de esferas atômicas interlaçadas. O efeito da polarização do solvente é representado numericamente e computado por uma integração numérica. O solvente utilizado no presente trabalho foi à água. Os Cálculos de frequência foram realizados para verificar o verdadeiro estado de mínimo das estruturas otimizadas.

As estruturas geométricas otimizadas, no vácuo, foram utilizadas para os estudos de estados excitados. As dez energias de excitação mais baixas foram obtidas usando o método *time-dependent* (TD) [57,58,59], TD-DFT, em nível de teoria RB3LYP/6-31G(d) como está implementado no

programa Gaussian 03. Apenas cálculos de *single point* foram realizados para obtenção dessas energias, uma vez que, no estado excitado, cálculos de otimização de geometria e freqüências requerem um grande custo computacional.

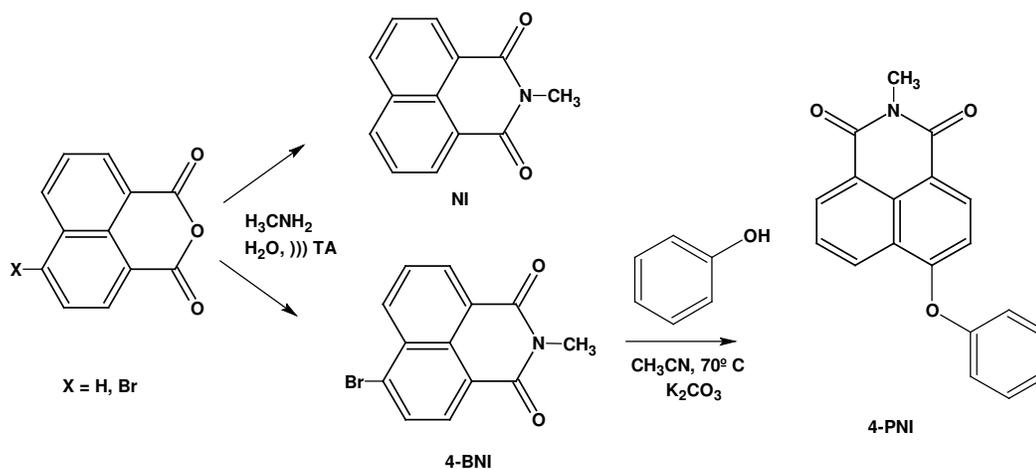
A análise topográfica da densidade de cargas eletrônicas foi desenvolvida pelo uso do esquema CHELPG [60]. Nesse esquema as cargas atômicas são ajustadas para reproduzir o potencial eletrostático molecular (MEP) em um número de pontos em torno da molécula. A escolha do esquema CHELPG para descrever a distribuição de cargas nas moléculas é justificada por este apresentar resultados mais confiáveis de cargas que o método de Mulliken, sendo que este último é o método padrão de cargas obtidas pelo programa Gaussian 03.

Os cálculos dos orbitais naturais de ligação foram realizados utilizando o programa NBO 5.0 [61], como está implementado o programa Gaussian 03. Os orbitais de fronteiras, HOMO e LUMO, foram representados pelo programa de visualização *Gauss View*, versão 3.09 [62].

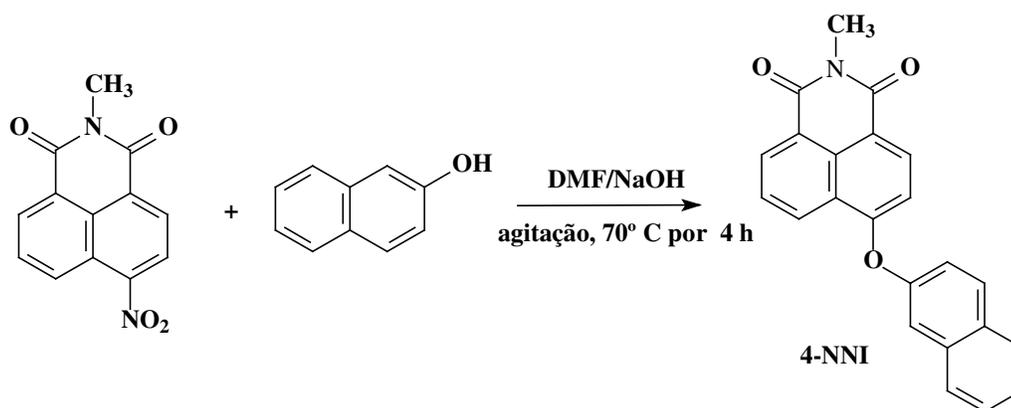
Os resultados teóricos obtidos mostraram que o método RB3LYP/6-31G(d) apresentou resultados em bom entendimento com os experimentais.

III.3- Síntese e Caracterização

As rotas sintéticas dos derivados da 1,8-naftalimida estão apresentadas nos Esquemas 2 e 3.



Esquema 2



Esquema 3

III.3.1- Síntese da N-metil-1,8-naftalimida (NI).

A N-metil-1,8-naftalimida, sintetizada de acordo com o método descrito recentemente [63], foi obtida de uma mistura do 1,8-anidrido naftálico 98 % (1 mmol) e excesso de metilamina (10 mmol) em água (25 mL). A solução foi sonicada e monitorada por CCD usando-se CHCl_3 como eluente. Transcorridas 2 h de reação adicionou-se HCl diluído a mistura, sendo então filtrado e lavado com água em abundância resultando num pó branco. O produto foi seco em estufa a vácuo sob uma temperatura de 60 °C. Rendimento: 85 %; p.f. 210 °C (literatura [63] 208–209 °C). MS (m/z) 211 (M^+ , 100), 183, 167, 127, 75, 63.

III.3.2- Síntese do 4-Br-N-metil-1,8-naftalimida (BNI).

O 4-Br-N-metil-1,8-naftalimida foi obtido nas mesmas condições do composto NI. O composto BNI apresenta coloração branca. Rendimento: 92 %; p.f. 182 °C (literatura [64] 185–186 °C); MS (EI, m/z): 289 (M^+-1 , 100), 291 (M^++1).

III.3.3- Síntese do 4-NO₂-N-metil-1,8-naftalimida (NO₂NI)

O 4-NO₂-N-metil-1,8-naftalimida também foi obtido nas mesmas condições do composto NI, sendo que o produto apresentou coloração amarelo-claro. Rendimento: 94 %; p.f. 206-208 °C (literatura [63] 207–208 °C); MS (EI, m/z) 256 (M⁺, 100), 210, 198, 182, 153.

III.3.4- Síntese do 4-fenóxi-N-metil-1,8-naftalimida (PNI)

Uma mistura do BNI (1 mmol), fenol (2 mmol) e K₂CO₃ (2 mmol) em 25 mL de acetonitrila foi agitada e aquecida a 70 °C por 6 h. Após a reação, o solvente foi evaporado e o produto extraído de uma solução clorofórmio:NaOH 0,5 M resultando num pó amarelo-esverdeado. Rendimento: 89 %; p.f. = 181 °C; MS (EI, m/z): 303 (M⁺, 100), 245, 77, 51.

III.3.5- Síntese do 4-naftóxi-N-metil-1,8-naftalimida (NNI)

O composto NNI foi obtido a partir de uma mistura entre o NO₂NI (1 mmol) e o β-naftol (2 mmol) em DMF 25 mL com NaOH 0,5 M sob agitação. Após a reação adicionou-se água para a obtenção de um pó amarelo

esverdeado. Esse produto foi então lavado com bastante água para tirar o excesso de β -naftol. Rendimento: 90 %; p.f. 176 °C.

IV- Resultados e Discussão

IV.1- Caracterização

As sínteses foram realizadas em duas etapas: I) ultra-som; e II) refluxo. A primeira etapa apresenta bons rendimentos (82-94 %) em curtos períodos de tempo. Enquanto a segunda etapa, substituição nucleofílica aromática, demanda um pouco mais de tempo (4-6 h), e apresentam rendimentos de 89 e 90 % para o PNI e NNI, respectivamente. Esses compostos apresentam boa solubilidade nos solventes orgânicos mais comuns, tais como: hexano, clorofórmio, acetona, THF, DMF, DMSO e etc.

Os estiramentos e as deformações vibracionais dos grupos funcionais na região do infravermelho (IV) dos compostos estudados estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2: bandas de absorção na região do infravermelho dos compostos NI, BNI, NO₂NI, PNI e NNI em cm⁻¹.

compostos	ν_{C-H} (Ar)	$\nu^{s}_{C=O}$	$\nu^{ass}_{C=O}$	ν_{C-C} (Ar)	ν_{C-N-C} (imida)	ν_{C-O-C}	δ_{C-H} (Ar)
NI	3072	1700	1668	1590	1399	1284	777
BNI	3058	1701	1661	1589	1357	1284	774
NO ₂ NI	3080	1701	1673	1527	1353	1294	786
PNI	3059	1695	1657	1580	1357	1252	779
NNI	3058	1695	1655	1581	1357	1249	778

Por IV verificamos a formação das imidas pelo completo desaparecimento da banda em 1780 cm^{-1} do anidrido (-OC-O-CO-) e aparecimento de duas bandas em 1700 e 1668 cm^{-1} dos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo C=O, respectivamente, conforme podemos observar na Figura 11. Ainda por IV, podemos verificar a substituição dos grupos -Br e -NO₂, presentes na posição C-4 dos compostos de partida, na formação dos compostos PNI e NNI, pelo desaparecimento das bandas em 1420 e 1350 cm^{-1} , respectivamente (Figura 12).

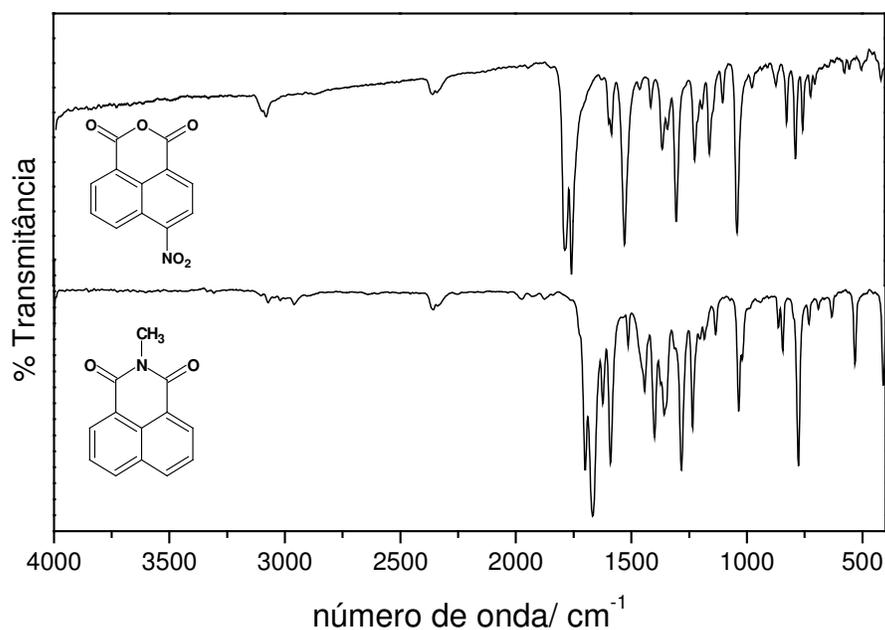


Figura 11: espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos 4-NO₂-anidrido naftálico e NI.

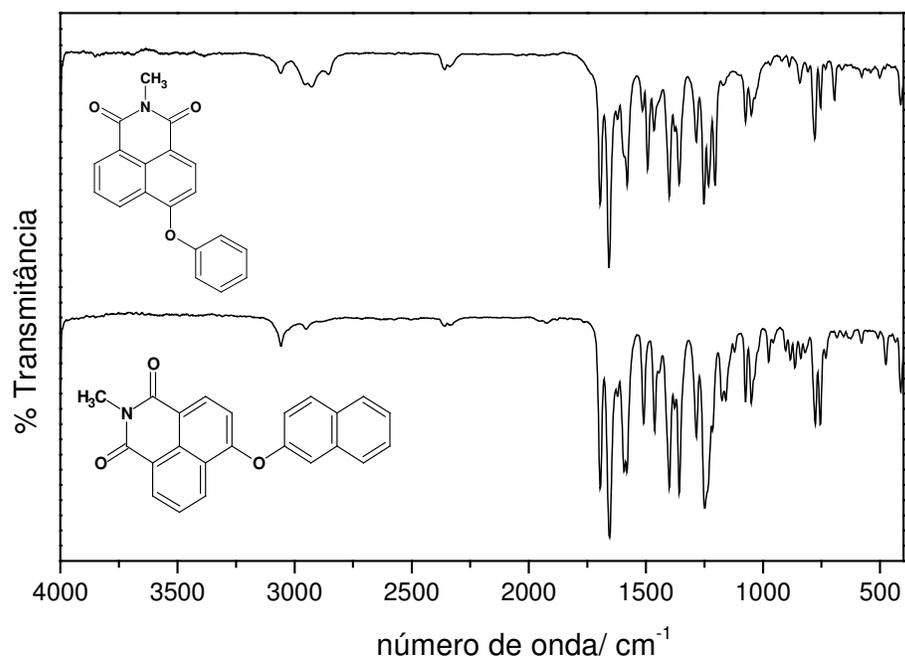


Figura 12: espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos PNI e NNI.

Os compostos foram purificados em clorofórmio e tiveram seus pesos moleculares confirmados por espectrometria de massas, em que o respectivo cromatograma e o fragmentograma do pico para o composto PNI estão exemplificados na Figura 13. Observamos ainda que o composto apresenta apenas um pico é o indicativo de um alto grau de pureza da amostra.

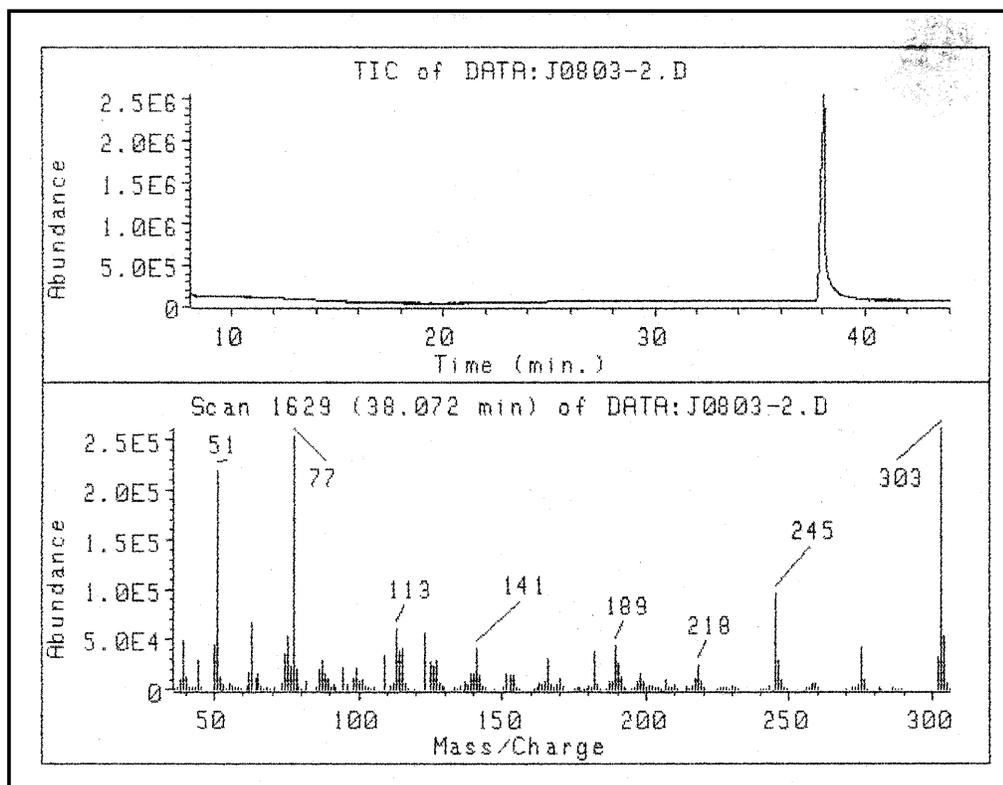


Figura 13: fragmentograma do composto PNI.

No fragmentograma verificamos a presença do fragmento m/z 303 (íon molecular) com a maior abundância (pico base) devido a alta estabilidade da molécula em decorrência dos anéis aromáticos. Outro fragmento que merece destaque é o m/z 77 que é resultante da quebra da ligação entre o anel benzeno e o oxigênio presente na posição C-4 da naftalimida.

Por RMN de ^1H tivemos a confirmação estrutural dos compostos. Uma vez que, tanto a área quanto o número de sinais nos respectivos espectros de ressonância estão de acordo com o número de hidrogênios presentes nos compostos.

Nas Figuras de 14 a 17 apresentamos os espectros de RMN de ^1H dos compostos sintetizados. Enquanto na Figura 18, temos espectros do PNI em dois solventes distintos: CD_3Cl e CD_2Cl_2 . Neste último, observamos uma melhor resolução espectral e o pico que aparece em δ 7,26 (ppm) referente ao CD_3Cl é eliminado, por causa da troca de solvente, passando a não influenciar na determinação da integral dos picos. As constantes de acoplamento e os deslocamentos químicos estão sumarizados na Tabela 3.

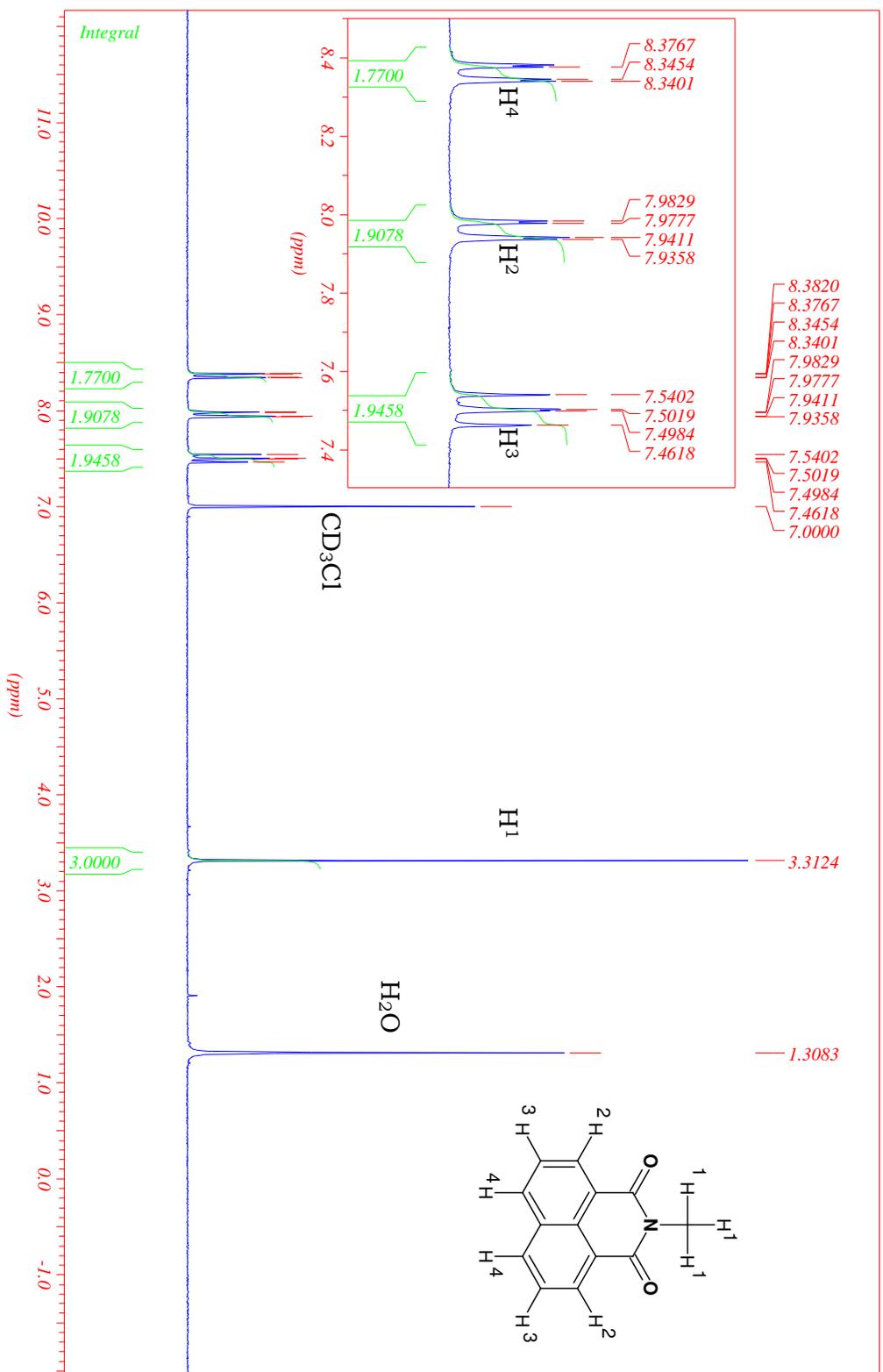


Figura 14: espectro de RMN de ¹H do composto NI.

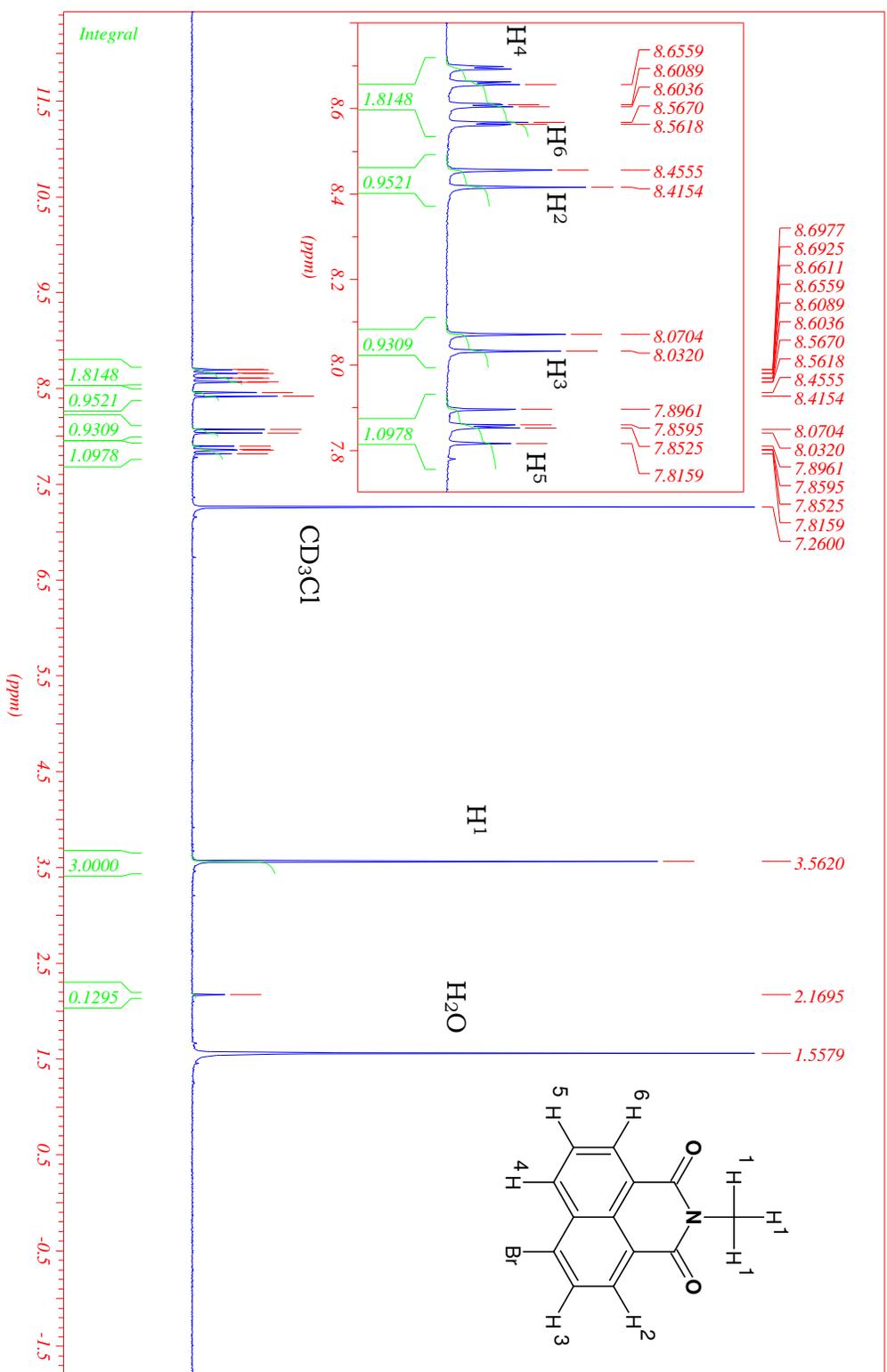


Figura 15: espectro de RMN de ¹H do composto BNI.

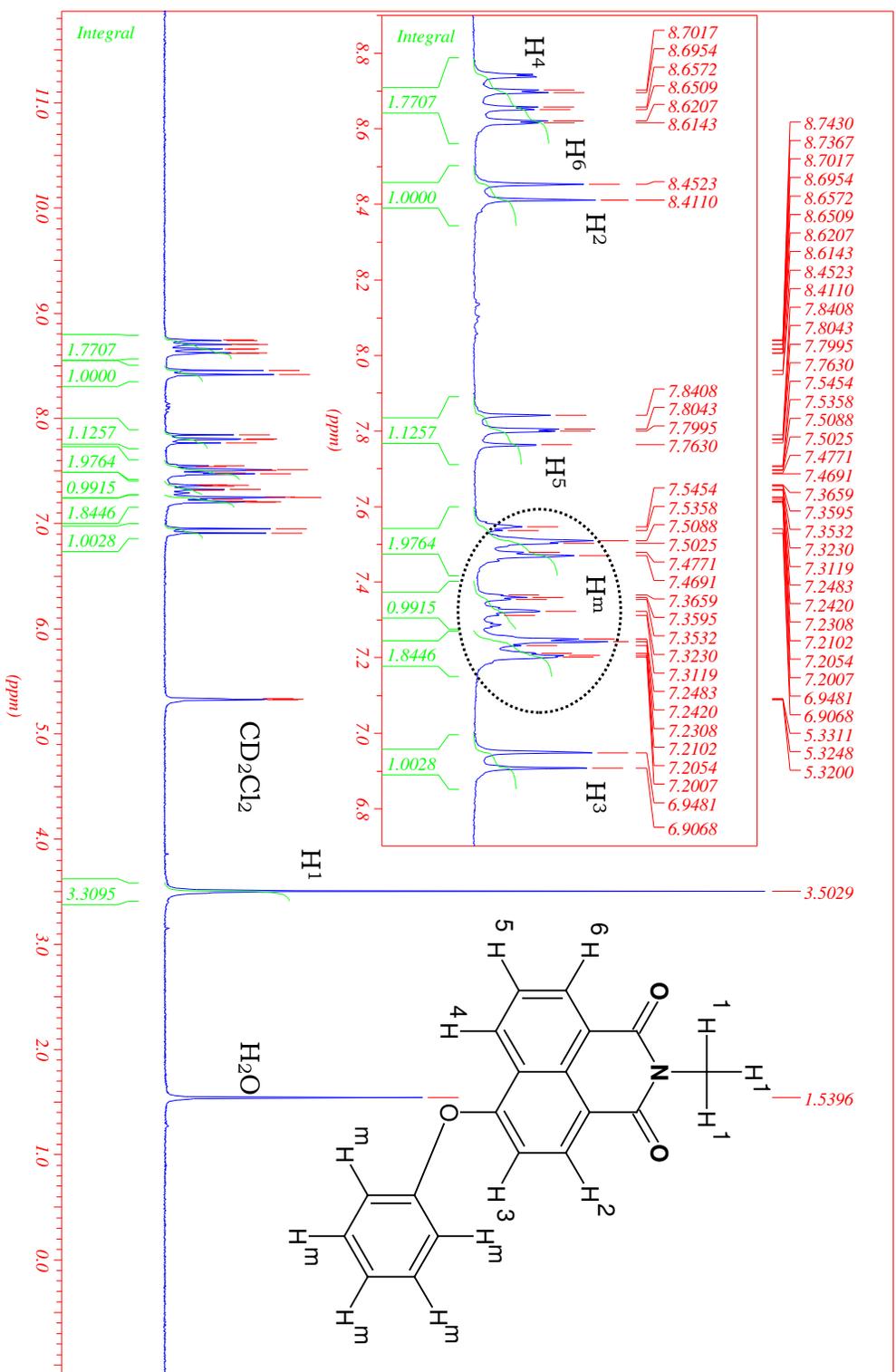


Figura 16: espectro de RMN de ^1H do composto PNI.

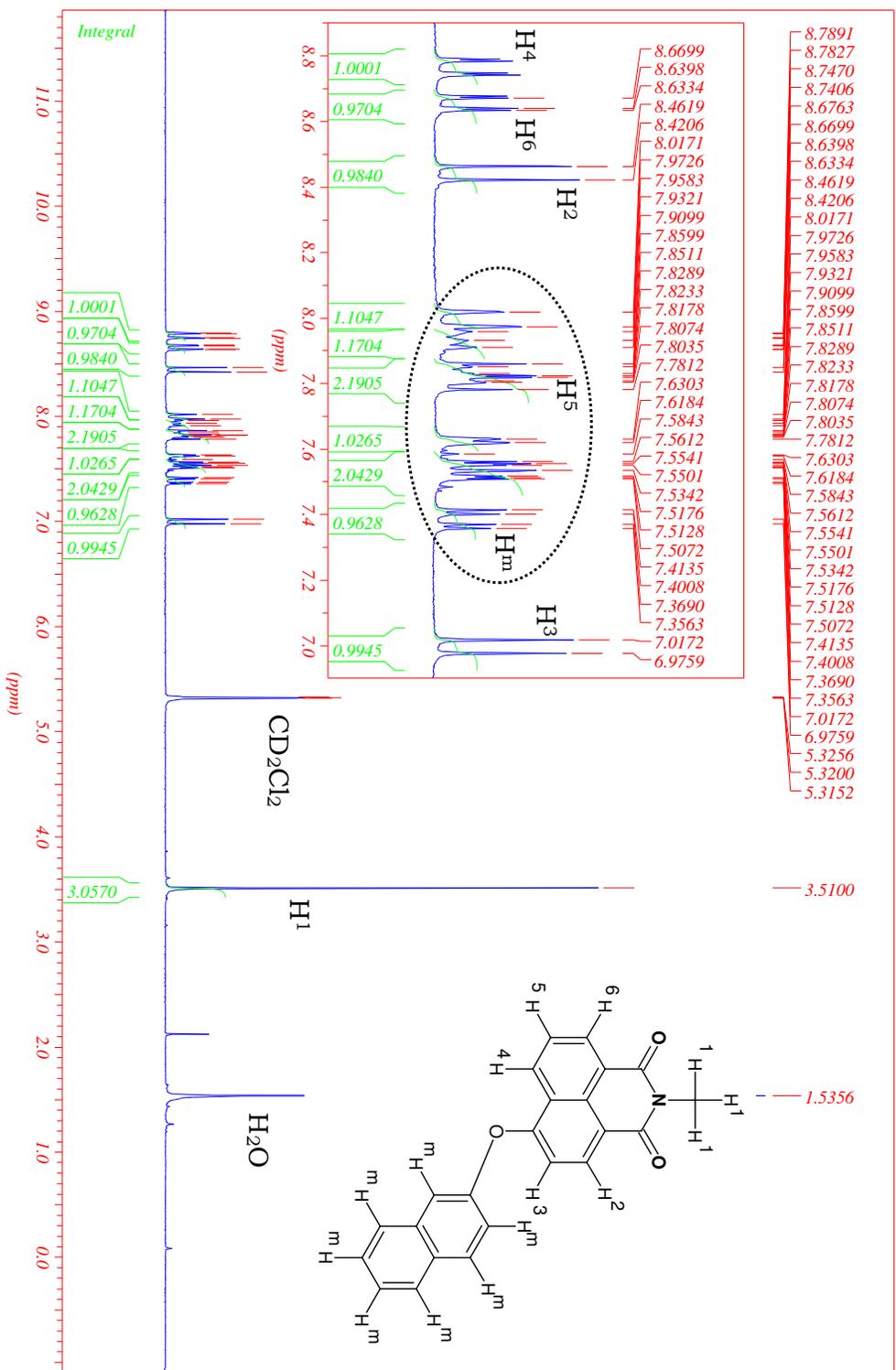


Figura 17: espectro de RMN de ^1H do composto NNI.

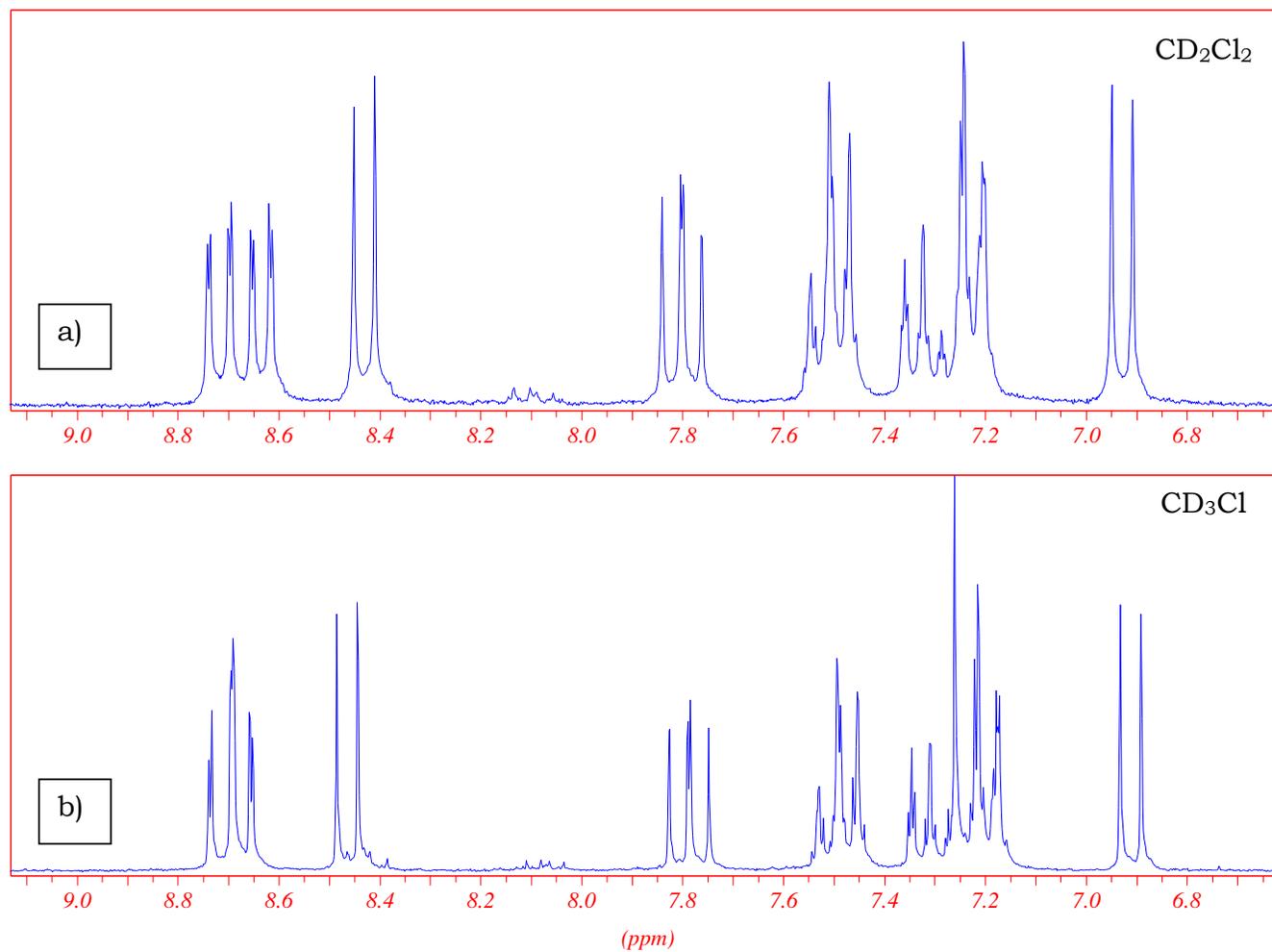


Figura 18: espectro de RMN de ^1H do composto PNI em a) CD_2Cl_2 e b) CD_3Cl .

Tabela 3: constantes de acoplamento e deslocamentos químico dos compostos.

Compostos	δ (ppm)	constante de acoplamento (Hz)
NI	3,31	s, 3H, CH ₃
	7,50	t; $J = 7,6$; 1 H, Ar
	7,96	dd; $J = 8,4$; $J = 1,0$; 1 H, Ar
	8,36	dd; $J = 7,3$; $J = 1,0$; 1 H, Ar
BNI	3,50	s, 3H, CH ₃
	7,77	dd, $J = 8,4$ Hz, $J = 7,3$ Hz, 1H, Ar
	7,97	d, $J = 7,6$ Hz, 1H, Ar
	8,34	d, $J = 7,6$ Hz, 1H, Ar
	8,49	dd, $J = 8,4$ Hz, $J = 1,2$ Hz, 1H, Ar
	8,58	dd, $J = 8,4$ Hz, $J = 1,2$ Hz, 1H, Ar
PNI	3,50	s, 3H, CH ₃
	7,00	d, $J = 8,2$ Hz, 1H, Ar
	7,20-7,46	m, 5H, Ar
	7,80	dd, $J = 8,2$ Hz, $J = 7,3$ Hz, 1H, Ar
	8,43	d, $J = 8,2$ Hz, 1H, Ar
	8,63	dd, $J = 7,3$ Hz, $J = 1,2$ Hz, 1H, Ar
	8,72	dd, $J = 7,3$ Hz, $J = 1,2$ Hz, 1H, Ar
NNI	3,50	s, 3H, CH ₃
	6,99	d, $J = 8,2$ Hz, 1H, Ar
	7,83	m, 1H, Ar
	7,35-8,01	m, 7H, Ar
	8,44	d, $J = 8,2$ Hz, 1H, Ar
	8,65	dd, $J = 7,3$ Hz, $J = 1,2$ Hz, 1H, Ar
	8,76	dd, $J = 8,2$ Hz, $J = 1,2$ Hz, 1H, Ar

IV.2- Estudos de espectroscopia eletrônica

IV.2.1- Estado estacionário

IV.2.1.1- composto PNI

A absorção de luz em 360 nm dos compostos obedece a Lei Lambert-Beer conforme está indicado na Figura 19 para o composto PNI. A inclinação da reta nos fornece a absorvidade molar ($\epsilon = 10420 \pm 199 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

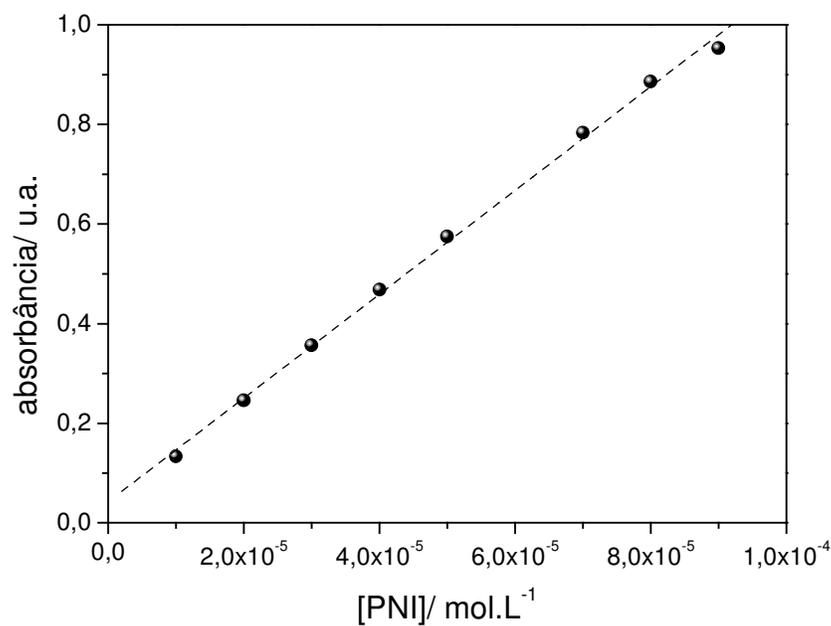


Figura 19: variação da concentração do PNI em acetona em obediência a Lei de Lambert-Beer ($r=0,9989$). A inclinação da reta fornece a absorvidade molar ($\epsilon = 10420 \pm 199 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Continuando ainda com os estudos de variação da concentração, determinamos espectros de emissão e monitoramos os de excitação e verificamos distorções em altas concentrações que provavelmente ocorre pela formação de agregados (ver Figura 20).

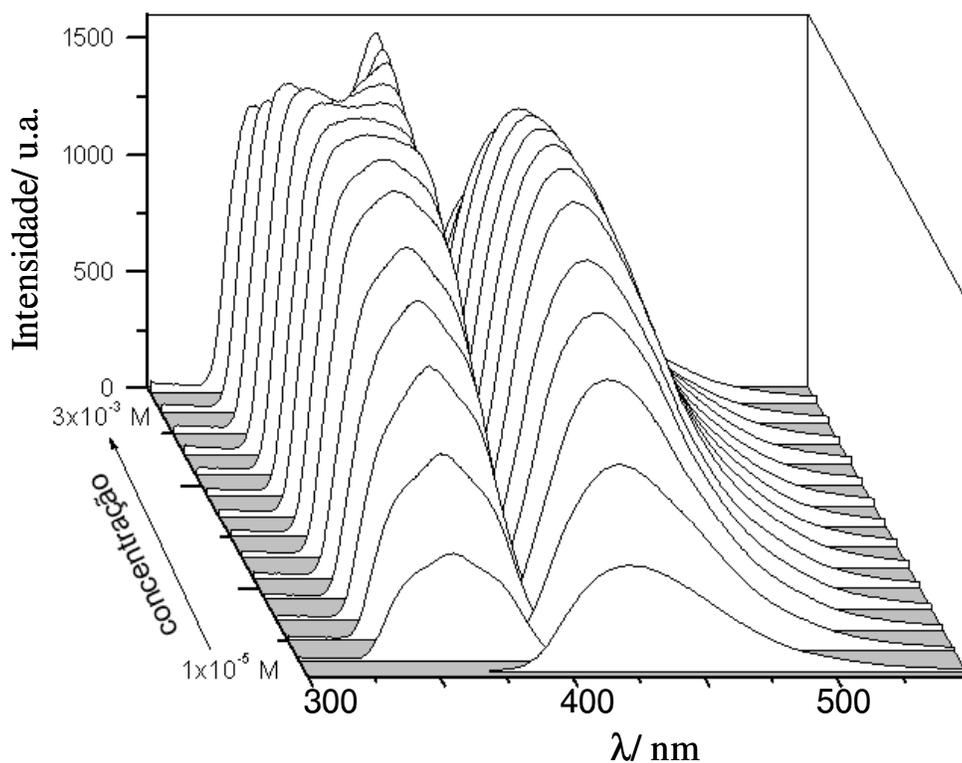


Figura 20: espectros de excitação de emissão do PNI com a variação da concentração.

Pela Figura 21, observamos que os máximos de absorção do PNI sofrem pouca alteração com a variação da polaridade do solvente. Isso indica que no estado fundamental não temos nenhuma interação forte com o solvente, da mesma forma que encontramos para outros derivados da 1,8-naftalimida [65].

Devido às diferenças no rendimento quântico nos diferentes solventes, os espectros de emissão de fluorescência também foram normalizados para uma melhor visualização dos deslocamentos espectrais. Observamos na Figura 22 que o espectro de fluorescência do PNI depende da natureza do solvente. Basicamente seu espectro de emissão é caracterizado por uma banda larga sem estrutura vibracional, exceto para o hexano, como imagem especular do espectro de absorção. Observamos também que o deslocamento de Stokes aumenta com a polaridade do solvente.

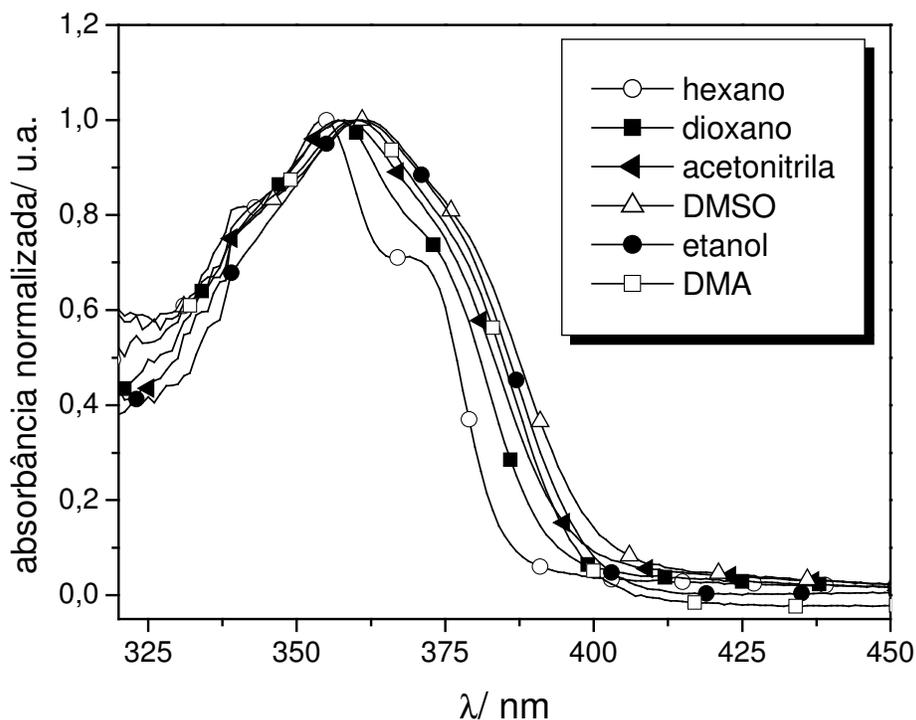


Figura 21: espectro normalizado de absorção do PNI em diferentes solventes: (○)hexano; (■)dioxano; (◄)acetonitrila; (Δ) DMSO; (●) etanol; (□) DMA.

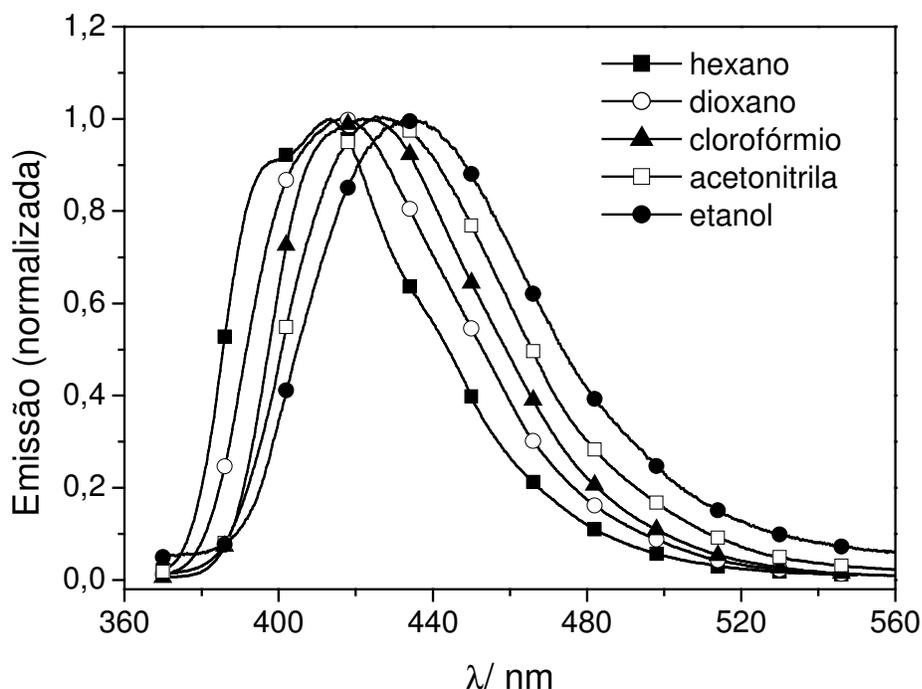


Figura 22: espectro normalizado de emissão de fluorescência do PNI em diferentes solventes: (■) hexano; (○) dioxano; (▲) clorofórmio; (□) acetonitrila; (●) etanol.

Com o intuito de avaliarmos o efeito da substituição do grupo fenóxi na posição C-4 da 1,8-naftalimida, as características fotofísicas dos compostos NI e PNI foram avaliadas em solventes orgânicos com diferentes polaridades. As propriedades espectrais da absorção e da fluorescência dos compostos, tais como: máximos de absorção (λ_a), fluorescência (λ_f), coeficiente de extinção (ϵ), deslocamento de Stokes ($\nu_a - \nu_f$) e rendimento quântico (ϕ_f) estão indicados na Tabela 4. O alto coeficiente de extinção ($\epsilon = 11.000-13.700$) mostra que a transição eletrônica do primeiro estado excitado é do tipo π, π^* , comportamento semelhante a outros derivados, como as 2,3-naftalimidias [66].

Tabela 4: características fotofísicas do PNI.

Solventes	λ_a (nm)	λ_f (nm)	$\nu_a-\nu_f$ (cm ⁻¹)	ϕ_f	ϵ (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
Hexano	354	404,8	3545	0,53	13573
1,4-dioxano	357	417,2	3976	0,92	12052
DMSO	361	442,4	4027	0,05	12004
clorofórmio	364	423,4	3854	0,90	13698
metanol	361	442,0	5076	0,05	11957
etanol	361	434,6	4691	0,12	11686
acetoneitrila	358	428,2	4579	0,29	12897
DMA	360	430,6	4554	0,27	11511
acetona	357	422,8	4359	0,44	10420
octanol	361	426,6	4260	0,67	11904
tolueno	357	415,8	3961	0,72	13385
benzeno	358	416,4	3918	0,70	13323
THF	358	419,0	4067	0,85	11946
acetate de etila	356	417,6	4143	0,82	13273
éter	356	414,2	3947	0,96	13683
n-pentano	354	405,6	3594	0,97	13687
etileglicol	366	447,6	4981	0,07	12226
2-propanol	361	431,2	4510	0,35	13043

Os máximos de absorção e de emissão do PNI, quando comparados com a NI não substituída, têm um deslocamento batocrômico de 27 e 42 nm, respectivamente (Figura 23), indicando dessa forma que o estado excitado singlete tem influência de um estado de transferência de carga (CT). O processo de transferência de carga é possível devido à habilidade eletrodadora do grupo fenóxi na posição C-4. O mesmo argumento foi usado para explicar a fotofísica do 4-metóxi-1,8-naftalimida (MNI) por outros pesquisadores [67].

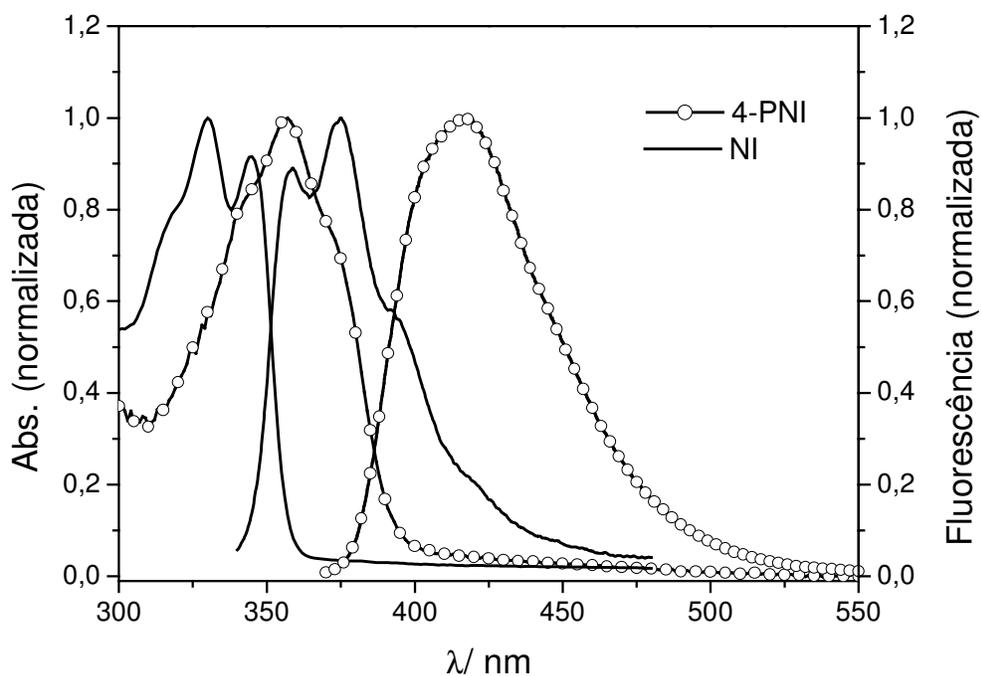


Figura 23: espectros de absorção e de emissão de fluorescência dos compostos NI e 4-PNI ($\lambda_{\text{ex}} = 330$ e 360 nm, respectivamente) em dioxano $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$; (—) NI e (●) 4-PNI.

O deslocamento de Stokes para o PNI é 3.500 cm^{-1} em hexano e aumenta para 5.000 cm^{-1} em metanol. Esses resultados são semelhantes aos encontrados para derivados alcóxi-substituídos da 1,8-naftalimida [68]. Em solventes polares, o alto deslocamento de Stokes é devido a maior estabilização do estado S_1 com uma contribuição de um estado de transferência de carga intramolecular [69]. Efeitos similares foram observados para o MNI que também possui um substituinte eletro-doador na posição C-4 [12].

A variação no momento de dipolo do composto PNI foi estimada em $5,2 \pm 0,2\text{ D}$ com base na inclinação da reta do gráfico da Figura 24. Este valor está próximo dos valores encontrados na literatura para derivados de naftalimidias com substituintes alcóxi.

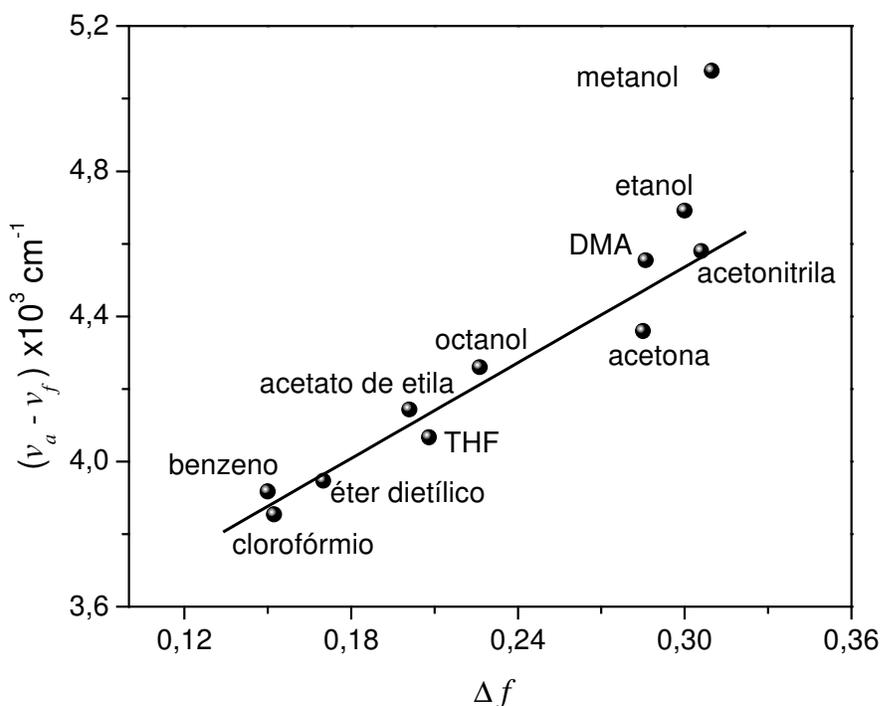


Figura 24: deslocamento de Stokes *vs.* Parâmetro da polaridade do solvente, Δf , de acordo com a equação (1). A linha corresponde ao ajuste de correlação linear ($r=0,9736$) com exceção dos valores obtidos para os solventes etanol e metanol.

A adição de água nas soluções dos compostos NI e PNI em dioxano altera as suas emissões de fluorescência por diferentes mecanismos. No caso do NI, a adição de 15 mL (30 % de água v/v em dioxano) aumenta a sua intensidade de fluorescência em 8-vezes (Figura 25). Este aumento é interpretado como uma interação entre o NI com os grupos carbonila [70,71] que reduz o cruzamento intersistemas (ISC) do S_1 para um T_1 e, conseqüentemente, aumenta o rendimento quântico. Entretanto, com o PNI, a intensidade de emissão diminui paulatinamente e desloca para o vermelho com pequenas quantidades de água. O espectro do PNI em dioxano em várias concentrações de água está mostrado na Figura 26. Esse composto tem maior intensidade de fluorescência em solventes apolares do que em polares.

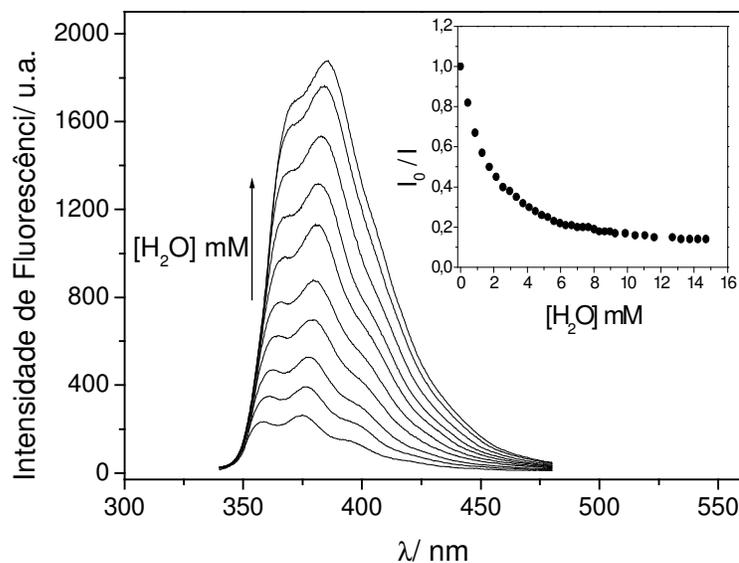


Figura 25: espectro de fluorescência do NI em dioxano em várias concentrações de água. A intensidade de fluorescência está em ordem crescente de intensidade com a adição de água de 0 a 15,0 mM. Gráfico inserido: Stern-Volmer dos dados.

Alguns estudos feitos para o 4-metóxi-N-metil-1,8-naftalimida não apresentam alterações em seu rendimento quântico (ϕ) nem em seu tempo-de-vida (τ) com adição de 2 % de uma solução ácida [72]. Isso indica, que para o NI, o efeito na carbonila imídica é pronunciado, e que pode promover apenas uma pequena estabilização do orbital LUMO. Contrastando com esses resultados, observamos que o PNI apresenta significativas alterações em suas propriedades fotofísicas em solventes próticos (ver Tabela 4). É válido lembrar que quando o grupo fenóxi substitui o hidrogênio na posição C-4 não temos alterações espectrais significativas para a adição de água até 3 mM. Entretanto, para adições superiores a esta concentração, verificamos um deslocamento batocrômico do máximo de emissão e uma diminuição de sua intensidade de fluorescência quando comparado com a emissão em dioxano puro (ver Figura 26). Uma provável explicação será apresentada na Secção IV.5 com base nos cálculos quânticos.

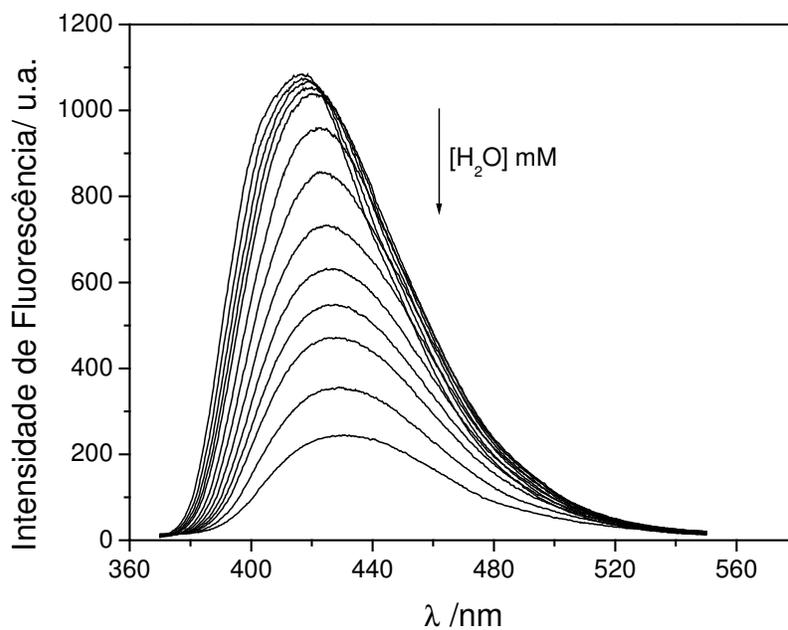


Figura 26: supressão de fluorescência do PNI em dioxano com adição de água de 0 a 15,0 mM.

IV.2.1.2- composto NNI

Os mesmos experimentos do estado estacionário que foram realizados para PNI também foram realizados para o NNI numa tentativa de avaliarmos a força do caráter doador do grupo naftóxi na posição C-4 em função das propriedades fotofísicas. Os dados obtidos estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5: Características fotofísicas do NNI.

Solventes	λ_a (nm)	λ_f (nm)	$\nu_a-\nu_f$ (cm ⁻¹)	ϕ_f	ϵ (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
hexadecano	357	409,8	3609	0,922	14472
hexano	356	408,4	3604	0,581	14684
1,4-dioxano	358	429,4	4645	0,367	13275
éter etílico	357	430	4755	0,027	14646
diclorometano	363	442	4924	0,019	14742
acetona	359	443,4	5302	0,016	12967
acetonitrila	360	448,6	5102	0,012	14353
etanol	363	439,6	4800	0,014	13543

A introdução do grupo naftóxi provoca um deslocamento batocrômico de 28 nm no máximo de absorção do composto NNI em relação ao NI, mas que é semelhante ao PNI (ver Figura 27). Esse deslocamento pode ser justificado pelas mesmas razões mencionadas para o PNI na Seção IV.2.1.1. A forma mais alargada da banda de emissão, apresentada na Figura 28, também sugere a existência uma banda de transferência de carga (CT) em função da presença desse grupo.

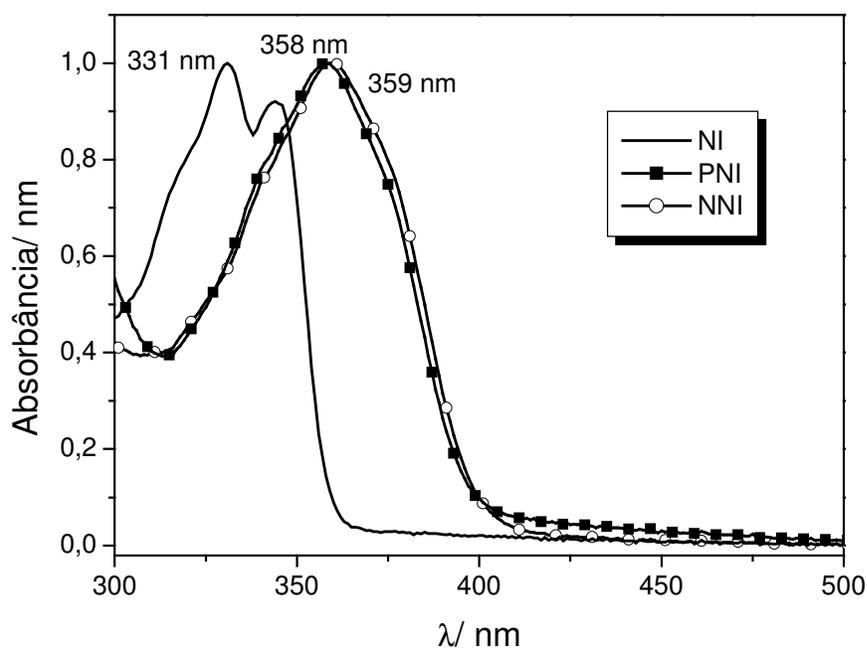


Figura 27: espectros de absorção dos compostos NI ($\lambda_{\text{ex}} = 330$), PNI e NNI ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm) em acetonitrila $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$; (—) NI, (■) PNI e (○) NNI.

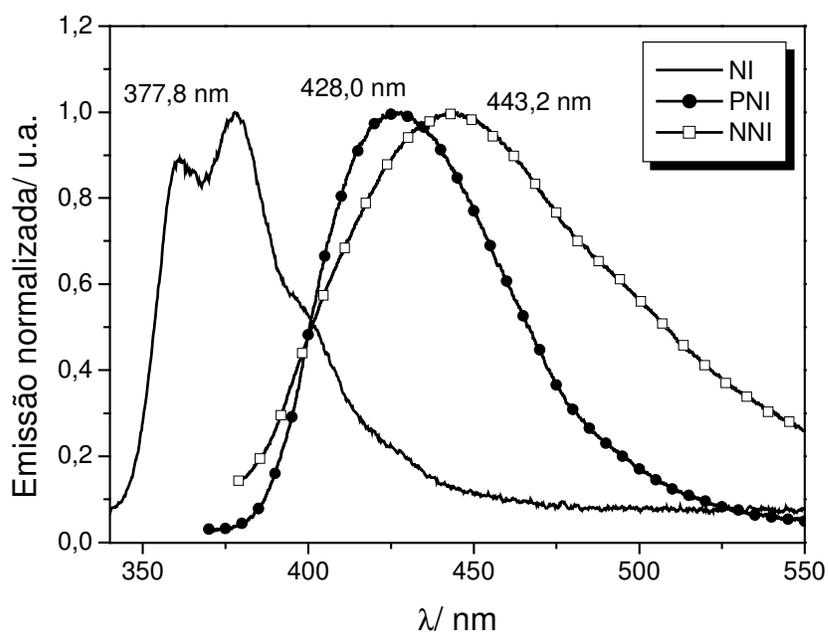


Figura 28: espectros de emissão dos compostos NI ($\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm), PNI e NNI ($\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm) em acetonitrila $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$; (—) NI, (■) PNI e (○) NNI.

Na Figura 29, temos espectros de absorção do NNI em função da variação da polaridade dos solventes. É evidente que esses espectros de absorção têm pouca dependência da polaridade do solvente. Isso é um indicativo, assim como no PNI, de que o NNI também não sofre alteração em sua energia de transição do estado fundamental para o estado excitado $S_0 \rightarrow S_1$. Por outro lado, a posição espectral do máximo de emissão depende da polaridade do solvente em aproximadamente 40 nm variando-se do hexano à acetonitrila (Figura 30). Esses resultados sugerem que no estado excitado S_1 o NNI se torna mais polar como será visto mais adiante.

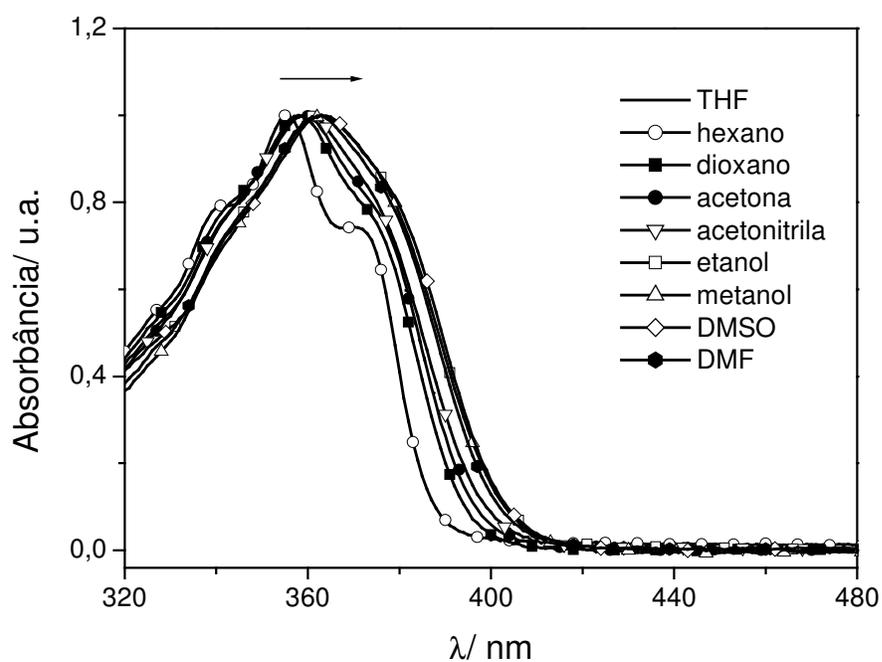


Figura 29: dependência do máximo de absorção com a variação da polaridade do solvente. Os espectros foram normalizados para visualizarmos melhor os deslocamentos.

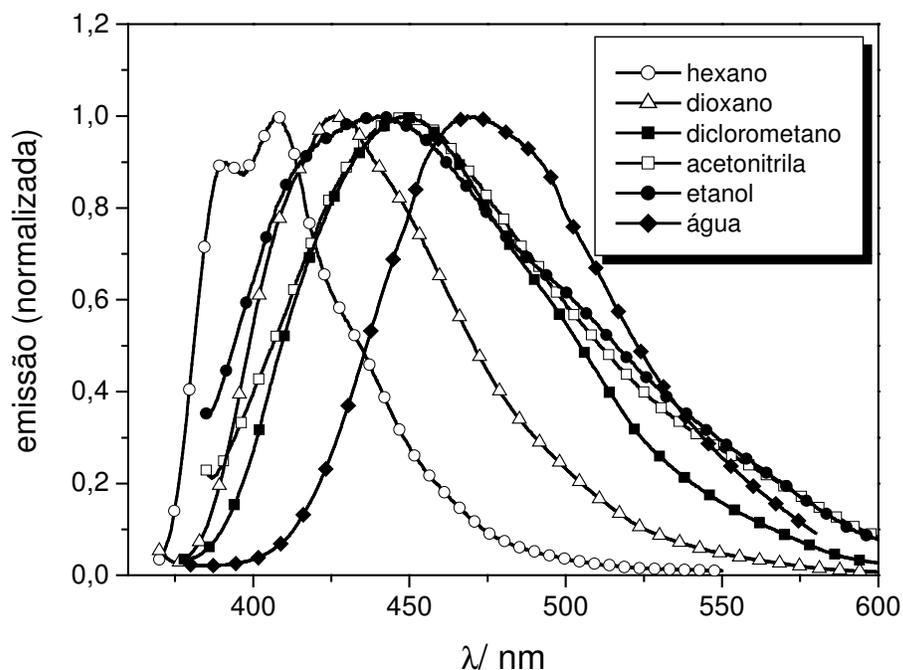


Figura 30: dependência do máximo de emissão com a variação da polaridade do solvente. Os espectros foram normalizados para visualizarmos melhor os deslocamentos. Os solventes estão organizados em ordem crescente de polaridade do hexano à água.

O momento de dipolo do estado excitado do NNI também foi obtido pelo ajuste da curva de deslocamento de Stokes do espectro de emissão pela Equação 1 em 6,1 D (Figura 31). Esse valor é maior do que os 5,4 D encontrados para o PNI e corrobora com os dados apresentados na Figura 30 uma vez que justificaria o maior deslocamento de Stokes para o NNI em relação ao PNI.

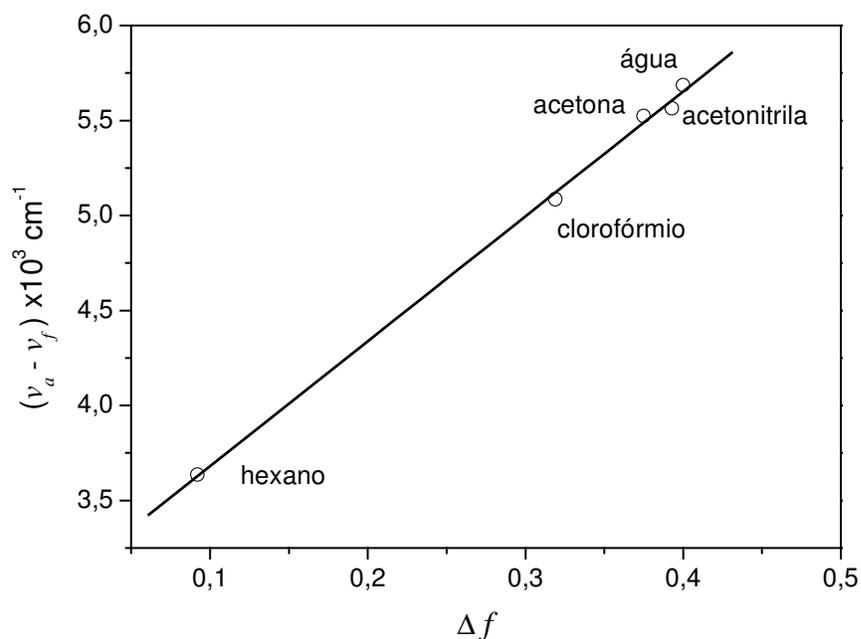


Figura 31: deslocamento de Stokes *vs.* Parâmetro da polaridade do solvente, Δf , de acordo com a equação (1) para o NNI no solventes: hexano, clorofórmio, acetona, acetonitrila e água. A linha corresponde ao ajuste de correlação linear ($r=0,9990$).

IV.3- Características espectrais resolvidas no tempo

Para obtermos mais informação sobre a dinâmica do estado excitado do PNI, em diferentes meios, o comportamento do decaimento de fluorescência do composto NI também foi estudado em alguns solventes de diferentes polaridades. Os dados obtidos para os compostos NI e PNI estão apresentados na Tabela 6, enquanto para o composto NNI está apresentado na Tabela 7.

Tabela 6: Tempos de vida (τ_f) em ns dos compostos NI e PNI em solventes de diferentes polaridades.

Compostos	Solventes	Tempos de vida (ns)
NI	Metanol	0,7
	Metanol:água (20%)	1,1
	Metanol:água (50%)	1,8
	água	2,1
4-PNI	dioxano	6,0
	dioxano/água (3%)	3,5
	dioxano/água (20%)	2,6
	clorofórmio	5,8
	hexano	4,5

Tabela 7: Tempos de vida (τ_f) em ns do composto NNI em diferentes solventes.

Tempos de vida/ ns		
Solventes	τ_1	τ_2
CCl ₄	3,68 [0,78]	0,19 [0,22]
dodecano	3,86 [0,97]	0,007 [0,03]
acetonitrila	0,98 [0,99]	0,006 [0,01]
etanol	1,00 [0,99]	0,006 [0,01]

[] parâmetro pré-exponencial.

O sistema NI tem um tempo de vida abaixo de 1 ns em metanol, mas esse tempo de vida aumenta com a adição de água, sugerindo que deve se formar uma ligação de hidrogênio com o grupo carbonila, diminuindo o caráter n,π^* do NI no estado excitado [73].

O rendimento quântico do NI é 0,005 em hexano e esse valor aumenta para 0,22 em etanol (solvente prótico polar). A fraca fluorescência pode está relacionada ao caráter do estado excitado singlete mais baixo (S_1^*), em que é uma mistura dos estados π,π^* e n,π^* [74]. Por outro lado, o PNI em dioxano tem seu tempo de vida diminuído de 6 para 2,6 ns com o acréscimo de água na concentração de 0-20 %. Esse efeito tem direção oposta ao observado para o NI na mistura metanol/água, que indica a predominância do efeito de transferência de carga sobre o efeito das interações específicas das carbonilas com o solvente. O efeito do substituinte eletro-doador na posição C-4 parece ir além da estabilização do estado de transferência de carga [75]. Entretanto, ambos os grupos, o fenóxi e as carbonilas [76,77], podem interagir com solventes polares próticos por ligação de hidrogênio.

Podemos visualizar melhor a supressão de emissão dos compostos NI e PNI com água pelas curvas de decaimento. Observamos na Figura 32 o aumento do tempo de vida do NI de 0,7 ns em metanol para 2,1 ns em água. Na Figura 33, temos o perfil do decaimento do PNI, em dioxano puro e na mistura dioxano/água e os seus tempos de vida diminuem de 6,0 para 2,6 ns, respectivamente.

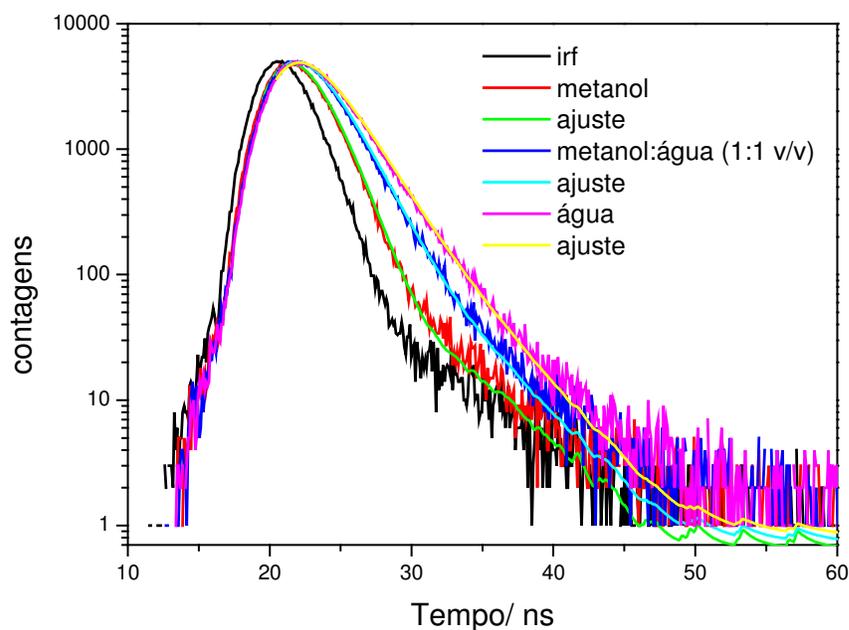


Figura 32: curva de decaimento do NI em metanol, água e metanol:água [1:1 (v/v)].

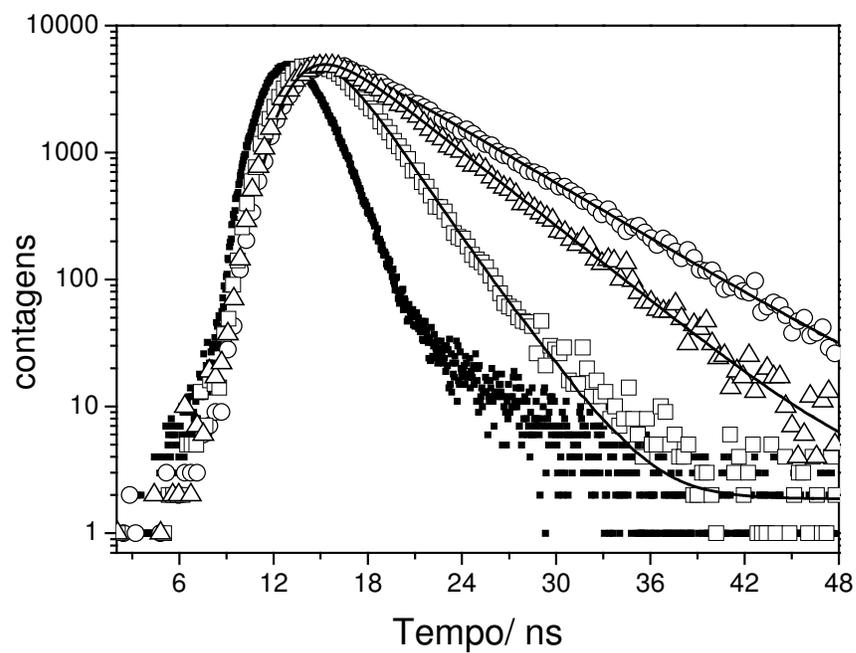


Figura 33: decaimento do 4-PNI em dioxano (○) e da supressão com adição de água: (Δ) 10 %; (□) 20 %; (■) irf.

O gráfico de Stern-Volmer da fluorescência do estado estacionário e resolvido no tempo apresenta um comportamento não usual. Observamos que estes apresentam uma curvatura conforme podemos observar na Figura 34. Isso sugere supressão de fluorescência estática e dinâmica para o PNI. Adições de até 1 mM de água em dioxano tem apenas uma pequena alteração no tempo de vida, similarmente as medidas do estado estacionário. Entretanto, para adições acima de 3 mM de água em dioxano, o processo dominante de supressão é não-linear. Note-se que, o aumento da concentração de água em dioxano acima de 20 % resulta em um tempo de vida de 2,6 ns para o PNI, um valor que é bem próximo do valor de 2 ns do tempo de vida do NI em água. A razão do comportamento do tempo de vida do PNI com a adição paulatina de água em dioxano pode ser uma combinação da velocidade de desativação não-radiativa do estado excitado pela camada de solvatação da água, que é evidenciado pelo deslocamento do espectro de emissão (Figura 26), e a supressão dinâmica pelas moléculas de água livres na solução.

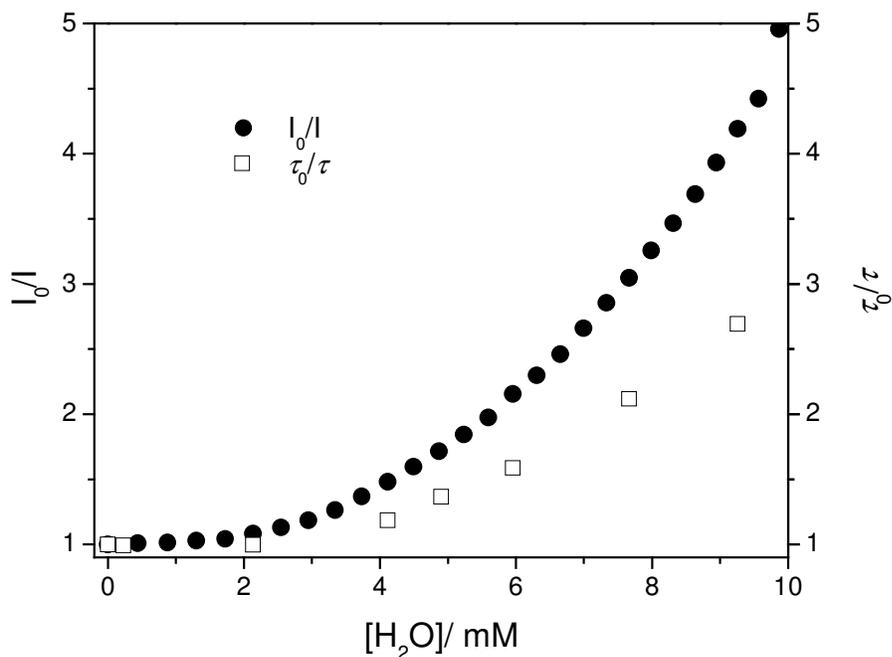


Figura 34: gráfico de Stern-Volmer das medidas de fluorescência do estado estacionário e resolvida no tempo do PNI em dioxano na presença e na ausência de água.

Embora a contribuição para a supressão estática e dinâmica seja não-linear com as adições de água em dioxano a razão entre I_0/I e τ_0/τ dá um comportamento linear conforme podemos observar na Figura 35. A constante aparente de supressão estática K_a calculada pela inclinação da reta nos dá um valor de 60 M^{-1} .

Essa constante estática K_a pode ser atribuída a um tipo de solvatação específica do PNI e dos grupos carbonila por ligações de hidrogênio. O equilíbrio de associação molécula-água pode ser escrito da seguinte forma:



então, o valor de K_a a 298 K indica uma alteração na entalpia (desconsiderando alterações na entropia devido a associação bimolecular) de $-11,9$ KJ/mol. Este valor está de acordo com valores esperados para ligação de hidrogênio moderada, e dá suporte para assumir esse mecanismo de supressão.

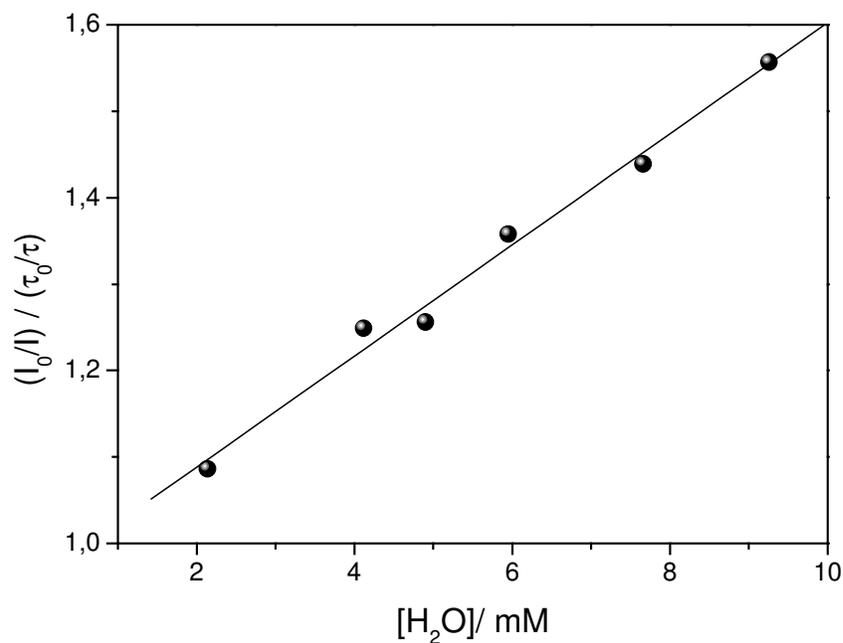


Figura 35: razão entre a intensidade relativa e o tempo de vida em função da concentração de água.

As interações dos fluoróforos com diferentes solventes também podem ser avaliadas em função de parâmetros empíricos do solvente, E_T (30) [39].

Na Figura 36 temos a dependência do máximo de emissão do PNI em função desses parâmetros e observamos um bom coeficiente de correlação ($r = 0,9375$). Esse tipo de estudo solvatocrômico sugere que há uma significativa separação de cargas no estado excitado desse composto influenciando diretamente nas suas propriedades de emissão.

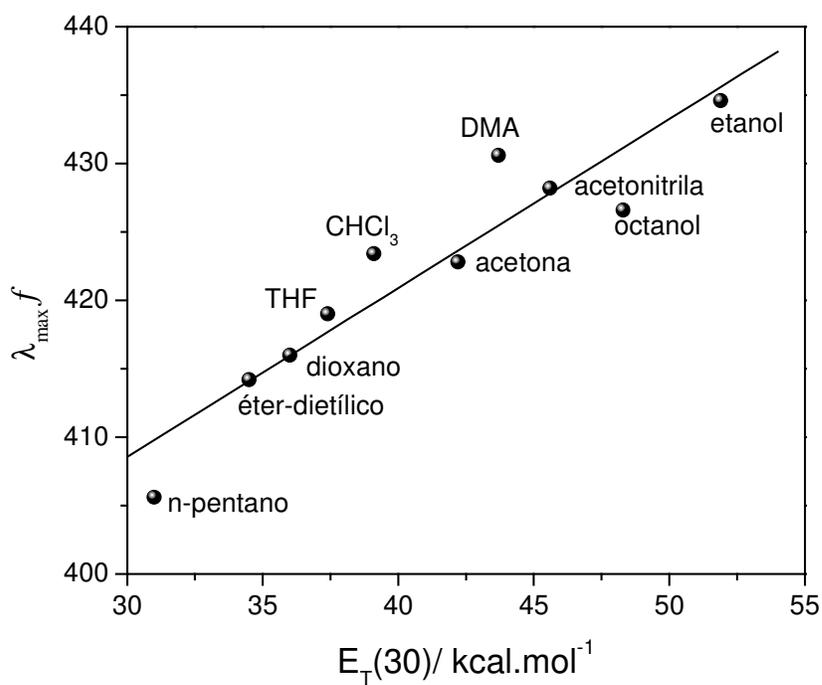


Figura 36: dependência do máximo de fluorescência do PNI sobre os parâmetros empíricos da polaridade do solvente $E_T(30)$.

IV.4- Estudos Voltamétricos

IV.4.1- estudos voltamétricos para o NI

Para correlacionarmos a influência dos substituintes aromáticos com o comportamento eletroquímico, a voltametria do composto modelo NI foi investigada. Para esse composto, o voltamograma exibe um processo de redução, como podemos observar na Figura 37. O processo corresponde a transferência de um elétron ($1e^-$), em que temos a formação de um ânion radical conforme discutido por VIEHBECK *et al.* [78].

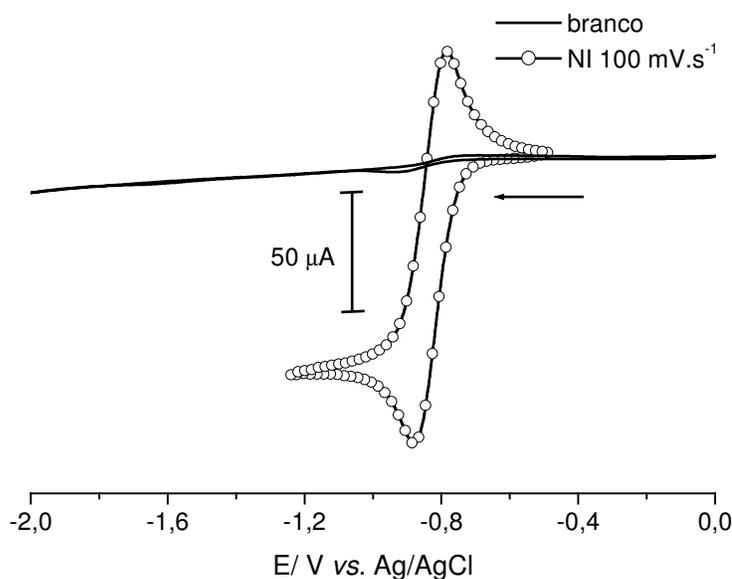


Figura 37: voltamograma cíclico do branco (-) e do NI (\circ) em eletrodo de Au na presença de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA como eletrólito suporte. (velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} ; Ag/AgCl como eletrodo referência)

Os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura indicaram que a separação dos potenciais de pico, ΔE_p , varia pouco com o aumento da velocidade de varredura, como podemos observar na Figura 38 e nos dados presentes na Tabela 8. Tal comportamento é um indicativo de que a transferência de elétrons na superfície do eletrodo é rápida e o processo é bastante reversível.

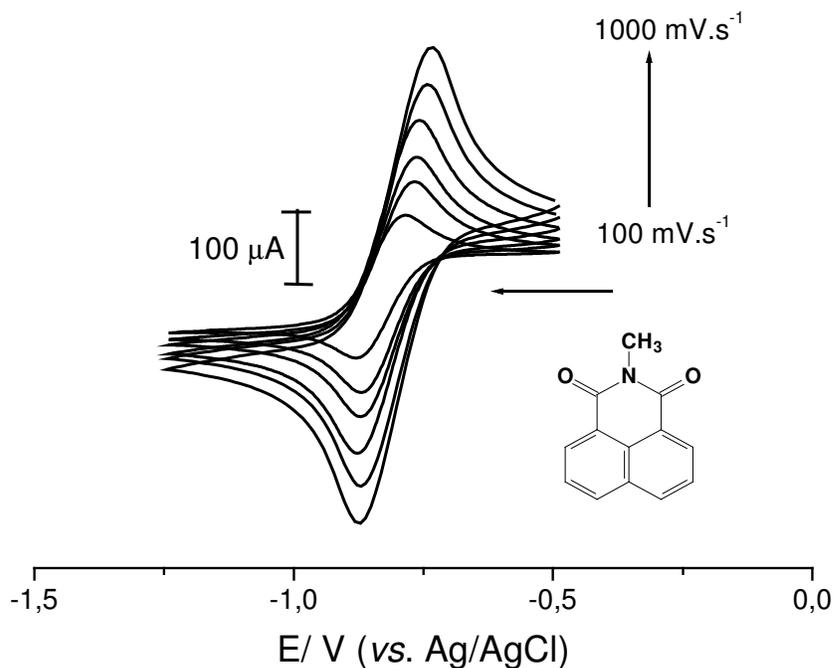


Figura 38: voltamogramas cíclicos do composto NI em diferentes velocidades de varredura 100-1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sobre Au como eletrodo de trabalho e PTBA 0,1 M como eletrólito suporte.

Tabela 8: Parâmetros voltamétricos do NI em diferentes velocidades de varredura (100-1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

$v/ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	E_{pa}/ V	E_{pc}/ V	$\Delta E_p/\text{mV}$	$E_{1/2}/ \text{V}$	$I_{pa}/\mu\text{A}$	$I_{pc}/\mu\text{A}$
100	-0,780	-0,879	99	-0,829	52	-138
200	-0,764	-0,871	107	-0,817	97	-185
300	-0,762	-0,869	107	-0,815	131	-219
500	-0,756	-0,876	120	-0,816	179	-268
700	-0,740	-0,871	131	-0,805	228	-314
1000	-0,735	-0,874	139	-0,804	279	-363

As correntes de pico em função da velocidade de varredura, v , apresentam um coeficiente de correlação linear ($r=0,9885$ e $r=0,9877$) em ambos os processos, anódico e catódico, respectivamente (Figura 39). Enquanto, a correlação linear entre as correntes de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura (I_p vs. $v^{1/2}$) apresenta um ótimo ajuste ($r=0,9998$ e $r=0,9995$, anódico e catódico, respectivamente), mostrada na Figura 40, indicando que o sistema apresenta comportamento similar aqueles em que o processo é governado pela difusão das espécies eletroativas para a superfície do eletrodo [79].

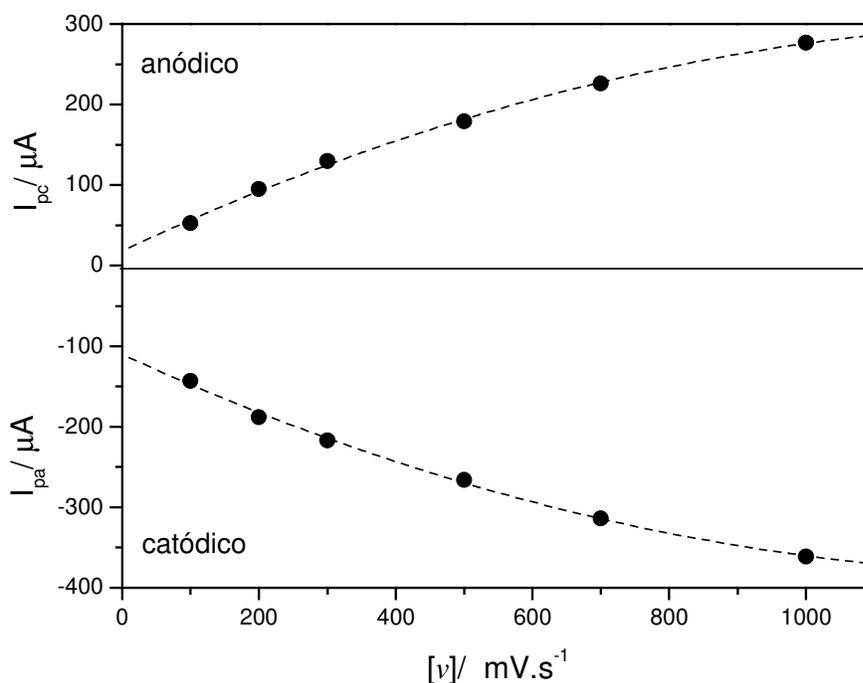


Figura 39: correlação entre as correntes de I_{pa} e I_{pc} com a velocidade de varredura v .

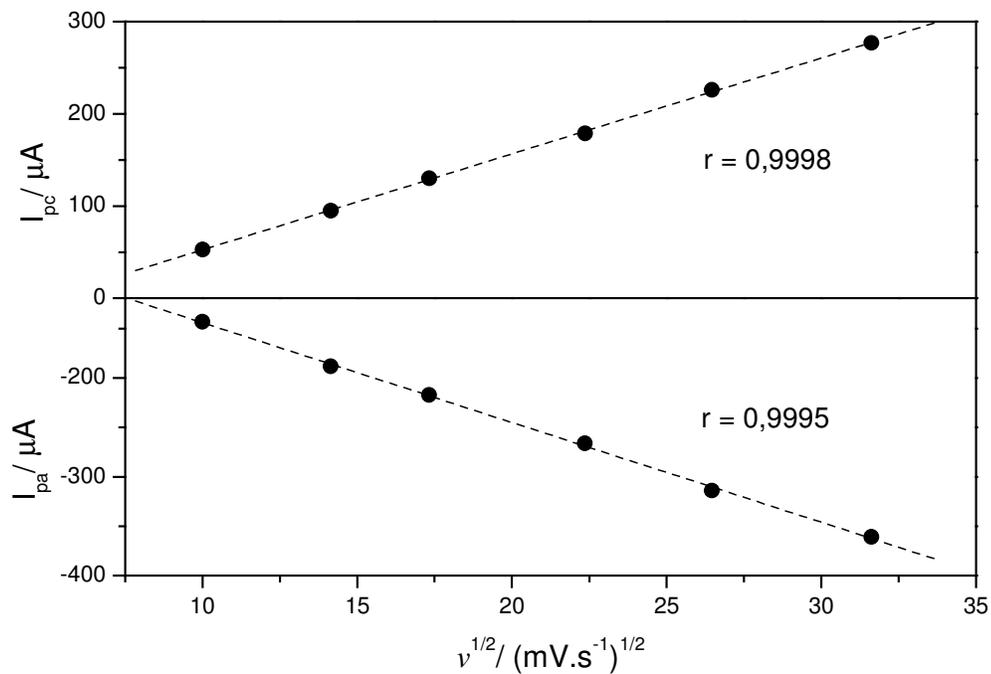


Figura 40: correlação entre as correntes de I_{pa} e I_{pc} com a raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$.

IV.4.2- Estudos voltamétricos para o PNI

Continuando os estudos eletroquímicos com o composto PNI, os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura e os parâmetros voltamétricos estão apresentados na Figura 41 e na Tabela 9, respectivamente.

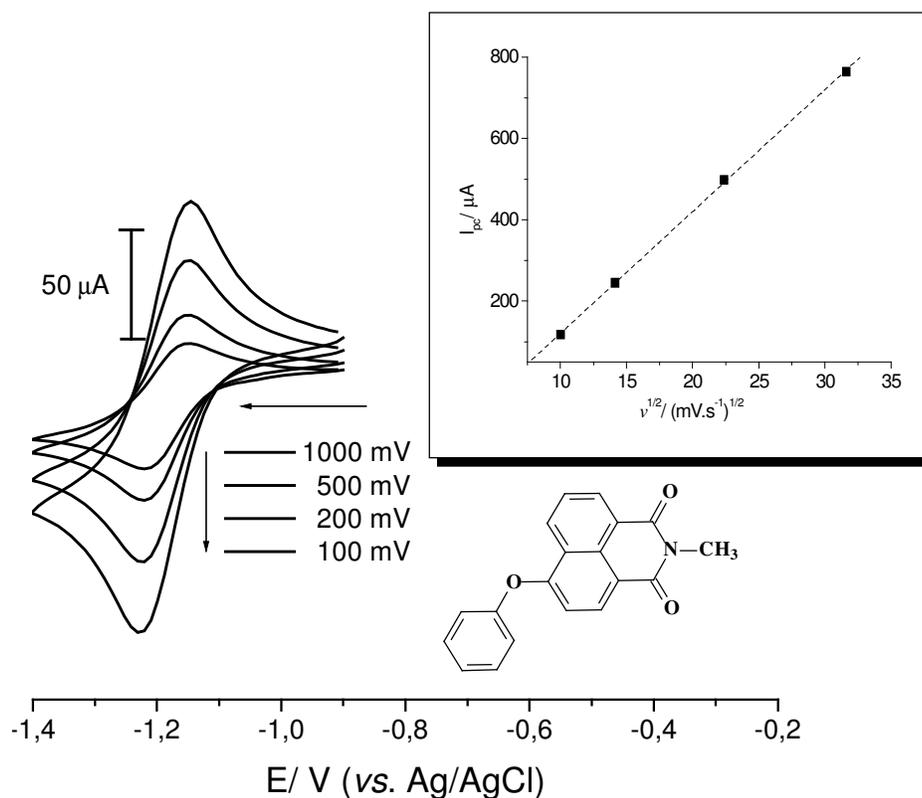


Figura 41: voltamogramas cíclicos do composto PNI em diferentes velocidades de varredura $100\text{-}1000\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sobre Au como eletrodo de trabalho e PTBA $0,1\ \text{M}$ como eletrólito suporte. Gráfico inserido: dependência da corrente I_{pa} com $v^{1/2}$.

Tabela 9: Parâmetros voltamétricos do PNI em diferentes velocidades de varredura ($100\text{-}1000\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

$v/\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$E_{pa}/\ \text{V}$	$E_{pc}/\ \text{V}$	$\Delta E_p/\text{mV}$	$E_{1/2}/\ \text{V}$	$I_{pa}/\mu\text{A}$	$I_{pc}/\mu\text{A}$
100	-1,152	-1,222	70	-1,187	118	-448
200	-1,148	-1,220	72	-1,184	245	-587
500	-1,150	-1,223	73	-1,186	498	-871
1000	-1,147	-1,225	78	-1,186	764	-1191

Observamos também que os voltamogramas são bem definidos e a separação entre os potenciais de pico não é influenciada pela velocidade de varredura, assim como no composto NI indicando novamente um processo altamente reversível. Este comportamento está em concordância com a variação da corrente de pico com a $v^{1/2}$, indicando que a velocidade da reação é controlada por difusão.

IV.4.3- Estudos voltamétricos para o NNI

O estudo da variação da velocidade de varredura para o composto NNI apresenta, basicamente, o mesmo perfil dos compostos NI e PNI. Os seus parâmetros voltamétricos estão apresentados na Figura 43 e na Tabela 10.

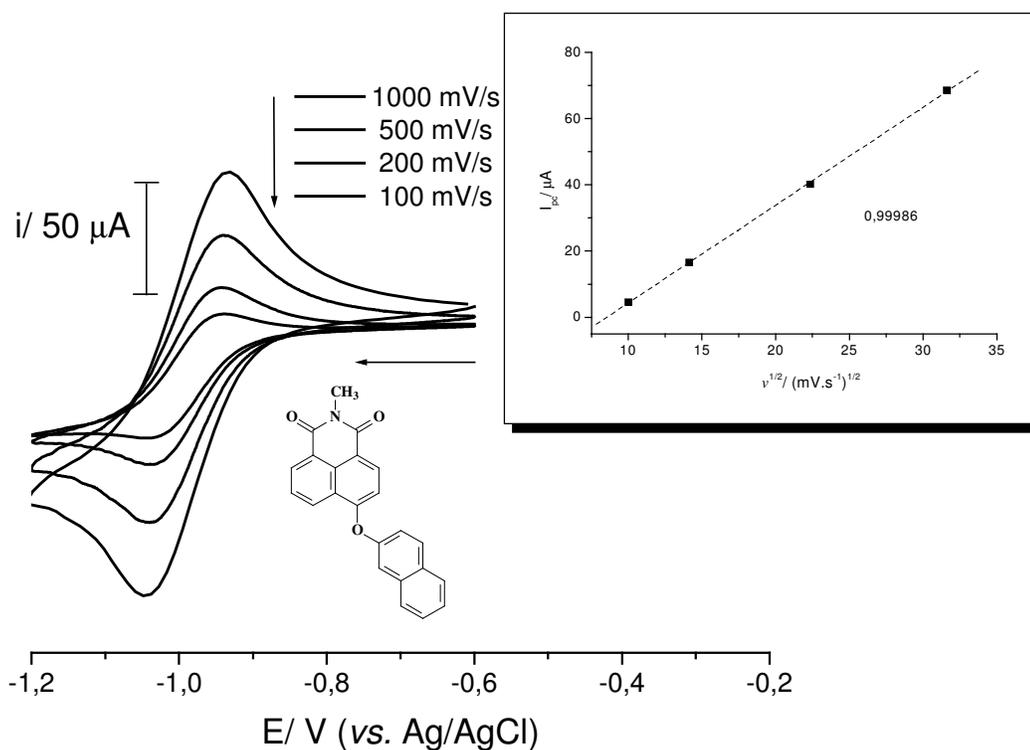


Figura 42: voltamogramas cíclicos do composto NNI em diferentes velocidades de varredura 100-1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sobre Au como eletrodo de trabalho e PTBA 0,1 M como eletrólito suporte. Gráfico inserido: dependência da corrente I_{pa} com $v^{1/2}$.

Tabela 10: Parâmetros voltamétricos do NNI em diferentes velocidades de varredura (100-1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

$v / \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$\Delta E_p / \text{mV}$	$E_{1/2} / \text{V}$	$I_{pa} / \mu\text{A}$	$I_{pc} / \mu\text{A}$
100	-0,934	-1,036	102	-0,985	4	-51
200	-0,939	-1,038	99	-0,988	17	-63
500	-0,938	-1,039	101	-0,988	40	-90
1000	-0,933	-1,045	112	-0,989	68	-123

Observamos que os compostos PNI e NNI são mais difíceis de serem reduzidos do que o composto NI. Isso porque os respectivos grupos substituintes na posição C-4, fenóxi e naftóxi, conferem um caráter de doadores de carga conforme observamos na seguinte correlação:

$$\text{NI} (-0,829 \text{ V}) > \text{NNI} (-0,985 \text{ V}) > \text{PNI} (-1,187 \text{ V}).$$

O composto NI dessa série apresenta maior afinidade por elétrons, uma vez que apresenta o menor potencial de redução. Fica evidente que o composto PNI é mais efetivo no processo de transferência de carga do que o NNI por apresentar potencial de redução mais negativo. Uma explicação semelhante foi dada por RAMACHANDRAN *et al.* (2000), onde eles encontraram para os compostos N-etil-1,8-naftalimida, 4-metóxi-N-butil-1,8-naftalimida e 4-amino-1,8-naftalimida os valores de potenciais de redução de -1,00, -1,11 e -1,61 V, respectivamente. Também podemos observar nessa seqüência que a presença de grupos doadores, nesse caso o metóxi e o amino, desloca os potenciais de redução para valores mais negativos, respectivamente [80,81].

A inversão na seqüência esperada dos potenciais de redução dos compostos PNI e NNI pode estar relacionada com a geometria dos compostos conforme será discutido na próxima secção.

IV.5- Cálculos quânticos e discussão geral

Cálculos envolvendo a Teoria Funcional de Densidade (DFT) foram realizados para se tentar um melhor entendimento dos dados experimentais. A série de derivados da 1,8-naftalimida escolhida envolve os substituintes – CH₃, –OH, –OPh, e –ONh na posição C-4. Avaliamos, ainda, a distribuição de cargas sobre os átomos, bem como os orbitais de fronteira (HOMO-LUMO), uma vez que estes podem nos guiar no processo de transferência de carga.

As geometrias otimizadas dos compostos, no vácuo, estão apresentadas na Figura 43, a partir das quais calculamos algumas propriedades moleculares (Tabela 11) e parâmetros geométricos, tais como ângulo diedro, momento de dipolo e etc.

Tabela 11: propriedades moleculares dos compostos.

Compostos	λ_a (nm)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
NI	327 [330]	-6,4836	-2,4086	4,07
HNI	343,6	-6,1364	-2,2192	3,92
MNI	347,2 [360]	-6,0599	-2,1561	3,90
PNI	353,4 [358]	-6,1241	-2,2701	3,85
NNI	352,1 [360]	-6,0754	-2,2122	3,86

[] valores em solução usando acetonitrila como solvente na concentração de 1×10^{-5} M.

Os compostos com substituintes aromáticos, PNI e NNI, ficam 117° e 114° , respectivamente, fora do plano da naftalimida. Verificaremos mais adiante que uma possível contribuição para as diferenças nas propriedades fotofísicas dos compostos podem estar relacionadas com essa distorção da geometria.

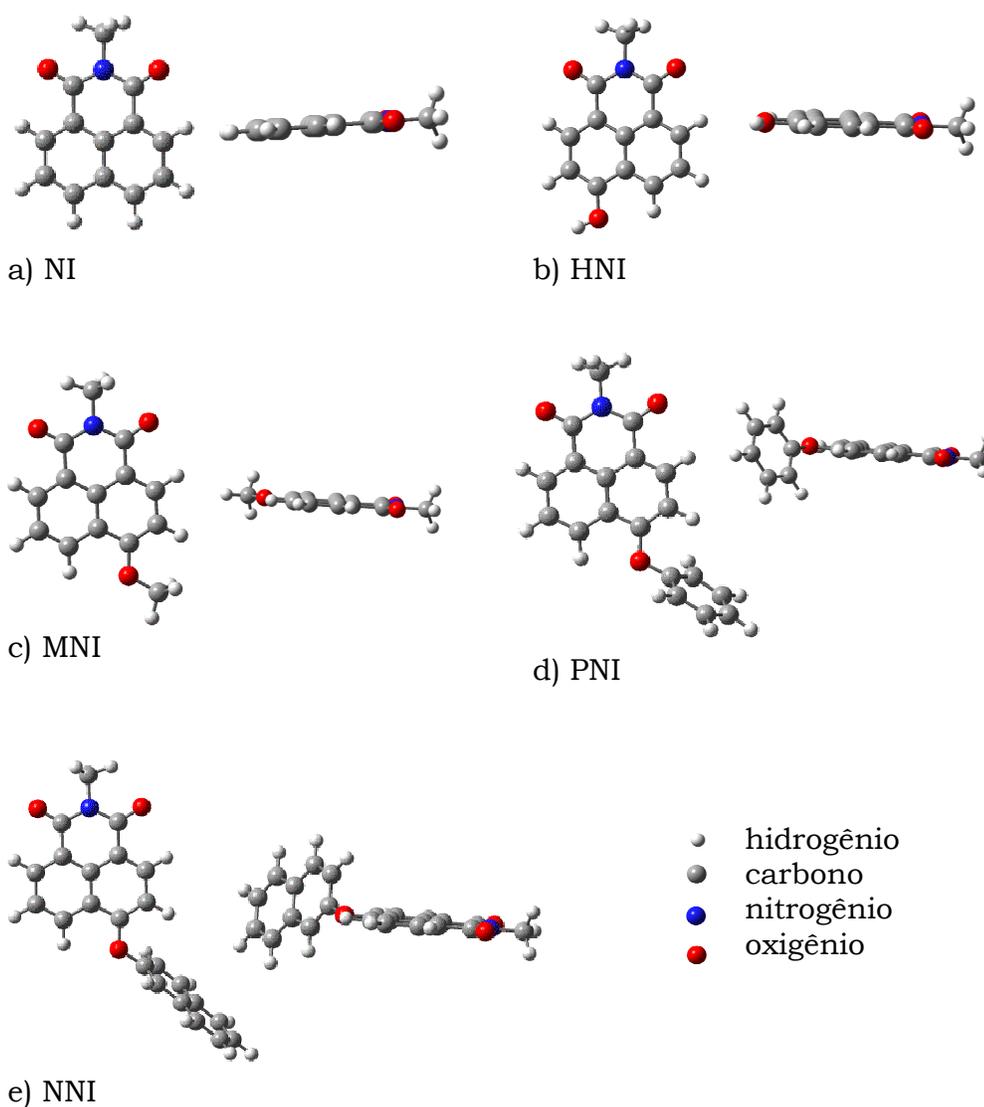


Figura 43: geometria otimizada pelo método B3LYP/6-31G(d) dos compostos: a) NI, b) HNI, c) MNI, d) PNI e e) NNI.

Na Figura 46 comparamos os cinco orbitais mais altamente ocupados (HOMO) com os orbitais virtuais (LUMO), e observamos que os orbitais HOMO-LUMO têm uma maior contribuição nas transições eletrônicas por apresentar maior força do oscilador (f).

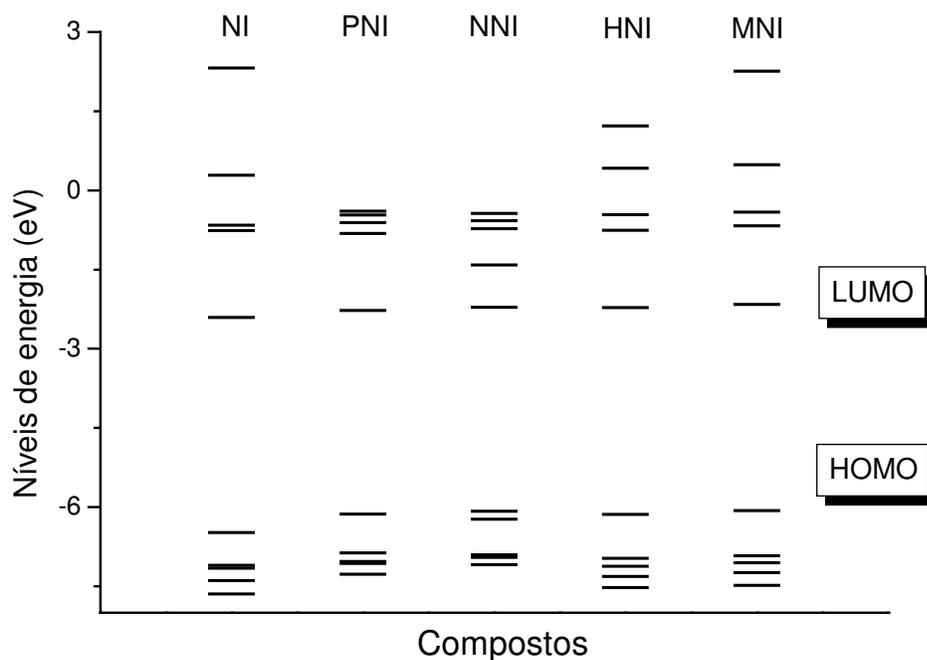


Figura 44: Diagramas de níveis energéticos dos compostos NI, HNI, MNI, PNI e NNI. Estes diagramas de níveis apresentam a influência dos substituintes sobre a energia dos orbitais HOMO e LUMO.

É interessante notarmos que há um aumento da energia tanto do HOMO quanto do LUMO em todos os derivados com substituintes em relação ao NI. Isso pode ser uma consequência de o HOMO, nessas moléculas, ser formado pela participação de toda a molécula com um grau maior ou menor dependendo do substituinte, enquanto o LUMO é

inteiramente formado pelo corpo da naftalimida (Figura 47). Na literatura, encontramos outros sistemas moleculares que também apresentam a mesma tendência que consiste em aumentar as energias dos orbitais de fronteira quando são modificados com substituintes doadores [82].

Para mapear a transferência de carga analisamos os orbitais de fronteira e, dessa forma, podemos sugerir que o aumento da energia do HOMO é responsável pelo deslocamento batocrômico de 26,7 nm do PNI em relação ao NI. Esse valor é bem próximo do valor experimental de 27 nm observado (Tabela 4).

Pela distribuição dos orbitais HOMO-LUMO podemos ter uma idéia sobre o caráter doador-retirador dos compostos [83] e, conseqüentemente, a probabilidade de um complexo de transferência de carga ser formado. Pela energia obtida desses orbitais e comparando com outros sistemas [84], verificamos que os compostos têm um maior caráter doador. Com base nesses resultados poderemos sugerir que os substituintes introduzem um caráter de transferência de carga (ver Figura 47).

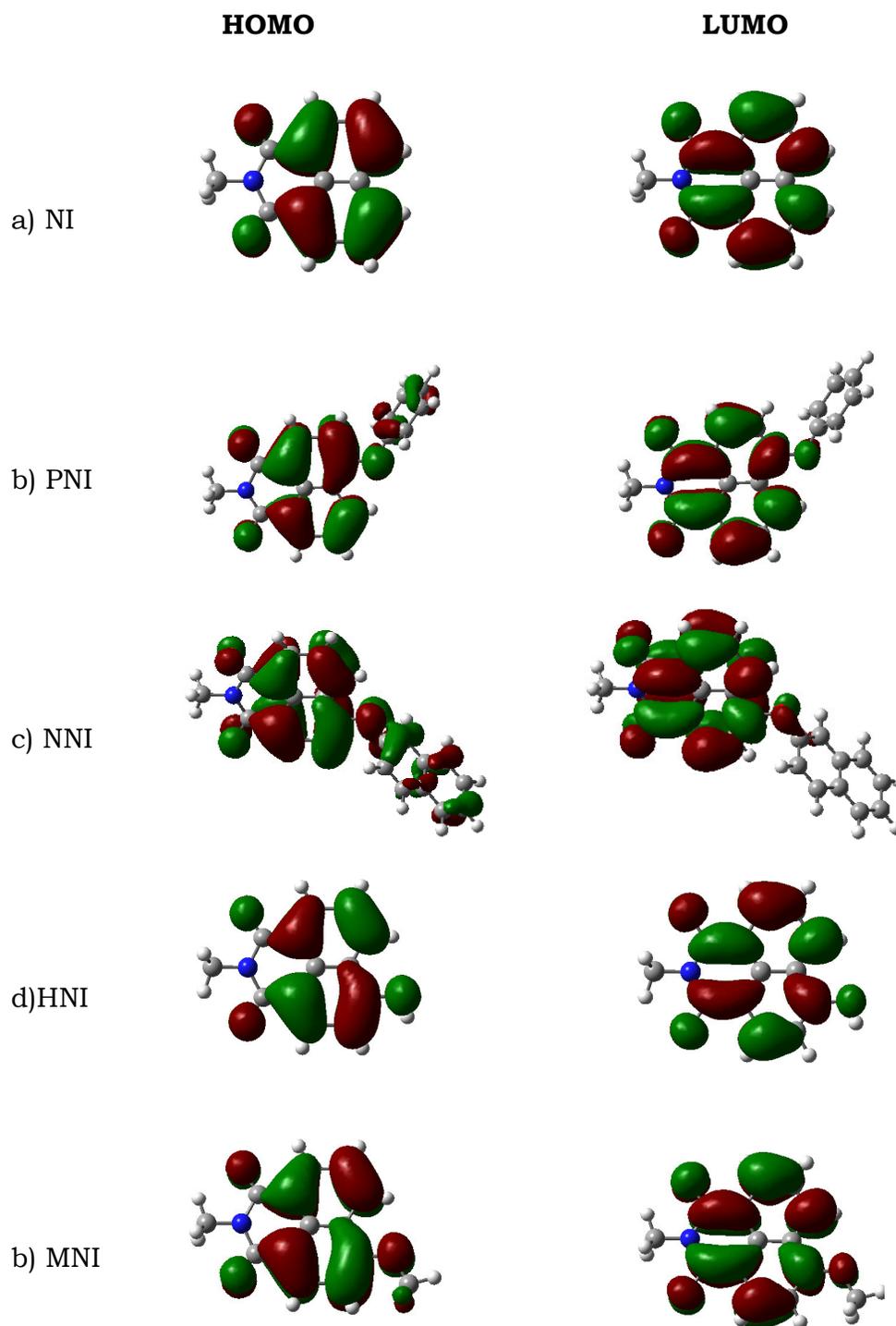


Figura 45: orbitais de fronteira HOMO-LUMO mostrando uma provável via de transferência de carga para os compostos NI, HNI, MNI, PNI e NNI.

Embora os substituintes aromáticos não tenham uma conjugação tão efetiva quanto o HNI e o MNI, por causa da distorção da geometria, ainda assim esses substituintes favorecem a diminuição da energia do *Gap* na seguinte ordem:



Essa seqüência está em concordância com os potenciais de redução apresentados na secção anterior. O PNI possui um menor potencial de redução por apresentar uma geometria mais favorável ao processo de transferência de carga. Já o NNI apresenta potenciais de redução mais positivos em relação ao PNI. Isso pode ser conseqüência de uma menor distorção do grupo substituinte fenóxi que permite uma maior conjugação com a naftalimida. Enquanto o naftóxi mais distorcido não consegue transferir carga para as carbonilas efetivamente.

Na Figura 45 observamos que os grupos hidróxi e metóxi têm alto grau de conjugação com os orbitais π do anel da naftalimida. Notamos ainda que o oxigênio do grupo substituinte ligado ao carbono C-4 tem participação na formação do HOMO e do LUMO. Isso sugere que ele atue diretamente no processo de transferência de carga ou como ponte entre o grupo aromático substituinte e a naftalimida.

Também foram calculadas as cargas atômicas sobre os átomos, os quais estão definidos na Figura 46, uma vez que estes sentem uma maior variação em suas densidades de cargas frente aos substituintes.

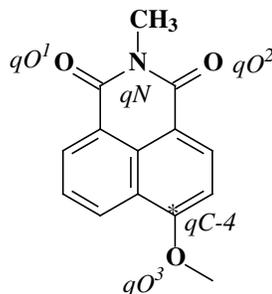


Figura 46: átomos analisados na distribuição de cargas.

Inicialmente analisamos as cargas sobre o NI para que possamos constatar alterações provocadas pelos substituintes nos derivados. Na Tabela 12, observamos que a molécula não é completamente simétrica, uma vez que apresenta diferença nas cargas dos oxigênios $q(O^1)$ e $q(O^2)$. Esse resultado é observado quando analisamos a distribuição de cargas calculada pelo o método CHELPG. No entanto, quando analisamos as cargas obtidas pelo o método de Mulliken as cargas nesses oxigênios apresentam o mesmo valor. Entretanto, é importante ressaltar que as cargas calculadas pelo método CHELPG são mais consistentes do que as cargas calculadas pelo método de Mulliken, uma vez que as cargas obtidas pelo potencial eletrostático, método CHELPG, são calculadas de modo a reproduzir o potencial eletrostático calculado quanto-mecanicamente para um conjunto de pontos pré-definidos além da superfície de Van der Waals da molécula [85], enquanto, o método de Mulliken faz uma média da população eletrônica de ligação entre cada um dos dois átomos que compõem esta ligação. Considerando uma ligação química entre dois átomos de diferentes eletronegatividades, tal partição eqüitativa dos elétrons não reflete a realidade.

Verificamos uma boa tendência teórica, que está em conformidade com o experimental, onde o oxigênio $q(O^2)$ apresenta maior densidade de carga por apresentar maior conjugação com o substituinte na posição C-4 conforme afirma MARTÍN *et al.* (2005) [50].

Tabela 12: distribuição de cargas sobre os átomos calculados pelo método CHELPG em nível de teoria B3LYP/6-31G(d).

Compostos	$q(O^1)$	$q(O^2)$	$q(O^3)$	$q(N)$	$q(C-4)$
NI	-0,468	-0,476	_____	-0,232	-0,188
PNI	-0,470	-0,491	-0,373	-0,149	0,305
NNI	-0,478	-0,485	-0,355	-0,215	0,313
HNI	-0,473	-0,482	-0,544	-0,183	0,292
MNI	-0,472	-0,487	-0,293	-0,235	0,310
DMAPNI	-0,481	-0,492	-0,383	-0,212	0,351

Pelos mapas de potenciais eletrostáticos, mostrados na Figura 47, podemos observar a maior concentração de cargas em torno dos oxigênios, mas a força dos substituintes não fica evidente, uma vez que a diferença de coloração das densidades de cargas entre os grupos nesses mapas é muito sutil.

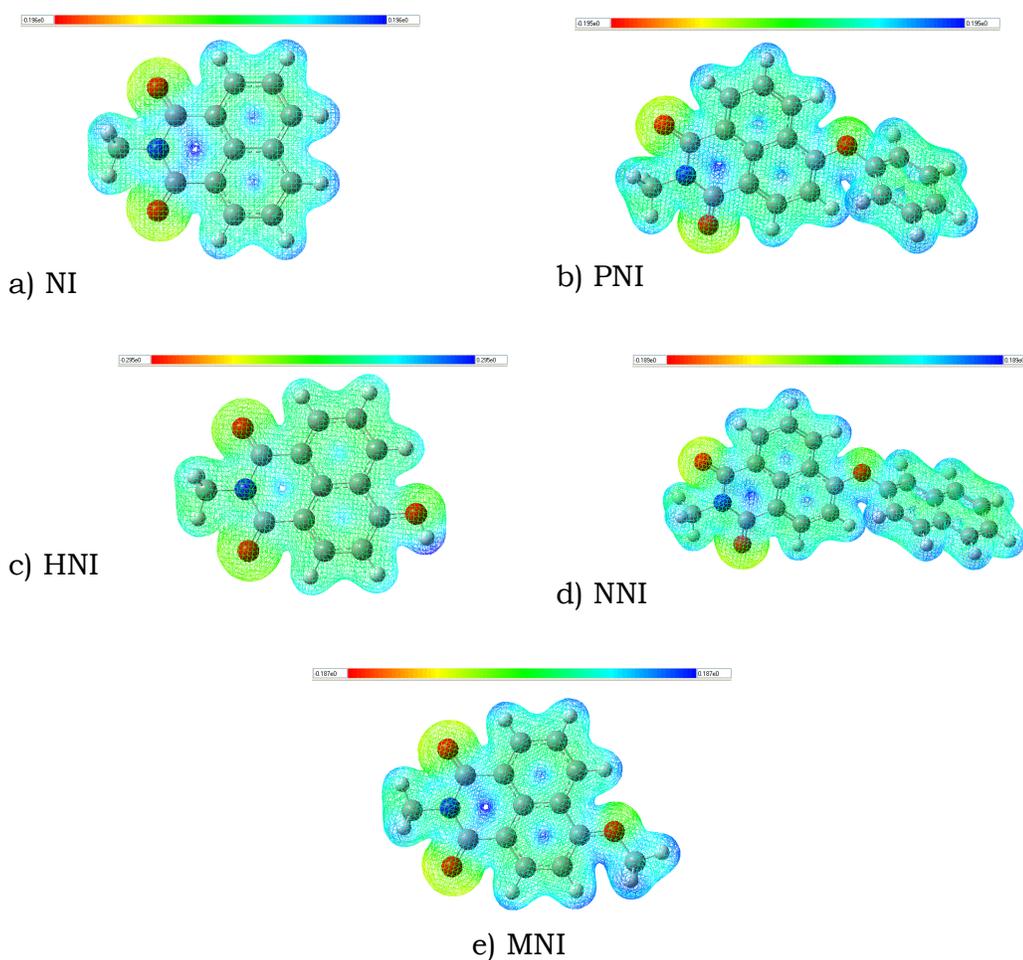


Figura 47: mapas de potenciais eletrostáticos dos compostos a) NI, b) PNI, c) HNI, d) NNI e e) MNI.

Nos cálculos realizados com solvatação, utilizando-se água como solvente, observamos que no estado fundamental os substituintes aromáticos saem ainda mais do plano e tornam-se perpendiculares em relação a naftalimida, como mostrado na Figura 48. Essa distorção da geometria faz com que estes percam o acoplamento com o restante da naftalimida tendo provavelmente uma contribuição na via não-radiativa no caso da supressão do PNI em água (ver secção IV.2).

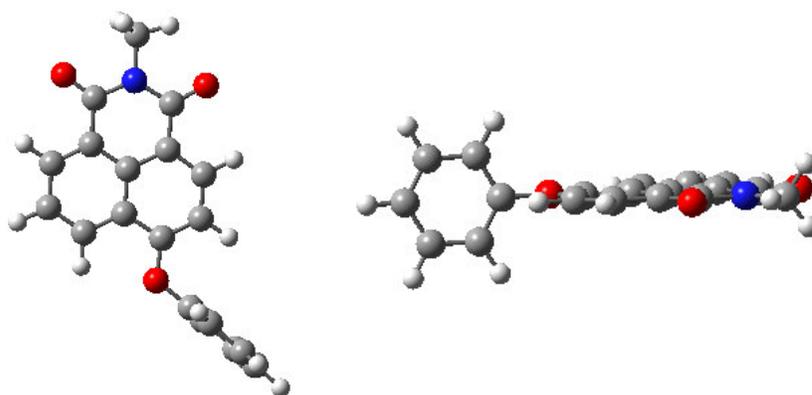


Figura 48: geometria de solvatação otimizada, pelo método B3LYP/6-31G(d), do PNI em água evidenciando o grupo fenóxi perpendicular a naftalimida.

V- Conclusão

As rotas sintéticas foram adequadas para a obtenção dos compostos derivados da 1,8-naftalimida com substituintes aromáticos na posição C-4 e apresentaram rendimentos de 89 e 90 % para o PNI e NNI, respectivamente.

A presença do grupo fenóxi na posição C-4 da 1,8-naftalimida leva a um efetivo aumento na emissão em relação a 1,8-naftalimida não-substituída. O efeito pode ser entendido como a estabilização do estado excitado singlete alterando a energia relativa dos estados $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ em relação a energia do estado triplete mais próximo.

O gráfico de Stern-Volmer, tanto da intensidade relativa quanto do tempo de vida com a adição de água na solução do PNI em dioxano, são ambos não-lineares em função da adição do co-solvente. A água, nesse caso, é uma espécie de supressor estático e dinâmico. A constante de supressão estática é interpretada como uma associação entre a água e o PNI. Este processo envolve ligações de hidrogênio, uma vez que o valor determinado – 11,9 KJ.mol⁻¹ está dentro dos valores encontrados para ligações de hidrogênio moderadas.

Assim como no PNI o composto NNI também apresenta estabilização do orbital HOMO em relação ao NI. Esse composto apresenta baixo rendimento quântico na maioria dos solventes que pode ser atribuído a um

processo de transferência de carga intramolecular entre este grupo e a naftalimida.

Pelos estudos de voltametria, verificamos que o PNI tem maior caráter de doador que o NNI. Isso pode estar relacionado com a geometria dos compostos conforme indicaram os estudos teóricos. Nestes, observamos que o substituinte fenóxi apresenta menor distorção em relação ao plano da naftalimida do que o naftóxi. Conseqüentemente, o PNI apresenta maior conjugação do que o NNI e, nesse caso, o processo de transferência de carga será mais efetivo em direção as carbonilas da naftalimida.

VI- Referências

-
- [1] L. BICZÓK, P. VALAT, V. WINTGENS. Effect of molecular structure and hydrogen bonding on the fluorescence of hydroxy-substituted naphthalimides. **Physical Chemistry Chemical Physics**. Inglaterra, v.1, p. 4759-4766, 1999.
- [2] GRABCHEV, I.; BOJINOV, V.; PETKOV, C. Synthesis and photophysical properties of polymerizable 1,8-naphthalimide dyes and their copolymers with styrene. **Dyes and Pigments**. Holanda, v. 51, p. 1-8, 2001.
- [3] KONSTANTINOVA, T.; SPIRIEVA, A.; PETKOVA, T. The synthesis, properties and application of some 1,8-naphthalimide dyes. **Dyes and Pigments**. Holanda, v. 45, p. 125-129, 2000.
- [4] MCADAM, J.; MORGAN, J. L.; MURRAY, R. E.; ROBINSON, B. H.; SIMPSON, J. Synthesis and Fluorescence Properties of New Enaminenaphthalimides. **Australian Journal of Chemistry**. Austrália, v. 57, p. 525-530, 2004.
- [5] PREZHDO, O. V.; USPENSKII, B. V.; PREZHDO, V. V.; BOSZCZYK, W.; DISTANOV, V. B. Synthesis and spectral-luminescent characteristics of N-substituted 1,8-naphthalimides. **Dyes and Pigments**. Holanda, 2005, *In Press*.
- [6] CAO, H.; CHANG, V.; HERNANDEZ, R.; HEAGY, M. D. Matrix Screening of Substituted *N*-Aryl-1,8-naphthalimides Reveals New Dual Fluorescent Dyes and Unusually Bright Pyridine Derivatives. **Journal of Organic Chemistry**. EUA, v. 70, p. 4929-4934, 2005.
- [7] COSNARD, F.; WINTGENS, V. A New Fluoroionophoro from 4-amino-*N*-methyl-1,8-naphthalimide. **Tetrahedron Letters**. Holanda, v. 39, p. 2751-2754.
- [8] PHILIPOVA, T.; KARAMANCHEVA, I.; GRABCHEV, I. Absorption Spectra of some N-Substituted-1,8-Naphthalimides. **Dyes and Pigments**. Holanda, 28, p. 91-99, 1995.

[9] PARDO, A.; POYATO, J.M.L.; MARTIN, E.; CAMACHO, J.J.; REYMAN, D.; BRANA, M.F; CASTELANO, J.M. Solvent effects on the photophysical properties of *N*-substituted 1,8-naphthalimide derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v.46, p. 323-328, 1989.

[10] BOJINOVA, V.; IVANOVAB, G.; CHOVELONC. J. M.; GRABCHEV, I. Photophysical and photochemical properties of some 3-bromo-4-alkylamino-*N*-alkyl-1,8-naphthalimides. **Dyes and Pigments**. Holanda, v.58, p. 65-71, 2003.

[11] YANG, J. -X.; WANG, X. -L.; TUSONG, XU, L. -H. Studies on the synthesis and spectral properties of novel 4-benzofuranyl-1,8-naphthalimide derivatives. **Dyes and Pigments**. Holanda, v. 67, p. 27-33, 2005.

[12] WINTGENS, V.; VALAT, P.; KOSSANYI, J.; DEMETER, A.; BICZOK, L.; BERGES, T. Spectroscopic properties of aromatic dicarboximides. Part 4. On the modification of the fluorescence and intersystem crossing processes of molecules by electron-donating methoxy groups at different positions. The case of 1,8-naphthalimides. **New Journal of Chemistry**. Inglaterra, v. 20, p. 1149-1158, 1996.

[13] BARROS, T. C.; MOLINARI, G. R.; BERCI FILHO, P.; TOSCANO, V. G.; POLITI, M. J. Photophysical properties of *N*-alkylnaphthalimides and analogs. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v. 76, p. 55-60, 1993.

[14] BARROS T. C.; BROCHSZTAIN, S.; TOSCANO, V. G.; BERCI FILHO, P.; POLITI, M. J. Photophysical characterization of a 1,4,5,8-naphthalenediimide derivative. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v. 111, p. 97-104, 1997.

[15] DEMETS, G. J.-F.; TRIBONI, E. R.; ALVAREZ, E. B.; ARANTES, G. M.; BERCI FILHO, P.; POLITI, M. J. Solvent influence on the photophysical properties of 4-methoxy-*N*-methyl-1,8-naphthalimide. **Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. Holanda, v. 63, p. 220-226, 2006.

[16] CUI, D.; QUIAN, X.; LIU, F.; ZHANG, R. Novel Fluorescent pH Sensors Based on Intramolecular Hydrogen Bonding Ability of Naphthalimide. **Organic Letters**. EUA, v. 6, p. 2757-2770, 2004.

[17] GRABCHEV, I.; CHOVELON, J. -M.; QUIAN, X. A copolymer of 4-N,N-dimethylaminoethylene-N-allyl-1,8-naphthalimide with methylmethacrylate as a selective fluorescent chemosensor in homogeneous systems for metal cations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v. 158, p. 37-43, 2003.

[18] NIU, C. -G., YANG, X.; LIN, W. -QI; SHEN, G. -LI; YU, R. -Q. N-Allyl-4-(N-2'-hydroxyethyl)amino-1,8-naphthalimide as a fluorophore for optical chemosensing of nitrofurantoin. **Analyst**. v. 127, p. 512-517, 2002.

[19] SANKARAN, N. B.; BANTHIA, S.; SAMANTA, A. Fluorescence signalling of the transition metal ions: Design strategy based on the choice of the fluorophore component. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences: Chemical Sciences**. Índia, v. 114, p. 539-545, 2002.

[20] MIDDLETON, R. W.; PARRICK, J. Preparation of 1,8-naphthalimides as candidate fluorescent probes of hypoxic cells. **Journal of Heterocyclic Chemistry**. v. 22, p. 1567-1572, 1985.

[21] GAN, J. -A.; LIANG, S. Q.; HOU, X. Y.; CHEN, K.; TIAN, H. 1,8-Naphthalimides for non-doping OLEDs: the tunable emission color from blue, green to red. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v. 162, p. 399-406, 2004.

[22] GRABCHEV, I.; MONEVA, I.; BOJINOV, V.; GUITTONNEAU, S. Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays. **Journal of Materials Chemistry**. Inglaterra, v. 10, p. 1291-1296, 2000.

[23] CACIALLI, F.; BOUCHÉ, C. M.; BARNY, P. L.; FRIEND, R. H.; FACOETTI, H.; SOYER, F.; ROBIN, P. Naphthalimide Polymers for Organic Light-emitting Diodes. **Optical Materials**. Holanda, v. 9, p. 163, 1998.

-
- [24] TIAN, H.; ZHU, W.; CHEN, K. Novel Triade Luminescent Compound with a Electron Transporting and a Hole Transporting Moiety. **Synthetic Metals**. Holanda, v. 91, p. 229, 1997.
- [25] CAMARATA, V.; ATANASOSKA, L.; MILLER, L. L.; KOLASKIE, C. J.; STALLMAN, B. J. Spectroscopy and Electrochemistry of Langmuir-Blodgett-Films formed from Rigid Rod Oligoimides. **Langmuir**. EUA, v. 8, p. 876, 1992.
- [26] KARAMANCHEVA, I.; TADJER, A.; PHILIPOVA, T.; MANDJAROVA, G.; IVANOVA, C.; GROZEVA, T. Calculated and Experimental Spectra of Some 1,8-naphthalimide Derivatives. **Dyes and Pigments**. Holanda, v. 36, p. 273-285, 1998.
- [27] GRABCHEV, I.; PETKOV, C.; BOJINOV, V. 1,8-Naphthalimides as Blue Emitting Fluorophores for Polymer Materials. **Macromolecular Materials Engineering**. Alemanha, v. 287, p. 904-908, 2002.
- [28] BOJINOV, V.; GRABCHEV, I. A new method for synthesis of 4-allyloxy-1,8-naphthalimide derivatives for use as fluorescent brighteners. **Dyes and Pigments**. Holanda, v. 51, p. 57-61, 2001.
- [29] GHORBANIAN, S.; TYMAN, J. H. P.; TYCHOPOULOS, V. The synthesis of symmetrical and unsymmetrical alkylaminonaphthalic-1,8-*N*-alkylimides. **Journal of Technology and Biotechnology**. Alemanha, v. 75, p. 1127-1134, 2000.
- [30] ALEXIOU, M. S.; TYCHOPOULOS, V.; GHORBANIAN, S.; TYMAN, J. H. P.; BROWN, R. The UV-visible absorption and fluorescence of some substituted 1,8-naphthalimides and naphthalic anhydrides. **Journal of Chemical Society Perkin Trans**. Inglaterra, v.2, p. 837-842, 1990.
- [31] YUAN, D.; BROWN, R. G. The effect of pH on the absorption and fluorescence properties of some 4-amino-*N*-alkylamino-1,8-naphthalimides. **Journal of Chemical Reserch**. p. 2345-2363, 1994.
- [32] KONSTANTINOVA, T.; MEALLIER, P.; GRABCHEV, I. The synthesis of some 1,8-naphthalic anhydride derivatives as dyes for polymeric materials. **Dyes and Pigments**. Holanda, v. 22, p. 191-198, 1993.

[33] TYMAN, J.; GHORBANIAN, S.; MUIR, M.; TYCHOPOULOUS, V.; BRUCE, I.; FISHER, I. Improved nucleophilic displacements in N-methyl pyrrolidinone as a solvent. **Synthetic Communications**. EUA, v. 19, p. 179–188, 1989.

[34] RAMACHANDRAN, B.; SANKARAN, N. B.; KARMAKAR, R.; SAHA, S.; SAMANTA, A. Fluorescence signalling of transition metal ions by multi-component systems comprising 4-chloro-1,8-naphthalimide as fluorophore. **Tetrahedron**. Holanda, v. 56, p. 7041–7044, 2000.

[35] MICHOT, C.; BARIL, D.; ARMAND, M. Polyimide-polyether mixed conductors as switchable materials for electrochromic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. Holanda, v. 39, p. 289-299, 1995.

[36] SENSHU, H.; YAMASHITA, M. **Optical brightening agents**. FR 1344883, 06 de dezembro de 1963.

[37] CHIAKI, H.; YAMASHITA, M. **Naphthalimide derivatives**. JP 39011770, 25 de junho de 1964.

[38] FERNANDES, M. R. **Síntese e caracterização espectroscópica de materiais orgânicos para eletrônica molecular**. 2001. 115 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

[39] REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical Reviews**. EUA, v. 94, p. 2319-2358, 1994.

[40] LACKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Ed. Plenum Press, New York, cap. 7, p. 190, 1986.

[41] RAMACHANDRAM, B.; SAROJA, G.; SANKARAN, N. B.; SAMANTA, A. Unusually High Fluorescence Enhancement of Some 1,8-Naphthalimide Derivatives Induced by Transition Metal Salts. **Journal of Physical Chemistry B**. EUA, v. 104, p. 11824-11832, 2000.

[42] TAMULY, C.; BAROOAH, N.; BATSANOV, A. S.; KATAKY, R.; BARUAH, J. B. Structural and spectroscopic properties of bis(1,8-naphthalimido-3-picolinium) tetrachlorocuprate. **Inorganic Chemistry Communications**. EUA, v.8, p. 689-691, 2005.

[43] BAROOAH, N.; TAMULY, C.; BARUAH, J. B. Synthesis, characterisation of few N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives and their copper (II) complexes. **Journal of Chemical Sciences**. India, v. 117, p. 117-122, 2005.

[44] ZENG, H. B.; LU, W.; WANG, Z. Y. Electrochemical and electrochromic properties of poly(ether naphthalimide)s and related model compounds. **Polymer**. Holanda, v. 42, p. 3745-3750, 2001.

[45] SAMANTA, A.; SAROJA, G. Steady state and time-resolved studies on the redox behaviour of 1,8-naphthalimide in the excited state. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v. 84, p. 19-26, 1994.

[46] RAMACHANDRAM, B.; SAROJA, G.; SANKARAN, N. B.; SAMANTA, A. Unusually High Fluorescence Enhancement of Some 1,8-Naphthalimide Derivatives Induced by Transition Metal Salts. **Journal of Physical Chemistry B**. EUA, v. 104, p. 11824-11832, 2000.

[47] RAMACHANDRAM, B. Fluorescence Sensor Design for Transition Metal Ions: The Role of the PIET Interaction Efficiency. **Journal of Fluorescence**. Alemanha, v. 15, p. 71-83, 2005.

[48] DE LA PENA O'SHEA, V. A.; PARDO, A.; POYATO, J. M. L. DFT study of electronic spectra and excited-state properties of some 1,8-naphthalimide derivatives. **International Journal of Quantum Chemistry**. Alemanha, v. 91, p. 446-450, 2003.

[49] ANDRZEJAK, M.; STERZEL, M.; PAWLIKOWSKI, M. T. The electronic absorption study of imide anion radicals in terms of time dependent density functional theory. **Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. Holanda, v. 61, p. 2029-2032, 2005.

[50] MARTÍN, E.; CORONADO, J. L. Gu.; CAMACHO, J. J.; PARDO, A. Experimental and theoretical study of the intramolecular charge transfer on the derivatives 4-methoxy and 4-acetamide 1,8-naphthalimide N-substituted. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v. 175, p. 1-7, 2005.

[51] MILLER, J. N. (Ed.), Standards in Fluorescence Spectroscopy, Vol. 2, Ultraviolet Spectrometry Group, Chapman and Hall, New York, 1981.

[52] EDWARD, J. T. Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation. **Journal of Chemical Education**. EUA, v. 47, p. 261-270, 1970.

[53] Saha, S.; Samanta, A. Influence of the structure of the amino group and polarity of the medium on the photophysical behavior of 4-amino-1,8-naphthalimide derivatives. **Journal of Physical Chemistry A**. EUA, v. 106, p. 4763-4771, 2002.

[54] Gaussian 03, Revision C.02, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; AND POPLE, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[55] MIERTUS, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. **Chemical Physics**. Holanda, v. 55, p. 117-129, 1981.

[56] MIERTUS, S.; TOMASI, J. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. **Chemical Physics**. Holanda, v. 65, p. 129-270, 1982.

[57] STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. **The Journal of Chemical Physics**. Alemanha, v. 109, p. 8218-8224, 1998.

[58] BAUERNSCHMITT, R.; AHLRICHS, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. **Chemical Physics Letters**. Holanda, v. 256, p. 454-464, 1996.

[59] CASIDA, M. E.; JAMORSKI, C.; CASIDA, K. C.; SALAHUB, D. R. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. **The Journal of Chemical Physics**. Alemanha, v. 108, p. 4439-4449, 1998.

[60] BRENNEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. **Journal of Computational Chemistry**. Alemanha, v. 11, p.361-373, 1990.

[61] GaussView, Version 3.09, Dennington II, Roy; Keith, Todd; Millam, John; Eppinnett, Ken; Hovell, W. Lee; and Gilliland, Ray; Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2003.

[62] GLENDENING, E. D.; BADENHOOP, J. K.; REED, A. E.; CARPENTER, J. E.; BOHMANN, J. A.; MORALES, C. M., AND F. WEINHOLD. *NBO 5.0*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2001).

[63] TRIBONI, E.R.; BERCI FILHO, P.; BERLINK, R. G. S.; POLITI, M. J. Efficient Sonochemical Synthesis of 3- and 4-Electron Withdrawing Ring Substituted *N*-Alkyl-1,8-naphthalimides from the Related Anhydrides. **Synthetic Communication**. EUA, v. 34, p. 1989-1999, 2004.

[64] FAN, J.; PENG, X.; WU, Y.; LU, E.; HOU, J.; ZHANG, H.; ZHANG, R.; FU, X. A new PET fluorescent sensor for Zn²⁺. **Journal of Luminescence**. Holanda, v. 114, p. 125–130, 2005.

[65] VÁZQUEZ, M. E.; BLANCO, J. B.; IMPERIALI, B. Photophysics and biological applications of the environment-sensitive fluorophore 6-N,N-dimethylamino-2,3-naphthalimide. **Journal of the American Chemical Society**. EUA, v. 127, p. 1300-1306, 2005.

[66] BARROS, T. C.; MOLINARI, G. R.; BERCI FILHO, P. TOSCANO, V.G.; POLITI, M. J. Photophysical properties of N-alkylnaphthalimides and analogs. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanada, v. 76, p. 55-60, 1993.

[67] RAMACHANDRAM, B.; SAROJA, G.; SANKARAN, N. B.; SAMANTA, A. Unusually High Fluorescence Enhancement of Some 1,8-Naphthalimide Derivatives Induced by Transition Metal Salts. **Journal of Physical Chemistry B**. EUA, v. 104, p. 11824-11832, 2000.

[68] BOJINOV, V. Novel adducts of a hindered amine and a blue-emitting fluorophore for "one-step" fluorescent brightening and stabilisation of polymer materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v. 162, p. 207-212, (2004).

[69] MARTÍN, E.; CORONADO, J. L. Gu.; CAMACHO, J. J.; PARDO, A. Experimental and theoretical study of the intramolecular charge transfer on the derivatives 4-methoxy and 4-acetamide 1,8-naphthalimide N-substituted. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v. 175, p. 1-7, 2005.

[70] E. MARTIN, R. WEIGAND, A. PARDO. Solvent dependence of the inhibition of intramolecular charge-transfer in N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers. **Journal of Luminescence**. Alemanha, v. 68, p. 157-164, 1996.

[71] BOJINOV, V.; IVANOVA, G.; CHOVELON, J. -M.; GRABCHEV, I. Photophysical and photochemical properties of some 3-bromo-4-alkylamino-N-alkyl-1,8-naphthalimides. **Dyes and Pigments**. Holanda, v. 58, p. 65-71, 2003.

[72] PARDO, A.; MARTÍN, E.; POYATO, J. M. L.; CAMACHO, J. J.; REYMAN, D.; BRANA, M. F.; CASTELANO, J. M. *N*-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as high efficiency laser dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v. 48, p. 259-263, 1989.

[73] BERCI FILHO, P.; TOSCANO, V. G.; POLITI, M. J. Solvent-induced changes in the photophysical properties of *N*-alkylphthalimides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Holanda, v. 43, p. 51-58, 1988.

[74] DEMETER, A.; BÉRCES, T.; BICZÓK, L.; WINTGENS, V.; VALAT, P.; KOSSANYI, J. Comprehensive Model of the Photophysics of *N*-Phenylphthalimides: The Role of Solvent and Rotational Relaxation. **Journal of Physical Chemistry**. EUA, v. 84, p. 2001-2011, 1996.

[75] PLOTNIKOV, V. G. **Russian Chemical Reviewer**. v. 49, p. 172-185, 1980.

[76] PATSENKER L. D.; ARTYUKHOVA Y. YE. Molecular structure and spectral properties of thionaphthalimides. **Journal of Molecular Structure**. Holanda, v. 655, p. 311-320, 2003.

[77] MARTIN, E.; WEIGAND, R.; PARDO, A. Solvent dependence of the inhibition of intramolecular charge-transfer in *N*-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as dye lasers. **Journal of Luminescence**. Alemanha, v. 68, p. 157-164, 1996.

[78] VIEHBECK, A.; GOLDBERG, M. J.; KOVAC, C. A. Electrochemical Properties of Polymides and Related Imide Compounds. **Journal of the Electrochemical Society**. EUA, v. 137, p. 1460-1466, 1990.

[79] RODRIGUES, S.; MUNICHANDRAIAH, N.; SHUKLA, K. A cyclic voltammetric study on the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide. **Journal of Applied Electrochemistry**. EUA, v. 28, p. 1235-1241, 1998.

[80] BADUGU, R. Fluorescence Sensor Design for Transition Metal Ions: The Role of the PIET Interaction Efficiency. **Journal of Luminescence**. Alemanha, v. 15, p. 71-83, 2005.

[81] RAMACHANDRAM, B.; SAROJA, G.; SANKARAN, N. B.; SAMANTA, A. Unusually High Fluorescence Enhancement of Some 1,8-Naphthalimide Derivatives Induced by Transition Metal Salts. **Journal physical Chemistry B**. EUA, v. 104, p. 11824- 11832, 2000

[82] ORTIZ, R. P.; RUIZ DELGADO, M. C.; CASADO, J.; HERNANDEZ, V.; KIM, O.-K.; WOO, H. Y.; LOPEZ NAVARRETE, J. T. Electronic Modulation of Dithienothiophene (DTT) as π -Center of D- π -D Chromophores on Optical and Redox Properties: Analysis by UV-Vis-NIR and Raman Spectroscopies Combined with Electrochemistry and Quantum Chemical DFT Calculations. **Journal of the American Chemical Society**. EUA, v. 126, p. 13363-13376, 2004.

[83] GARCIA, J. R. **Preparação e caracterização do poli(2,5-diciano-p-fenilenovinileno) ou DCNPPV**. 2002. 123 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

[84] PAI, C. -L.; LIU, C. -L.; CHEN, W. -C.; JENEKHE, S. A. Electronic structure and properties of alternating donor-acceptor conjugated copolymers: 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) copolymers and model compounds. **Polymer**. Holanda, v. 47, p. 699–708,2006.

[85] WILLIAMS, D. E.; YAN, J. M. Point-charge models for molecules derived from least-squares fitting of the electric potential. **Advances in Atomic and Molecular Physics**. v. 23, p. 87-130, 1988.