



Universidade de Brasília (UnB)  
Instituto de Química (IQ)  
Curso de Graduação de Bacharelado em  
Química Tecnológica

Daniel Lima Braga

Simulações QM/MM do efeito de solvente no Espectro de Absorção e  
Propriedades ONL de Cromóforos Torcidos (TICT)

Brasília – DF

2022

**Daniel Lima Braga**

Simulações QM/MM do efeito de solvente no Espectro de Absorção e  
Propriedades ONL de Cromóforos Torcidos (TICT)

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Química da  
Universidade de Brasília como  
requisito parcial à obtenção do grau de  
Bacharel em Química Tecnológica.

**Orientador:** Prof. Dr. Daniel Francisco  
Scalabrini Machado

Brasília – DF

2022

## Resumo

Esse trabalho fez uso de ferramentas de química computacional objetivando o tratamento de moléculas orgânicas não convencionais para a previsão de propriedades de Óptica Não-Linear (ONL). O objeto de estudo é de amplo interesse devido ao seu potencial de aplicação em tecnologias fotônicas fazendo uso de moléculas com grande flexibilidade sintética. As quinopiranas abordadas são cromóforos torcidos com propriedades de Transferência de Carga Intramolecular que apresentam expressiva hiperpolarizabilidade de primeira e segunda ordem. Os métodos de simulação molecular de Monte Carlo (MC) com campos de força clássica mostram ser uma excelente alternativa para descrição de propriedades de equilíbrio. As propriedades optoeletrônicas de derivados de quinopiranas foram obtidas com métodos implícitos e explícitos de solvatação com a associação de simulações MC e metodologia S-QM/MM que entrega uma considerável qualidade de resultados com redução de custo computacional. As simulações CBMC foram realizadas com derivados de quinopiranas em solventes de polaridades contrastantes, sendo esses sistemas revisitados em um nível mais acurado em relação a proposição original de 1997. Comparando os dois métodos de solvatação, este trabalho verificou que há uma concordância qualitativa nas primeiras hiperpolarizabilidades dos cromóforos estudados. Os cálculos revelaram que os compostos mais torcidos têm uma atenuação da primeira hiperpolarizabilidade com o aumento da polaridade do solvente. Este trabalho demonstra que o ambiente químico em que o cromóforo torcido se encontra é central para modular as respostas ONL com o simples controle da polaridade do meio.

Palavras-Chave: TICT, CBMC, quinopiranas, ONL, S-QM/MM,  $\beta$ .

## Lista de Figuras

Figura 1. Formas ressonantes dos derivados (A) planar e (B) torcido de 3,5-dialquil-2',6'-dialquil-4-quinopiranos empregados por Marks e colaboradores <sup>1</sup> como estratégia para induzir estas estruturas à estados com transferência de carga intramolecular para tornar superlativa a resposta ONL.....	6
Figura 2. Estruturas moleculares dos derivados de 3,5-dialquil-2',6'-dialquil-4-quinopiranos avaliadas neste trabalho como protótipo de cromóforo torcido com transferência de carga estereoquimicamente induzido. Adaptação da ref. <sup>1</sup> . ....	18
Figura 3. Comprimento de onda de absorção de menor energia dos derivados de quinopiranas em função da polaridade do solvente (IEF-PCM) com suas respectivas intensidades (força de oscilador) indicado numericamente acima das colunas. Dados obtidos empregando cálculos TD-DFT no nível de teoria M11/6-311G(d)//B3LYP/6-31+G(d). ....	21
Figura 4. Efeito da polaridade do solvente no angulo de torção entre os anéis dos derivados de quinopiranas. ....	222
Figura 5. Distribuição dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) em função do solvente para os derivados de quinopiranas. A Distribuição para a molécula IA foi omitida devido à ausência de modificações geométricas com a presença do solvente implícito.....	233
Figura 6. Evolução da polarizabilidade linear média estática dos derivados de quinopiranas em função da polaridade do solvente (IEF-PCM). ....	244
Figura 7. Evolução da primeira hiperpolarizabilidade total estática dos derivados de quinopiranas em função da polaridade do solvente (IEF-PCM). ....	255
Figura 8. Evolução da componente da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do vetor momento de dipolo elétrico (caso estático) dos derivados de quinopiranas em função da polaridade do solvente (IEF-PCM). ....	26
Figura 9. Modelo de dois níveis para a componente x (dominante) da primeira hiperpolarizabilidade do derivado IA de quinopirana em função da polaridade do solvente (IEFPCM). ....	28
Figura 10. Forças de oscilador das 12 primeiras transições eletrônicas extraídos de 100 configurações descorrelacionadas dos derivados de quinopiranas em DMSO e clorofórmio. Dados obtidos empregando cálculos TD-DFT no nível de teoria M11/6-311G(d)//B3LYP/6-31+G(d). ....	30

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Média das propriedades elétricas (caso estático) dos derivados de quinopiranas em DMSO e clorofórmio. ....	31
--	----

# Sumário

Introdução.....	6
1. Fundamentação Teórica .....	11
1.2 Método QM/MM.....	12
1.2.1 Configurational Bias Monte Carlo (CBMC).....	15
2. Objetivos .....	16
2.1 Objetivos Gerais .....	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3. Metodologia .....	17
4. Resultados e Discussões .....	20
4.1 Efeito de solvente no modelo contínuo polarizável nas propriedades fotofísicas e ONL dos derivados de quinopiranas .....	20
4.2 Efeito de solvente no modelo QM/MM nas propriedades fotofísicas e ONL dos derivados de quinopiranas .....	29
Conclusões.....	32
Referências Bibliográficas .....	33
Apêndices .....	35
A1. Propriedades Geométricas em Solvente Implícito (PCM).....	35
A2. Parâmetros do Modelo de Dois Níveis .....	36
A3. Propriedades Elétricas com Modelo QM/MM.....	40

## Introdução

A química computacional provou ser uma ferramenta de valor inestimável tanto no ambiente acadêmico como nos setores tecnológicos, trazendo a utilização de moléculas não convencionais que apresentam propriedades de Óptica Não-Linear (ONL).<sup>1</sup> Essa temática é de amplo interesse devido à sua aplicação potencial em tecnologias fotônicas como comunicação óptica de alta velocidade, processamento e armazenamento de dados.<sup>2</sup> Nas últimas décadas, moléculas orgânicas têm estado sob o holofote no estudo de propriedades ONL, devido a sua estrutura flexível, transparência óptica, baixas constantes dielétricas e compatibilidade com o estado da arte do conhecimento acerca da sua síntese e derivações.<sup>3</sup>

O aumento da resposta ONL, motivado pelos longos sistemas  $\pi$ -conjugados, é comumente seguido do deslocamento batocrômico do comprimento de absorção máximo  $\lambda_{\text{máx}}$  (transição eletrônica de mais baixa energia), tendendo à transparência na região do visível, o que pode ser um empecilho para diversas aplicações, já que a maioria dos comprimentos de onda trabalhados em aparelhos fotônicos estão localizados nessa faixa do espectro. Além disso, estruturas moleculares elaboradas demandam diversas etapas na rota sintética, o que pode trazer potenciais problemas de instabilidade química, térmica e fotoquímica. Esses fatores estimularam a busca por cromóforos simples e termicamente estáveis que, ainda assim, apresentem forte características de ONL.<sup>4,5</sup>

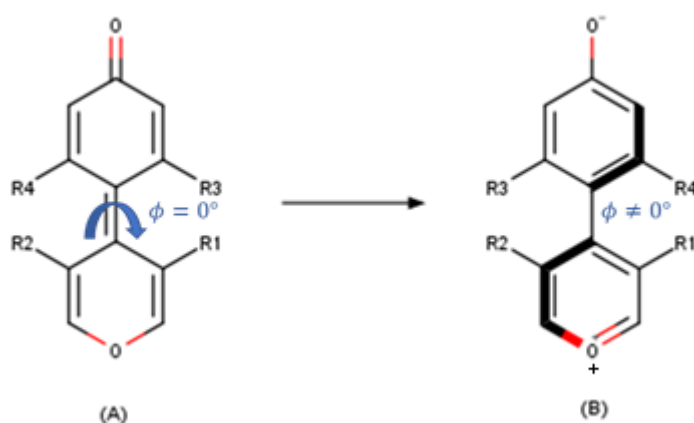


Figura 1. Formas ressonantes dos derivados (A) planar e (B) torcido de 3,5-dialquil-2',6'-dialquil-4-quinopiranos empregados por Marks e colaboradores<sup>1</sup> como estratégia para induzir estas estruturas à estados com transferência de carga intramolecular para tornar superlativa a resposta ONL.

As quinopiranas (Figura 1) são cromóforos orgânicos torcidos com propriedades de Transferência de Carga Intramolecular - TICT's (*Twisted Intramolecular Charge Transfer*), sendo essas moléculas altamente conjugadas pela deslocalização dos elétrons  $\pi$  em sua forma planar (A). Estes cromóforos apresentam uma estrutura característica doador/ponte/aceptor que induz o rompimento momentâneo do efeito mesomérico entre os anéis aromáticos (conjugação do sistema de elétrons- $\pi$  em todo o sistema molecular). A transferência de carga na molécula possibilita a alteração de sua linearidade e a conduz à sua forma zwitteriônica no estado fundamental (B), proporcionando variações dos ângulos diedrais interplanares e excitações intramoleculares de natureza CT (transferência de carga) de baixa energia e força de oscilador pequena, mas ainda significativa, devido à menor sobreposição dos orbitais de fronteira dos fragmentos torcidos. Em resultado à brusca variação do momento de dipolo, as quinopiranas apresentam expressiva hiperpolarizabilidade de primeira e segunda ordem e, conseqüentemente, intensa resposta de ONL.<sup>1,6</sup>

Estudos comprovaram que a inserção de substituintes alquil volumosos, nas posições *orto* à ligação dupla entre os anéis (I), induzem a torção do ângulo diedral. Argumenta-se que a hiperpolarizabilidade pode ser aprimorada pela alternância do comprimento de ligação da porção que constitui a ponte  $\pi$ -conjugada da molécula, variando entre ligação simples (B) e dupla (A). Para uma vasta gama de cromóforos, é possível estimular essa alternância, modificando a força dos doadores e aceptores, a polaridade do solvente ou a força do campo elétrico externo aplicado. Diversos trabalhos experimentais mostram que a formação considerável de estados TICT ocorre preferencialmente em solventes polares, já que estes têm capacidade de estabilizar a forma zwitteriônica dessas moléculas.<sup>7</sup>

Desde a proposição original desta classe de moléculas, uma atenção sintética, espectroscópica e teórica considerável foi direcionada ao máximo incremento dessas respostas ONL.<sup>8</sup> Dentre os diversos métodos computacionais, a teoria funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) passou a ser a escolha padrão no tratamento dessas moléculas e de seus respectivos estudos fotofísicos e fotoquímicos. A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) é capaz de determinar estas propriedades com um bom custo-benefício, considerando o seu custo computacional e a sua acurácia. De fato, o século XXI testemunhou o inegável sucesso dessa abordagem teórica no desenvolvimento de cromóforos aprimorados.<sup>8</sup> As propriedades em estado excitado de moléculas orgânicas apresentam íntima conexão com propriedades elétricas

como momento de dipolo ( $\mu$ ), polarizabilidade linear ( $\alpha$ ) e hiperpolarizabilidades (primeira  $\beta$ , e segunda  $\gamma$ ), que são por vezes complicadas de se determinar experimentalmente, porém podem ser estimados com cálculos TD-DFT e de (hiper)polarizabilidades empregando aproximações DFT.<sup>9</sup> Entretanto, apesar de todas as vantagens associadas aos métodos DFT em cálculos de propriedades fotofísicas e ONL de cromóforos orgânicos, a consideração de muitos fatores é demandada para a comparação com medidas experimentais, tal como a diversidade de estruturas conformacionais e o ambiente em que a estrutura está inserida. Cálculos DFT obtidos no vácuo não necessariamente se correlacionarão adequadamente com medidas experimentais quando efeitos de solvente são incluídos. Por exemplo, Pedone demonstrou que a combinação do funcional de troca-correlação (XC) CAM-B3LYP com o formalismo de solvatação específica (SS) resulta em uma descrição qualitativamente correta para a formação do estado TICT da Cumarina-152 em diversos solventes, assegurado que as estruturas moleculares fossem otimizadas com o funcional XC B3LYP (que falhou em vácuo) acoplado com o formalismo de solvatação com resposta linear (LR).<sup>10</sup> Porém, Mennucci e colaboradores apontaram que esta abordagem “mista” exagera na tendência de formação do estado TICT.<sup>11</sup> Mais recentemente, Wang e colaboradores apresentaram uma “receita” para cálculos TD-DFT em vários fluoróforos, em que o nível de teoria CAM-B3LYP/cLR-SMD (ou outro funcional XC híbrido global com alto percentual de descrição Hartree-Fock para interações de troca, como M062X, e funcionais com correção de longo-alcance, como wB97XD) produz uma boa descrição da superfície de energia potencial no estado  $S_1$  durante a transição de estados LE (excitação local) para TICT.<sup>7</sup>

Inegavelmente, propriedades de moléculas em meio solvatado diferem substancialmente, em geral, das propriedades em fase gasosa.<sup>12</sup> Esta influência tem sido amplamente incluída em estudos teóricos por meio de métodos de solvatação implícita,<sup>13,14</sup> tratando o solvente como um contínuo associado a uma constante dielétrica, pois apresentam um baixo custo computacional. Estes métodos implícitos de solvatação, conhecidos como *Polarizable Continuum Models* (PCM), apresentam limitações,<sup>15</sup> quando interações intermoleculares específicas são importantes. Nestes casos, o emprego de métodos explícitos de solvatação contorna certas limitações das metodologias PCM, uma vez que cada molécula de solvente é explicitamente incluída, e a contribuição total das moléculas de solvente é incorporada no sistema-alvo. Nos métodos explícitos, equações de movimento, sejam elas clássicas ou quânticas, são resolvidas recursivamente



distribuindo as moléculas do solvente ao redor do soluto. Dentre esses métodos, os mais difundidos para tratamento explícito do efeito de solvente são as dinâmicas moleculares ou quânticas. Esse tipo de tratamento é mais robusto, levando em consideração fatores comumente desprezados pelas metodologias implícitas (por exemplo, efeitos de longo alcance que ocorrem em líquidos reais), porém essa metodologia apresenta um elevado custo computacional. Quando o interesse é voltado para propriedades de equilíbrio, os métodos de simulação molecular de Monte Carlo (MC) com campos de força clássica mostram ser uma excelente alternativa, pois é um método de solvatação explícita pouco oneroso. A abordagem híbrida S-QM/MM (Sequencial Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) cria uma distribuição das moléculas de solvente por meio de cálculos estocásticos de mecânica clássica, enquanto a propriedade de interesse é calculada por métodos de mecânica quântica que levam em consideração a contribuição eletrostática da interação soluto-solvente, para uma dada configuração das moléculas do solvente em torno do soluto-alvo.<sup>16</sup> A metodologia S-QM/MM emprega por padrão as simulações estocásticas visando minimizar o custo computacional sem a perda da qualidade dos resultados.

A essência do método MC se preservou desde a primeira simulação realizada por Metropolis e colaboradores<sup>17</sup> (que utiliza uma amostragem a partir de uma cadeia de Markov, seguido por uma regra de aceitação ou rejeição dos estados gerados, produzindo uma configuração de equilíbrio), e testemunhou ao longo dos anos uma miríade de aplicações nos sistemas mais variados, como rede de spins,<sup>18</sup> gases, líquidos e sólidos.<sup>19</sup> Porém, o método original de Metropolis apresenta dificuldades em sistemas com superfícies de energia potencial com certo grau de complexidade, como no caso de moléculas flexíveis. Para contornar estas deficiências do método MC original, uma classe de algoritmos que tem mostrado potencialidade para tratar moléculas flexíveis são os métodos denominados *Configurational Bias Monte Carlo* (CBMC), em que a estrutura molecular é quebrada em fragmentos e, então, são geradas moléculas, colocando os fragmentos em novas posições de maneira aleatória, porém com um viés (*bias*) que produz estruturas mais favoráveis energeticamente, as quais levam em conta também as interações com o ambiente (solvatação).<sup>20</sup>

O objetivo central deste trabalho reside no tratamento de solventes de polaridades opostas sobre as propriedades elétricas e fotofísicas de quinopiranas (estruturas protótipo com estado TICT pronunciável sugerida originalmente por Albert e colaboradores<sup>1</sup>), por meio da abordagem S-QM/MM e o algoritmo CBMC, estratégia desenvolvida por

Coutinho e colaboradores,<sup>21</sup> que inclui os efeitos térmicos conformacionais, fundamentais para prever com maior precisão as propriedades destas moléculas em ambiente solvatado. Neste contexto, uma atenção especial é dada para a primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) e para o espectro de absorção, por terem sido as propriedades amplamente discutidas por Albert e colaboradores<sup>1</sup> no artigo original.

## 1. Fundamentação Teórica

Este trabalho será dedicado ao estudo de propriedades elétricas dos cromóforos TICTs, isto é, como estas moléculas respondem à presença de um campo elétrico externo estático e dependente da frequência. Nesta seção, será apresentado uma breve discussão sobre as propriedades elétricas de interesse.

A distribuição de densidade eletrônica determina todas as propriedades moleculares. Esta interação da densidade eletrônica com o campo elétrico externo gera os chamados multipolos elétricos. Em coordenadas cartesianas, o valor médio dos operadores de multipolo elétrico é obtido por<sup>23</sup>

$$\langle \mathbf{x}^k \mathbf{y}^l \mathbf{z}^m \rangle = \sum_i^{\text{átomos}} Z_i x_i^k y_i^l z_i^m - \int \Psi(\vec{r}) \left( \sum_i^{\text{elétrons}} x_i^k y_i^l z_i^m \right) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.10)$$

em que a soma de  $k, l$  e  $m$  determina a natureza do momento (0 = monopolo, 1 = dipolo, 2 = quadrupolo, etc.),  $Z_i$  é a carga nuclear do átomo  $i$ . O momento de monopolo é o mais simples de se avaliar, pois só tem uma componente  $k = l = m = 0$ , tal que o operador se torna a identidade e independente do sistema de coordenadas,

$$\langle \mathbf{1} \rangle = \sum_i^{\text{átomos}} Z_i - N, \quad (1.11)$$

sendo  $N$  o número total de elétrons. O momento de monopolo é a diferença entre a soma das cargas nucleares e o número de elétrons, ou seja, é a carga total do sistema molecular. Para o momento de dipolo, existem três componentes possíveis,  $x, y$  ou  $z$ , a depender de qual valor,  $k, l$  e  $m$  é não nulo e igual à unidade. São geralmente escritos como  $\mu_x, \mu_y$  e  $\mu_z$ . Nos experimentos, é mais comum medir a magnitude total do momento de dipolo,  $\mu$  (ao invés de suas componentes individuais), que é espacialmente invariante

$$\mu = \sqrt{(\mu_x)^2 + (\mu_y)^2 + (\mu_z)^2}. \quad (1.12)$$

O momento de dipolo indica a extensão em que as cargas positivas e negativas são diferentemente distribuídas umas em relação às outras, ou seja, indica a polarização geral da molécula. O dipolo elétrico permanente,  $\mu_0$ , corresponde ao momento de dipolo para uma molécula isolada no vácuo, geralmente computado em cálculos de estrutura eletrônica. Contudo, se um campo elétrico é aplicado nesta molécula, a distribuição de

carga interage com este campo e surgirá um novo termo no Hamiltoniano alterando o momento de dipolo. A magnitude desta alteração por unidade de intensidade do campo elétrico é chamada de polarizabilidade elétrica,  $\alpha$ ,<sup>24</sup>

$$\alpha = \frac{\partial \mu}{\partial F}. \quad (1.13)$$

A diferença entre o momento de dipolo permanente e o momento de dipolo na presença de um campo elétrico é denominado de momento de dipolo induzido. Experimentalmente, o momento de dipolo é medido por meio da variação energética da molécula quando exposta à um campo elétrico. Quando o campo é de baixa intensidade, a variação da energia é linear e a inclinação da curva fornece o momento de dipolo. Em campos mais intensos, a mudança energética torna-se quadrática com a intensidade do campo e o momento de dipolo torna-se proporcional à polarizabilidade. Para campos elétricos cada vez mais intensos, contribuições cúbicas começam a tomar lugar, e essa mudança é a que define a primeira hiperpolarizabilidade,  $\beta$ , um tensor de ordem 3.

Generalizando, a energia pode ser escrita como uma série de Taylor,

$$E(F) = E(0) + \left. \frac{\partial E}{\partial F} \right|_{F=0} \cdot F + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial F^2} \right|_{F=0} \cdot F^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 E}{\partial F^3} \right|_{F=0} \cdot F^3 + \dots$$

ou

(1.14)

$$E(\mathbf{F}) = E_0 - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \beta_{ijk} F_i F_j F_k + \dots$$

Desta forma, as propriedades elétricas podem ser obtidas de derivadas (analíticas ou numéricas) da energia em relação ao campo aplicado. Neste trabalho, foi utilizado o método CPKS com gradientes analíticos da energia em relação ao campo elétrico externo para calcular o momento de dipolo, a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade dos derivados de quinopiranas na presença de um campo elétrico estático.

## 1.2 Método QM/MM

O estudo das propriedades químicas como espectroscopia e ótica não-linear de moléculas em ambiente solvatado é de grande importância devido aos efeitos de solvatação não negligenciáveis. Naturalmente, metodologias para se modelar ambientes

químicos complexos, como no caso de líquidos, queira classicamente ou quanticamente, possuem importância teórica e prática. Essas metodologias são divididas em duas classes principais: as que tratam implicitamente o solvente, modelando a influência deste no sistema molecular alvo por meio de uma cavidade contendo o soluto cercada por um dielétrico contínuo, que deve na fronteira cavidade-dielétrico satisfazer a equação de Poisson; e as que tratam explicitamente o solvente, que em geral, são muito mais onerosas em termos de recursos computacionais, já que estes precisam lidar com informações sobre todas as moléculas do sistema soluto-solvente.

Os métodos convencionais de tratamento explícito de solvente resolvem recursivamente as equações de movimento do sistema, isto é, perturbações em uma região do sistema que se propagam por ele, partindo de uma configuração inicial de moléculas de solvente e do soluto no espaço. Assim, após tempo suficiente, obtém-se a propriedade de interesse como uma média temporal sobre essa trajetória. Metodologias que usam equações clássicas são denominadas simulações de mecânica molecular (MM), aquelas que fazem o uso de equações da mecânica quântica são as simulações quanto-mecânicas (QM) e simulações que tratam uma porção do sistema em nível quântico e o restante de maneira clássica conhecidos como métodos QM/MM.

O modelo S-QM/MM (Sequential Quantum-Mechanics/Molecular-Mechanics), proposto por Kaline Coutinho e Sylvio Canuto em 1997,<sup>16</sup> é uma excelente alternativa para o tratamento do efeito de solvente em sistemas orgânicos. Quando se almeja estudar os efeitos de uma quantidade muito grande de moléculas de soluto e solvente, torna-se inviável o emprego de métodos de primeiros princípios, sendo necessário recorrer a campos de força clássicos para descrever as interações soluto-solvente, solvente-solvente e determinar o arranjo das moléculas de solvente em torno do soluto.

As simulações MC são realizadas na metodologia de Coutinho e Colaboradores calculando a energia do sistema utilizando como campo de força a energia total de interação de um sistema com potenciais clássicos na forma,<sup>25</sup>

$$U(r) = u_{\text{ligação}} + u_{\text{ângulo}} + u_{\text{torsional}} + u_{\text{impróprio}} + u_{\text{nb}} . \quad (1.15)$$

O espaço das configurações dos N átomos do sistema é representado por  $r$ ,  $u_{\text{bond}}$  descreve a interação entre átomos covalentemente ligados, i.e., vibrações,  $u_{\text{ângulo}}$  descreve deformações angulares,  $u_{\text{torsional}}$  é potencial de torção de diedros próprios,  $u_{\text{impróprio}}$  descreve diedros impróprios e  $u_{\text{nb}}$  é o potencial de interação entre átomos não

ligados. No programa DICE, as formas funcionais destes potenciais são implementadas considerando os campos de força OPLS-AA<sup>26</sup> e AMBER<sup>27</sup>, em que as energias de interação de ligação, ângulos e diedros próprios, são explicitamente dados por

$$u_{\text{ligação}}(r) = \sum_{\text{ligações}} K_r (r - r_{eq})^2 \quad (1.16)$$

$$u_{\text{ângulo}}(\theta) = \sum_{\text{ângulos}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (1.17)$$

$$u_{\text{impróprio}}(\phi) = \sum_{\text{impróprio}} K_\phi (\phi - \phi_{eq})^2, \quad (1.18)$$

os parâmetros  $K_r$ ,  $K_\theta$  e  $K_\phi$  são constantes cuja magnitude refletem a profundidade do poço de potencial de interação e  $r_{eq}$ ,  $\theta_{eq}$  e  $\phi_{eq}$  são os respectivos parâmetros na configuração de equilíbrio para cada tipo de átomo envolvido nos somatórios. Os diedros próprios são descritos por funções de Fourier,

$$u_{\text{torsional}}(\phi) = \sum_{i \in \text{diedros}} \frac{1}{2} [V_1^i \{1 + \cos(\phi_i + \delta_1^i)\} + V_2^i \{1 + \cos(2\phi_i + \delta_2^i)\} + V_3^i \{1 + \cos(3\phi_i + \delta_3^i)\}]. \quad (1.19)$$

Os coeficientes  $V_1^i$ ,  $V_2^i$  e  $V_3^i$  são característicos dos átomos, formando o ângulo diedral próprio, e as fases  $\delta_1^i$ ,  $\delta_2^i$  e  $\delta_3^i$  são geralmente nulas para os campos de força OPLS-AA e AMBER.

As interações não-ligadas (inter e intramolecular) são descritas através do potencial de Coulomb para a porção eletrostática da interação, e de Lennard-Jones para a porção associada as interações de dispersivas:

$$u_{nb}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} f_{ij}^{coul} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + f_{ij}^{LJ} 4\epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \quad (1.20)$$

Na Eq. (1.20)  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas parciais dos átomos  $i$  e  $j$ ,  $e$  é a carga elementar do elétron,  $\epsilon_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$  são parâmetros do potencial de Lennard-Jones. Para interações intermoleculares  $f_{ij}^{coul} = f_{ij}^{LJ} = 1$ . Para as interações intramoleculares estes coeficientes dependem do número de ligações entre os átomos. No campo de força OPLS-AA,  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$  e  $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ .

### 1.2.1 Configurational Bias Monte Carlo (CBMC)

Recentemente, foi escrito em linguagem Fortran um código que realiza de maneira eficiente a amostragem de configurações de sistemas moleculares rígidos, semi-flexíveis ou totalmente flexíveis em equilíbrio termodinâmico.<sup>20</sup> O algoritmo CBMC tem a capacidade de lidar com moléculas de diferentes formatos e tipos, utilizar fragmentos rígidos e permitir a amostragem somente dos graus de liberdade mais importantes em uma dada molécula, simplificando a parametrização de moléculas mais complexas.

O método CBMC consiste em fragmentar a molécula de estudo e, então, reconstruir a molécula reinserindo as partes separadas usando ângulos de inserção com um viés de seleção, favorecendo os que levam a configurações com menores energias. Satisfazendo a reversibilidade microscópica, o viés é removido do critério de aceitação para novas configurações, garantindo o equilíbrio termodinâmico. As fragmentações geram graus de liberdade denominados de graus rígidos e maleáveis. No caso dos graus de liberdade maleáveis definidos por ângulos de torção, pequenas deformações causam penalidades energéticas comparáveis à energia térmica e são, portanto, os graus de liberdade mais importantes na distribuição conformacional.<sup>20</sup> Na implementação do CBMC do DICE, os graus de liberdade dentro de um fragmento são considerados como rígidos e, entre os fragmentos, são definidos como maleáveis. As geometrias amostradas de cada fragmento são armazenadas para a criação de um banco de conformações.

Um passo CBMC consiste no seguinte algoritmo: (i) quebra da molécula em uma conexão entre fragmentos randômica, (ii) selecionar um dos lados e deletar os fragmentos mantendo o outro lado conservado, (iii) selecionar uma configuração para a porção deletada do banco de dados de fragmentos com probabilidade igual e (iv) reconstruir toda a molécula conectando cada fragmento com um novo ângulo diedral selecionado com uma probabilidade proporcional a distribuição de Boltzmann em um conjunto pequeno de ângulos testes, (v) calcular a probabilidade de reconstruir a conformação anterior de toda a molécula com um procedimento similar para alcançar o critério de aceitação.<sup>20,25</sup>

Neste trabalho, o algoritmo CBMC será empregado para calcular propriedades médias de equilíbrio, como o espectro de absorção UV-vis e propriedades ONL, até segunda ordem, de derivados de quinopiranas, incluindo o efeito explícito de solvente.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Realizar simulações computacionais do efeito de solvente e do efeito térmico nas propriedades ópticas de derivados de quinopiranas substituídas com propriedades TICTs, comparando metodologias de tratamento implícito e explícito de solventes.

### **2.2Objetivos Específicos**

Selecionar configurações estatisticamente descorrelacionadas a partir da amostragem realizada com a dinâmica CBMC, tratar as moléculas de solvente como pontos de cargas e realizar cálculos quânticos das propriedades fotofísicas e de ONL para determinar seu valor médio em equilíbrio termodinâmico dentro da abordagem S-QM/MM.



### 3. Metodologia

Em 1997 estruturas protótipo com estado TICT significativo foram sugeridas por Albert e colaboradores<sup>1</sup>, que demonstraram uma abordagem alternativa na elaboração de cromóforos moleculares de altas respostas ONL. Basicamente, a característica estrutural controlável é uma diminuição estereoquimicamente forçada da conjugação. Essa mudança de estrutura induz um comportamento zwitteriônico no estado fundamental e uma intensa excitação de natureza de transferência de carga de baixa energia e intensa força de oscilador. Os autores investigaram como controlar estereoquimicamente as respostas ONL de derivados de quinopiranas (3,5-dialkyl-2',6' -dialkyl-4-quinopyrans), alterando os substituintes nas posições estratégicas R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub>, como indicado na Figura 2. A descrição das propriedades geométricas e elétricas foram originalmente realizadas em nível semiempírico pelos autores utilizando o modelo de química teórica ZINDO//AM1. Neste trabalho, revisitaremos estes sistemas moleculares e suas respectivas propriedades considerando o meio solvatado.

Em um estudo anterior, o autor deste trabalho desenvolveu uma ampla investigação quanto ao impacto das aproximações nos funcionais XC, sendo comparada a abordagem S-QM/MM com métodos PCM para averiguar o quão sensível as propriedades elétricas são perante o tratamento de solvente.<sup>22</sup> Para determinar um modelo quântico, o funcional de troca e correlação DFT foi escolhido mediante um benchmarking de uma molécula similar (TM1) com resultados experimentais disponíveis.

O estudo de benchmarking da molécula TM1 avaliou os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, B3P86, LC-BLYP, M06, M062X, M06L, M06HF, M11, PBE1PBE e  $\omega$ B97XD, bem como o conjunto de funções de base [6-311G(d), 6-311+G(d,p) e TZVP] e o modelo contínuo polarizável empregado para incluir os efeitos de solvente nas propriedades estruturais e eletrônicas (IEFPCM, CPCM e SMD). Esta análise mostrou que o erro médio absoluto nas energias de excitação eletrônica foi de apenas ~ 2 nm frente aos valores experimentais quando o funcional M11 foi utilizado. Os níveis de cálculo B3LYP/6-31G(d) e CAM-B3LYP/6-31G(d) foram testados para determinar as estruturas moleculares em solvente (IEF-PCM) retornando geometrias essencialmente iguais. Após esta análise, verificou-se que o modelo quântico DFT M11/6-311G(d)//B3LYP/6-31G(d) foi suficientemente preciso como método aplicado às quinopiranas.<sup>22</sup>

Simulações CBMC foram realizadas com os derivados de quinopiranas em dois solventes de polaridade contrastante, clorofórmio e dimetilsulfóxido (DMSO). A análise das propriedades termodinâmicas e estruturais dos líquidos mostraram que o campo de força clássico empregado foi suficiente para as análises S-QM/MM subsequentes.

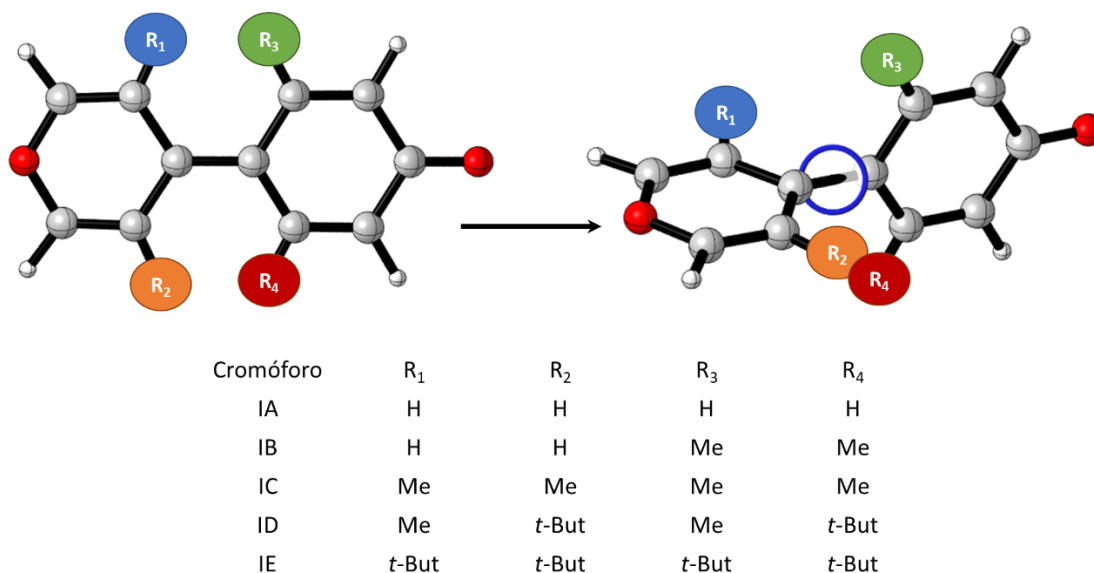


Figura 2. Estruturas moleculares dos derivados de 3,5-dialquil-2',6'-dialquil-4-quinopiranos avaliadas neste trabalho como protótipo de cromóforo torcido com transferência de carga estereoquimicamente induzido. Adaptação da ref.<sup>1</sup>.

Todos os cálculos DFT e TD-DFT foram realizados com o software Gaussian 09 (G09).<sup>30</sup> As geometrias dos cromóforos no estado fundamental foram otimizadas nos níveis de teoria B3LYP/6-31G(d) incluindo efeitos de dispersão de London (importante para as interações não-ligadas entre os substituintes das quinopiranas) pela correção de Grimme GD3.<sup>31</sup> Com relação a grade de pontos no espaço para integração numérica dos termos envolvidos nos cálculos DFT, foi selecionado uma grade ultrafina (keyword *int=ultrafine* no programa G09) para produzir resultados mais acurados.

Em todos os métodos de solvatação implícito, utilizamos a versão padrão que trata o solvente fora do equilíbrio com o estado excitado do cromóforo dentro do formalismo de resposta linear (LR-TDDFT). Selecionada então a melhor combinação Funcional/Base/Modelo PCM, esta foi adotada como modelo de química teórica a ser empregado em todos os derivados de quinopiranas (Fig. 2).

Para a modelagem com solvente explícito dos derivados de quinopiranas foram realizadas simulações S-QM/MM no programa DICE.<sup>20</sup> Para tal, os derivados de quinopiranas foram envoltos por uma caixa contendo 1000 moléculas de

clorofórmio/DMSO (apenas uma molécula de soluto), cujas dimensões são definidas de acordo com a densidade experimental do solvente. Tais simulações serão separadas em duas etapas de termalização. A primeira termalização, realizada à volume constante, conta com 80000 passos MC e tem como objetivo promover uma adequação da posição inicial das moléculas de solvente para que assumam uma configuração mais estável. A primeira termalização permite que as moléculas do solvente se aproximem ou se afastem de maneira a minimizar a energia total do sistema. A segunda termalização, realizada a pressão constante, conta com 120000 passos Monte Carlo, permitindo que o volume da caixa se adeque a magnitude das interações solvente-solvente, fazendo com que o volume total da caixa varie de modo a promover uma relaxação das interações eletrostáticas solvente-solvente. Esse processo resulta em uma configuração inicial das moléculas de solvente que não contenha configurações espúrias, evitando a sobreposição de moléculas de solvente ou moléculas muito afastadas do sistema. Assim, o processo de termalização aprimora a configuração inicial, tornando-a termodinamicamente compatível com o ensemble, além de minimizar o tempo computacional para etapa de equilíbrio.

Esta configuração inicial termalizada é usada como ponto de partida para a segunda etapa da simulação S-QM/MM, denominada etapa de equilíbrio, na qual inicia-se o algoritmo CMBC para realizar as amostragens conformacionais dos cromóforos, respeitando a distribuição de Boltzmann. A etapa de equilíbrio é realizada à pressão constante, totalizando 250000 passos Monte Carlo. O número de passos Monte Carlo da etapa de equilíbrio foi escolhido objetivando-se obter cerca de 100 configurações decorrelacionadas, tomando-se uma configuração a cada 2500 passos Monte Carlo. Com estas configurações decorrelacionadas da amostragem CBMC, realizamos cálculos quânticos das propriedades ONL e fotofísicas tratando as moléculas de solvente como cargas pontuais, e então calculamos o valor médio destas propriedades.

As simulações foram conduzidas nas condições ambientes de temperatura e pressão, 25°C e 1 atm, para todos os sistemas estudados.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 Efeito de solvente no modelo contínuo polarizável nas propriedades fotofísicas e ONL dos derivados de quinopiranas

Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos das propriedades fotofísicas das quinopiranas. Utilizando o modelo de química teórica determinado em um trabalho anterior,<sup>22</sup> foram calculadas as energias de excitação e  $\lambda_{max}$  das cinco moléculas, em oito solventes numa ampla faixa de constantes dielétricas. A Figura 3 demonstra o impacto do aumento da constante dielétrica do solvente sobre  $\lambda_{max}$ .

A Figura 3 indica que, para o modelo contínuo polarizável abordado (IEFPCM), há uma baixa sensibilidade do  $\lambda_{max}$  frente à polaridade dos solventes. Nesse modelo, apenas a quinopirana IE apresentou alteração expressiva em sua fotofísica, sendo evidenciado um deslocamento hipsocrômico da molécula com o aumento da polaridade do solvente. Com relação as forças de oscilador, as moléculas ID e IE sofrem clara influência do meio. A transição eletrônica de mais baixa energia tem intensidade apreciável nestas moléculas em solventes apolares, e com o aumento da polaridade do meio,  $f$  decai. Conseqüentemente, as moléculas mais torcidas, ID e IE são as mais sensíveis a presença do solvente de acordo com o modelo implícito de solvatação.

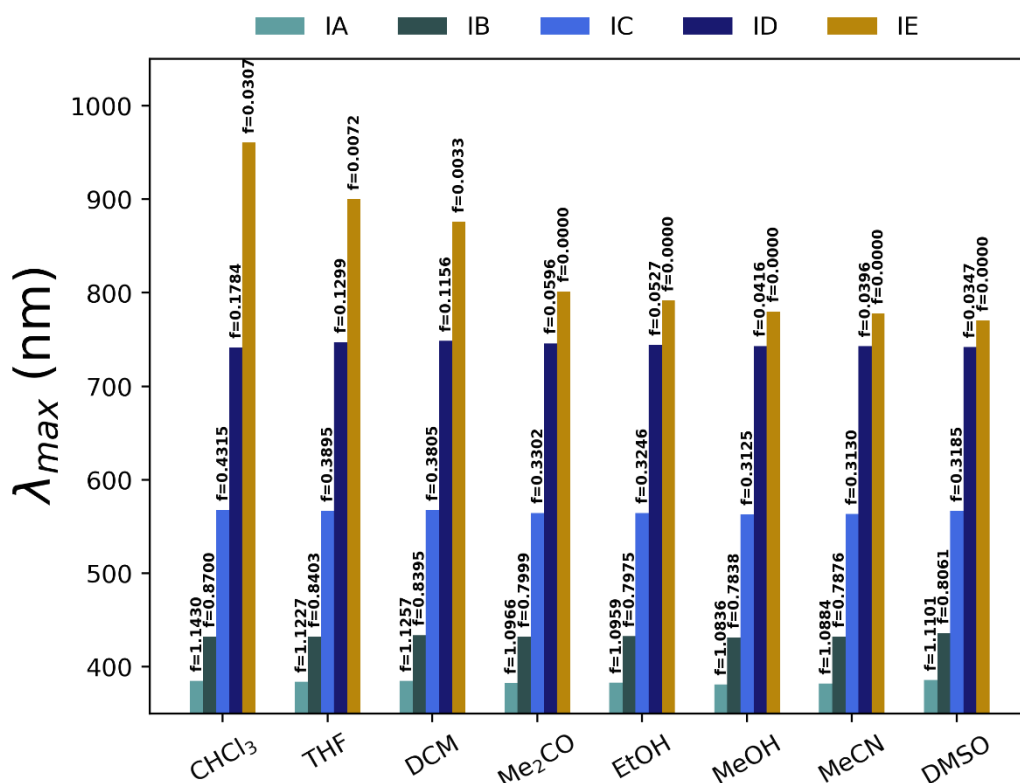


Figura 3. Comprimento de onda de absorção de menor energia dos derivados de quinopiranas em função da polaridade do solvente (IEF-PCM) com suas respectivas intensidades (força de oscilador) indicado numericamente acima das colunas. Dados obtidos empregando cálculos TD-DFT no nível de teoria M11/6-311G(d)//B3LYP/6-31+G(d).

Desta forma, o impacto da polaridade em  $\lambda_{max}$  e  $f$  deve estar intimamente conectado com aspectos geométricos destas moléculas. Assim, foi avaliado o efeito da polaridade dos solventes no ângulo de torção das moléculas IA – IE. A Figura 4 descreve o ângulo diedral entre os dois anéis principais das quinopiranas isoladas e para cada solvente empregado. Os ângulos retratados foram obtidos pelo cálculo de otimização geométrica no nível B3LYP/6-311G(d). Pela Figura 4, o ângulo diedral é constante para todos os solventes na molécula IA e é possível notar um perfil de flutuação similar nas moléculas IB, IC, ID e IE. Nessas moléculas citadas houve uma pequena tendência à ortogonalidade dos anéis, com uma torção maior dos anéis nos solventes mais polares (Me<sub>2</sub>CO - acetonitrila, EtOH - etanol, MeOH - metanol e MeCN - acetonitrila, principalmente). A Fig. 4 demonstra que o aumento da polaridade favorece conformações mais torcidas, o que diminui o efeito hiperconjugativo entre os grupos doadores e aceptores, e diminui o valor de  $\lambda_{max}$  e  $f$ .

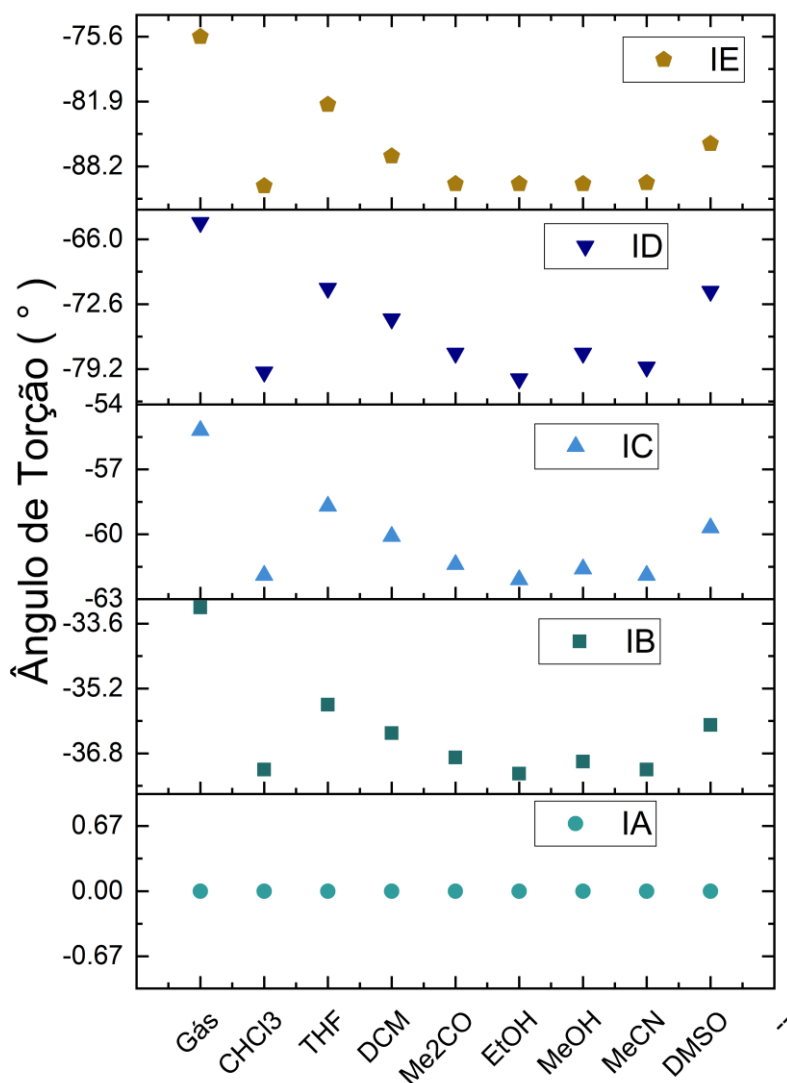


Figura 4. Efeito da polaridade do solvente no ângulo de torção entre os anéis dos derivados de quinopiranas.

Para visualizar a distribuição eletrônica referente à absorção de menor energia, colecionou-se na Figura 5 os orbitais de fronteira HOMO e LUMO das quinopiranas. O diagrama indica uma considerável modificação dos orbitais em função dos solventes e em função do maior impedimento estérico das moléculas mais substituídas, que apresentam maiores ângulos diedrais (em módulo). Nota-se a partir da Figura 5, que a transição eletrônica entre o estado fundamental  $S_0$  e o primeiro estado excitado  $S_1$  é uma excitação de natureza local nas moléculas menos torcidas e adquire um caráter de transferência de carga intramolecular nas moléculas mais torcidas (os estados HOMO e LUMO se separam claramente ao longo do esqueleto molecular no sentido IA  $\rightarrow$  IE). Desta forma os cromóforos menos substituídos favorecem um estado eletrônico quinoidal, e no outro extremo, os mais substituídos adquirem maior caráter zwitteriônico.

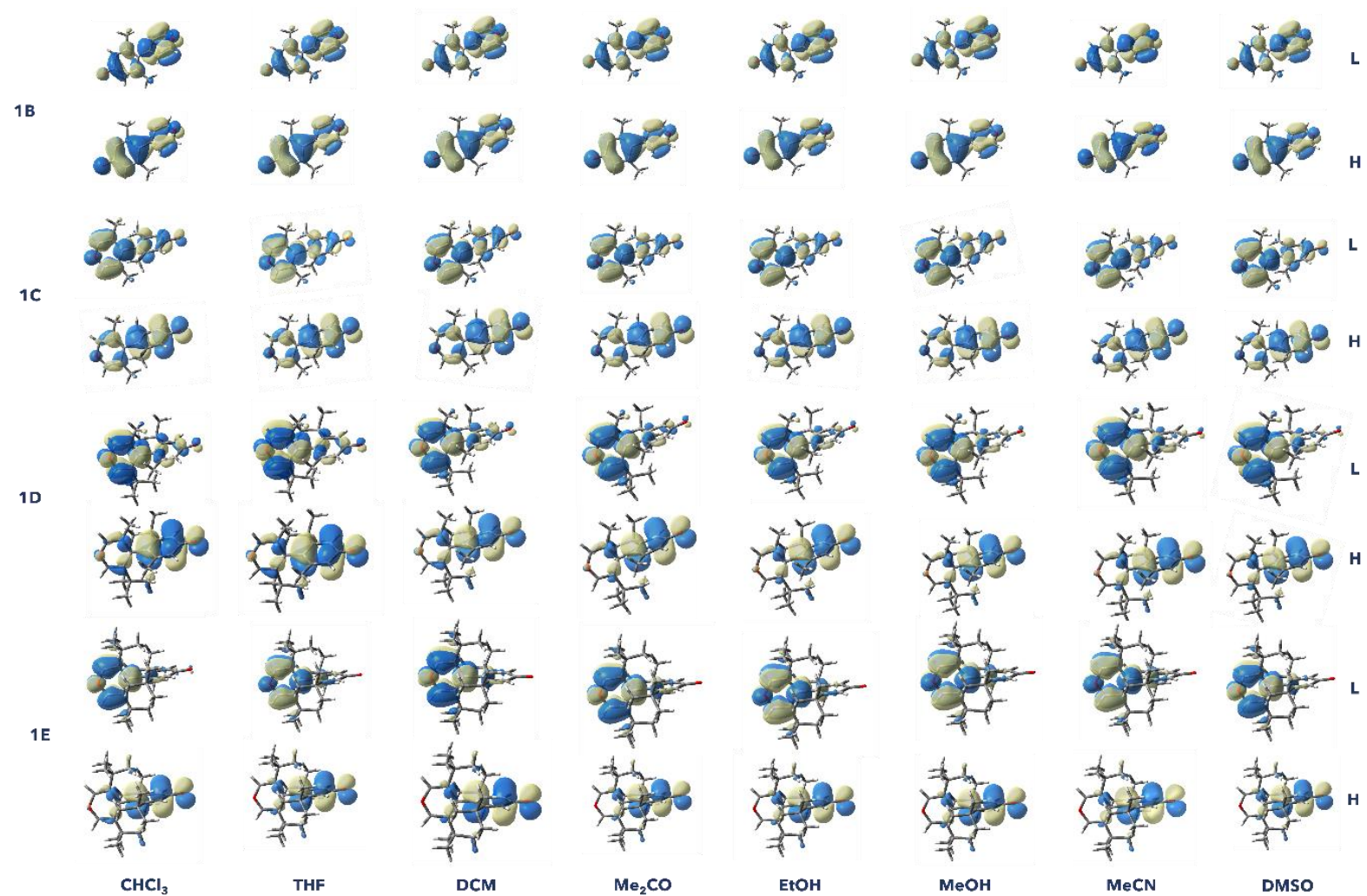


Figura 5. Distribuição dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) em função do solvente para os derivados de quinopiranas. A Distribuição para a molécula IA foi omitida devido à ausência de modificações geométricas com a presença do solvente implícito.

A partir desse ponto foram desprezados os solventes etanol e metanol para fins de cálculo das propriedades ONL, visto que o tratamento implícito de solventes não descreve ligações de hidrogênio com a sua devida importância. Calculados pelo método IEF-PCM, os valores de polarizabilidade linear média ( $\alpha$ ) foram graficados para cada molécula em função do solvente na Figura 6. O gráfico aponta um incremento nos valores de  $\alpha$  com a introdução do meio solvatado, seguido de uma sutil flutuação da propriedade à medida em que a constante dielétrica do meio aumenta. Os resultados previstos pelos cálculos DFT para estas moléculas seguem um comportamento esperado para a polarizabilidade linear. Visto que a polarizabilidade em frequências inferiores a frequência ressonante é proporcional à dimensão característica da molécula,  $\alpha \propto L^3$ , isto é, ao volume molecular, observa-se que a inserção de substituintes mais volumosos levaram a um aumento nas polarizabilidades das quinopiranas.

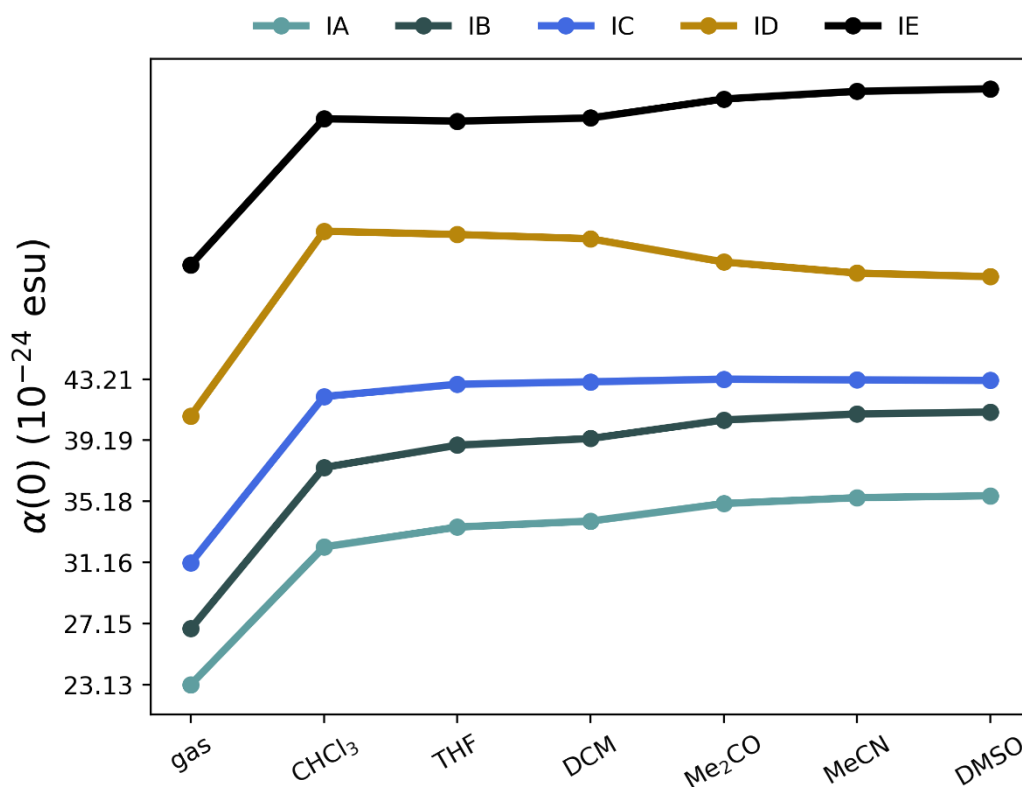


Figura 6. Evolução da polarizabilidade linear média estática dos derivados de quinopiranas em função da polaridade do solvente (IEF-PCM).

De maneira análoga, os valores da primeira hiperpolarizabilidade total ( $\beta_{\text{tot}}$ ) determinados estão apresentados na Figura 7. A hiperpolarizabilidade  $\beta_{\text{tot}}$  mostrou-se muito mais sensível em função dos solventes. As moléculas IA, IB e IC apresentam um comportamento crescente, com o incremento de  $\beta_{\text{tot}}$  acompanhado pelo aumento da



polaridade do solvente. Quando solvatado por um meio menos polar ( $\text{CH}_3\text{Cl}$  - clorofórmio, THF - tetrahidrofurano ou DCM - diclorometano), a molécula ID se destaca com maior  $\beta_{\text{tot}}$ , e em contraponto, as moléculas menos impedidas, IA e IB, apresentam  $\beta$  menos expressivo nestes solventes. Portanto, os resultados dos cálculos do efeito de solvente implícito das propriedades ONL apontam claramente que, em meios polares, os cromóforos com maior caráter TICT sofrem uma forte atenuação na primeira hiperpolarizabilidade.

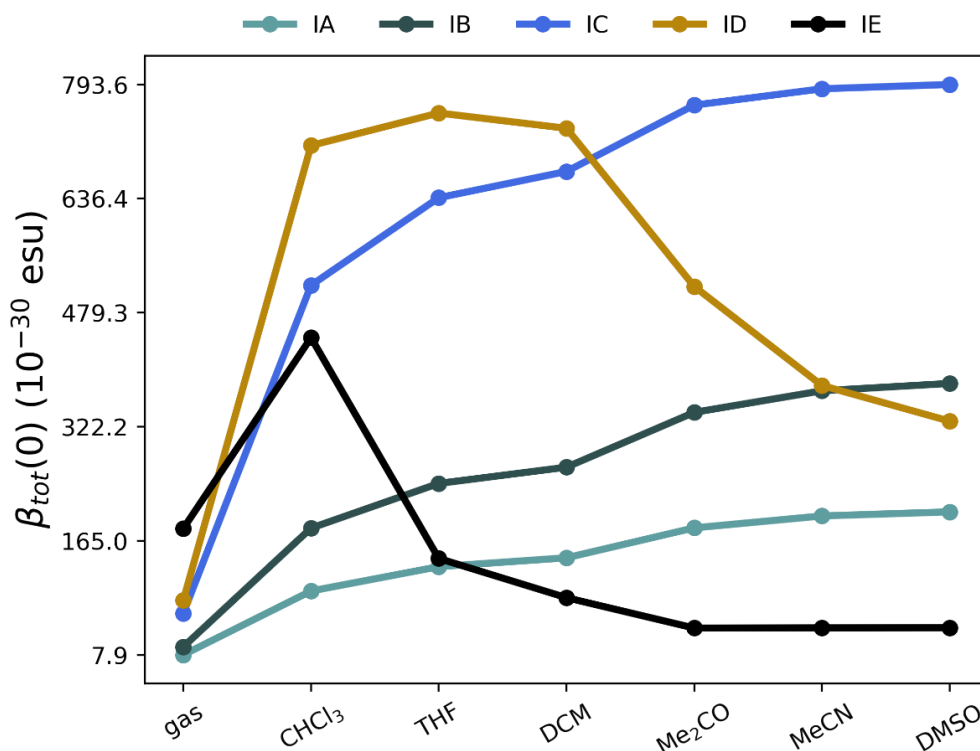


Figura 7. Evolução da primeira hiperpolarizabilidade total estática dos derivados de quinopiranas em função da polaridade do solvente (IEF-PCM).

Analogamente ao artigo que propôs as moléculas investigadas, os valores de  $\beta$  também foram interpretados pela componente  $\beta_{\text{vec}}$  (Figura 8), que é a componente vetorial do tensor ao longo do vetor momento de dipolo elétrico (quantidade medida comumente na área experimental) com conclusões similares à Figura 7.

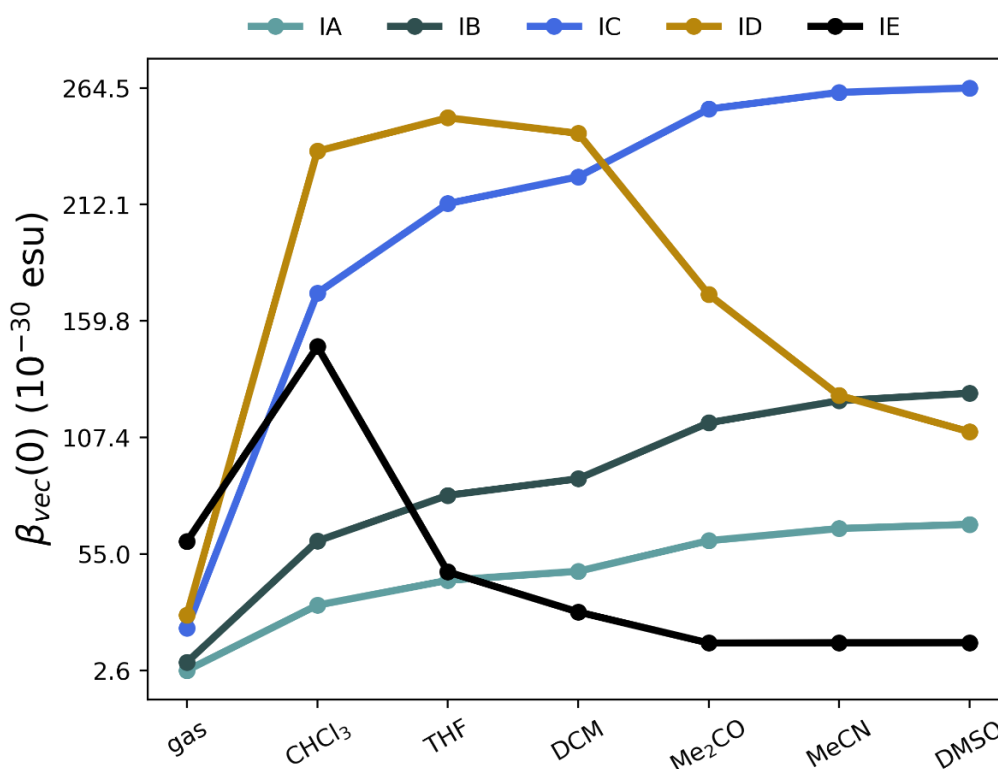


Figura 8. Evolução da componente da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do vetor momento de dipolo elétrico (caso estático) dos derivados de quinopiranas em função da polaridade do solvente (IEF-PCM).

Em termos da resposta não-linear de primeira ordem, a análise do GAP HOMO-LUMO também pode fornecer informações importantes sobre como a estrutura molecular afeta a primeira hiperpolarizabilidade,  $\beta$ . A origem dos altos valores de  $\beta$  em moléculas orgânicas usualmente empregadas em estudos de ONL, podem ser entendidas de maneira intuitiva por meio de um modelo simples desenvolvido por Oudar e Chemla,<sup>32</sup> denominado de modelo de dois níveis, dado por

$$\beta \propto \frac{\mu_{eg}^2 \Delta\mu_{eg}}{(E_{eg})^2},$$

em que  $\mu_{eg}$  é o momento de dipolo de transição entre os dois níveis,  $\Delta\mu_{eg}$  é a diferença entre os momentos de dipolo dos dois níveis e  $E_{eg}$  é a diferença energética entre os dois níveis.

No caso mais simples, os dois níveis são respectivamente o HOMO e o LUMO. Desta forma, o modelo de Oudar e Chemla prevê que a magnitude da propriedade  $\beta$  é inversamente proporcional à diferença energética entre os orbitais de fronteira HOMO-LUMO. Assim, é esperado que essa propriedade seja maior quanto menor  $E_{eg}$ . Desse

modo, as modificações estruturais nas quinopiranas avaliadas no presente trabalho devem alterar  $\beta$  de maneira inversa ao *gap* HOMO-LUMO. Com o intuito de esclarecer o impacto negativo que solventes polares exercem sobre  $\beta$  nos cromóforos TICTs, realizamos uma análise através do modelo de dois níveis, considerando como nível superior o primeiro estado excitado  $S_1$  e como nível inferior o estado fundamental  $S_0$ . Os resultados são apresentados nas Figuras 9 para molécula IA, e para as demais moléculas na seção **Apêndices**, Figuras, S1-S4.

Nas Figuras 9 e S1-S4 calculou-se  $\beta$  apenas para a componente tensorial dominante  $\beta_{xxx}$ . Pela Figura 9, podemos entender a razão para o aumento crescente de  $\beta_{tot}$  e  $\beta_{vec}$  com a polaridade na molécula IA apresentados nas Figs. 7 e 8, respectivamente. A Figura 9 mostra que a energia de excitação  $S_0 \rightarrow S_1$  e o momento de dipolo de transição sofrem mudanças marginais entre os solventes, mas que no primeiro estado excitado o momento de dipolo aumenta rapidamente com a polaridade do solvente em relação ao estado fundamental, e a quantidade  $\Delta\mu_{eg}$  é a responsável pelo aumento quase monotônico de  $\beta$  com a polaridade do solvente. Comportamento similar é observado nas moléculas IB e IC (Figs. S1 e S2, respectivamente) em que  $\beta_{tot}$  e  $\beta_{vec}$  (Figs. 7 e 8, respectivamente) aumentam com a polaridade do solvente e os parâmetros do modelo de dois níveis se comportam similarmente à Figura 9.

Nas moléculas mais torcidas, ID e IE (Figs. S3 e S4, respectivamente), fica claro a origem da diminuição de  $\beta$  nos solventes mais polares:  $\mu_{eg}$  diminui em função da constante dielétrica atenuando  $\beta$  em resposta.  $\mu_{eg}$  é intimamente ligado à força de oscilador da transição,  $f = (2/3)E_{eg}(\mu_{eg})^2$ , de modo que para aqueles cromóforos em que  $\mu_{eg}$  diminui,  $f$  cai ainda mais rapidamente. Portanto, os cromóforos TICT que apresentam os menores valores de  $f$ , conseqüentemente de  $\mu_{eg}$ , não terão suas propriedades ONL beneficiadas em solventes altamente polares, pois são favorecidos estados de alta torção com menor hiperconjugação das nuvens eletrônicas.

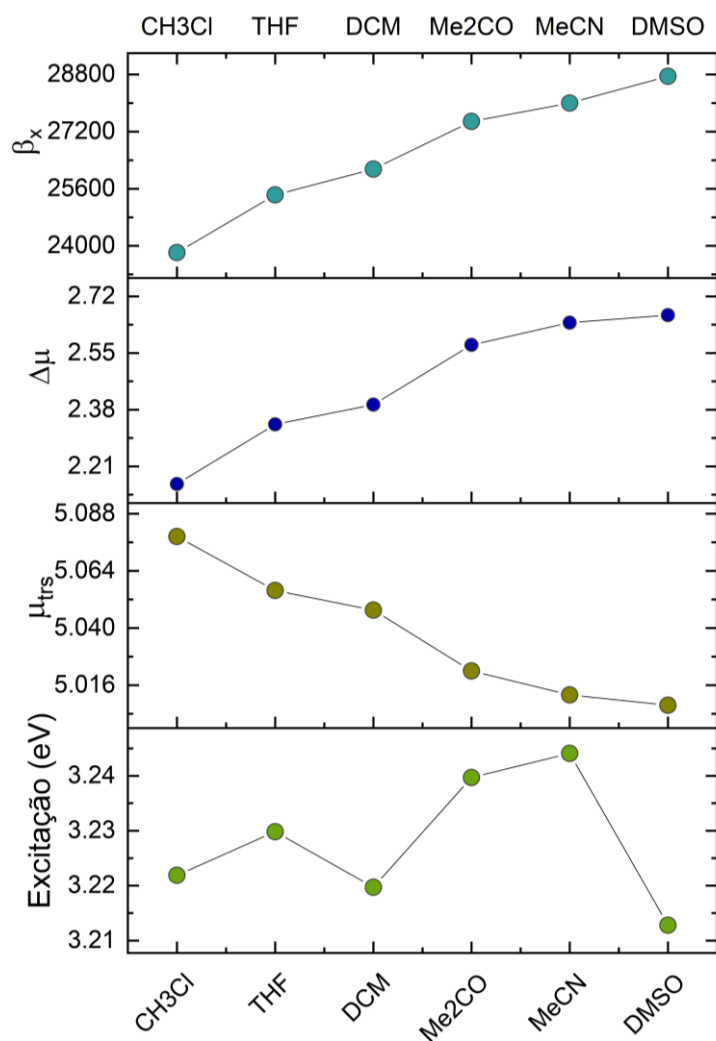


Figura 9. Modelo de dois níveis para a componente x (dominante) da primeira hiperpolarizabilidade do derivado IA em função da polaridade do solvente (IEFPCM).

Este mesmo comportamento foi observado em outros cromóforos TICT sintetizados mais recentemente,<sup>33</sup> em que  $\beta_{vec}$  (comumente representada na literatura como  $\mu\beta_{vec}$ ) diminui dramaticamente em solventes polares. Exemplos na literatura<sup>28</sup> ilustram que, embora o meio polar estabeleça interações estabilizadoras que inibem a formação de agregados em solução, este também diminui a resposta ONL dos cromóforos TICT. Em alguns casos o  $\mu\beta_{vec}$  máximo em dimetilformamida (polar) atinge apenas 1/5 da medida em diclorometano (baixa polaridade). Este é um aspecto de grande relevância, pois há uma busca na comunidade científica em transpor o bom desempenho molecular para grandes quantidades do material (*bulk*) modificando o ambiente através de diferentes constantes dielétricas do meio. Portanto, investigações teóricas qualitativas empregando modelos simples, como as realizadas neste trabalho, são bem-vindas na busca por novos materiais com alta resposta ONL de segunda ordem.

## 4.2 Efeito de solvente no modelo QM/MM nas propriedades fotofísicas e ONL dos derivados de quinopiranas

Nesta seção são apresentados os resultados das propriedades ONL e fotofísicas dos derivados de quinopiranas empregando o modelo S-QM/MM. Foram calculadas as energias de excitação das cinco moléculas apenas para dois solventes, clorofórmio e DMSO, que estão em extremos opostos no intervalo de constantes dielétricas que avaliamos com o método implícito discutido na Figura 3 da **Seção 4.1**. A Figura 10 demonstra o impacto do aumento da constante dielétrica do solvente na energia das excitações eletrônicas e intensidades nos cinco derivados de quinopiranas.

Na Figura 10 calculou-se as doze primeiras excitações de menor energia em 100 configurações estatisticamente descorrelacionadas das quinopiranas em cada solvente. Para os cromóforos menos torcidos, IA e IB, há uma similaridade muito grande no espectro de absorção nos dois solventes. Entretanto, comparando com o modelo de solvatação implícita (Fig. 3), geometrias distintas, no caso da molécula IB, levaram a transições permitidas em algumas conformações acima de  $\lambda = 500$  nm, o que não era revelado em estruturas estáticas com o modelo implícito de solvatação.

A sensibilidade com a polaridade do solvente foi mais evidente para os casos mais torcidos, IC, ID e IE. Nota-se na Fig. 10 que as transições de menor energia tiveram um efeito hipercrômico evidente em clorofórmio, e que o mesmo solvente tende a promover um efeito batocrômico na posição dos osciladores no espectro eletromagnético. De maneira geral, o método S-QM/MM empregado revela uma prevalência do efeito batocrômico em clorofórmio frente ao DMSO na maioria dos casos. No modelo PCM, apenas o cromóforo IE apresentou este comportamento. Na molécula ID, onde há uma aparente exceção a esta regra (em DMSO há osciladores mais para o vermelho), as excitações de maior comprimento de onda são essencialmente proibidas ( $f \sim 0$ ).

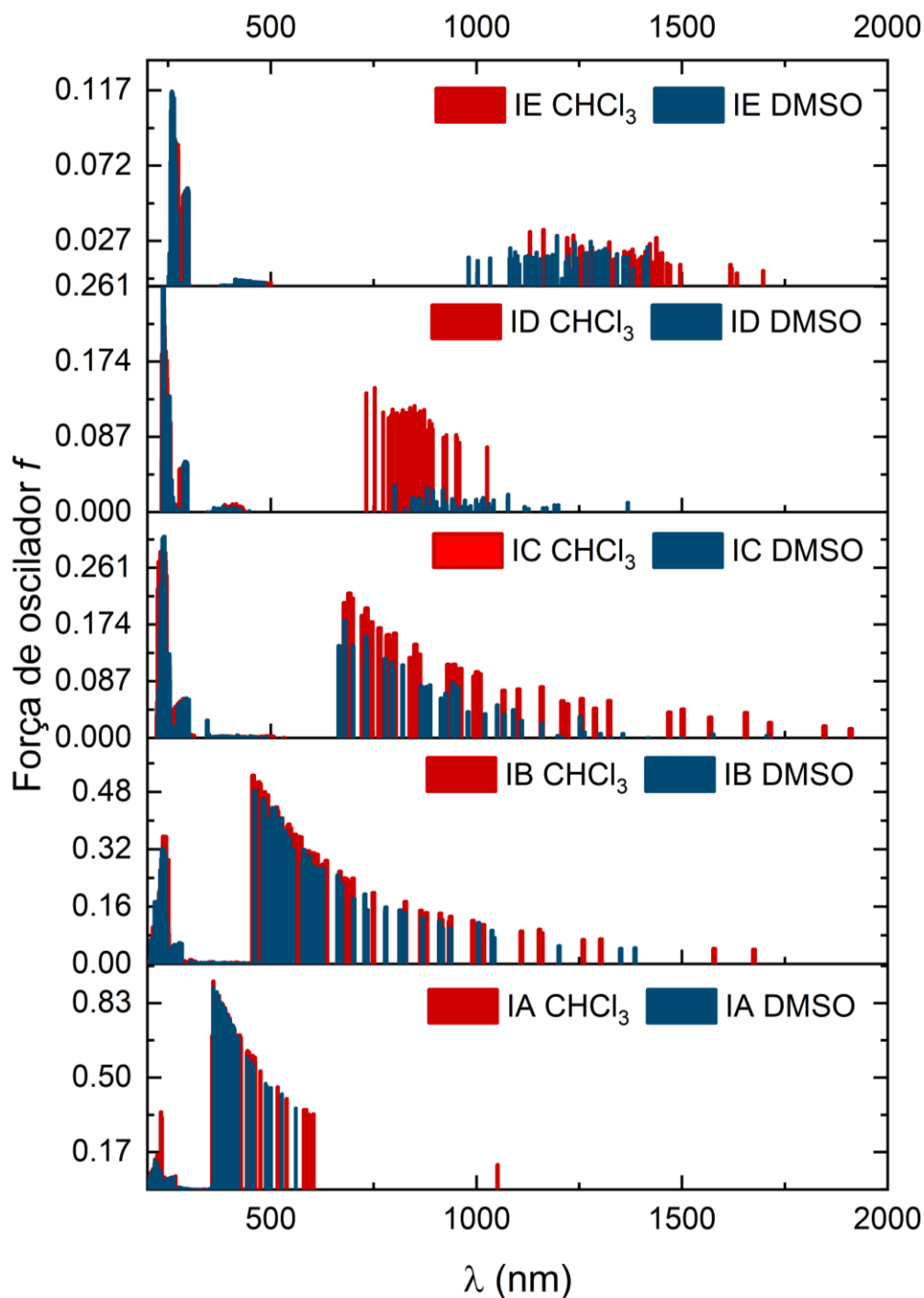


Figura 10. Forças de oscilador das 12 primeiras transições eletrônicas extraídas de 100 configurações decorrelacionadas dos derivados de quinopiranas em DMSO e clorofórmio. Dados obtidos empregando cálculos TD-DFT no nível de teoria M11/6-311G(d)//B3LYP/6-31+G(d).

As propriedades elétricas com resposta linear, momento de dipolo e polarizabilidade linear, e com resposta não-linear, primeira hiperpolarizabilidade, também foram calculadas sobre as mesmas 100 configurações decorrelacionadas dos derivados de quinopiranas em clorofórmio e DMSO. Na Tabela 1, são apresentados os

valores médios dessas propriedades apenas para o caso estático. Histogramas com a distribuição de  $\mu$ ,  $\alpha(0)$  e  $\beta_{vec}$  para as 100 configurações CBMC estão na seção de Apêndice nas Figuras S5-S19.

O momento de dipolo médio foi superior em todas as moléculas no solvente mais polar (DMSO), beneficiado pelas interações eletrostáticas mais intensas neste solvente. Quanto a polarizabilidade linear média, nota-se que o aumento da polaridade do solvente implicou em uma ligeira diminuição de  $\alpha(0)$ . Com o modelo implícito, este comportamento só foi verificado com o cromóforo ID. Este resultado evidencia a necessidade de inclusão dos efeitos térmicos (conformações distintas visitadas em uma dada condição termodinâmica) na previsão das propriedades elétricas.

A propriedade ONL  $\beta_{vec}$  seguiu uma tendência similar ao observado com o modelo implícito, indicando que em meios polares, os cromóforos com maior caráter TICT sofrem forte atenuação em  $\beta$ . Estes cálculos revelam que a evolução de  $\beta_{vec}$  com a polaridade do solvente não foi um mero artifício do modelo implícito, pois o mesmo comportamento foi verificado com a abordagem S-QM/MM.

Tabela 1. Média das propriedades elétricas (caso estático) dos derivados de quinopiranas em DMSO e clorofórmio.

Propriedade	Solvente	IA	IB	IC	ID	IE
$\mu$ (D)	DMSO	14,58	18,25	21,27	23,16	20,21
	CHCl <sub>3</sub>	13,03	15,38	17,64	17,35	18,85
$\alpha(0)$ ( $10^{-24}$ esu)	DMSO	23,86	27,74	27,94	35,72	46,55
	CHCl <sub>3</sub>	24,24	28,92	30,97	40,10	48,16
$\beta_{vec}$ ( $10^{-30}$ esu)	DMSO	11,58	37,10	51,76	22,20	47,51
	CHCl <sub>3</sub>	11,93	28,41	88,21	46,44	63,62

## Conclusões

Materiais orgânicos “*push-pull*”, ou doador-aceptor, são conhecidos por exibir consideráveis respostas ópticas não lineares (ONL). Estes sistemas têm forte apelo visando aplicações tecnológicas, sobretudo considerando sua grande flexibilidade sintética que permite ajustar (tuning) tais respostas mediante modificações estruturais. Assim, um claro entendimento da relação estrutura-propriedade ONL dessas moléculas possui um papel crucial no “design” de novos materiais com propriedades de interesse. Desta forma, a química teórica apresenta-se como uma importante ferramenta para elucidar, em nível molecular, a origem das respostas optoeletrônicas.


Com o intuito de analisar o efeito de mudanças no ambiente químico nas estruturas moleculares e eletrônicas de derivados de quinopiranas sobre suas propriedades ópticas, o presente trabalho realizou estudos baseados em cálculos DFT em 5 derivados de quinopiranas, propostos originalmente por Albert e colaboradores.<sup>1</sup>

Simulações CBMC foram realizadas com os derivados de quinopiranas em dois solventes de polaridade contrastante, clorofórmio e DMSO. Foi verificado que as respostas não-lineares dos cromóforos seguem qualitativamente o mesmo comportamento perante a mudança do solvente com métodos contínuos ou explícitos.



## Referências Bibliográficas

1. Albert, I. D. L.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. ;*J Am Chem Soc* **1997**, *119*, 3155.
2. Kang, H.; Facchetti, A.; Zhu, P.; Jiang, H.; Yang, Y.; Cariati, E.; Righetto, S.; Ugo, R.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Stern, C. L.; Liu, Z.; Ho, S.-T.; Marks, T. J. ;*Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7922.
3. Brown, E. C.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. ;*J Phys Chem B* **2008**, *112*, 44.
4. Albert, I. D. L.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. ;*J Am Chem Soc* **1998**, *120*, 11174.
5. Wang, Y.; Frattarelli, D. L.; Facchetti, A.; Cariati, E.; Tordin, E.; Ugo, R.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Wegener, S. L.; Stern, C. L.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. ;*The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*.
6. Hassoun, A.; Benchohra, A.; Khaled, O.; Seghouane, D.; Moussa, J. ;*Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2020**, *151*, 799.
7. Wang, C.; Qiao, Q.; Chi, W.; Chen, J.; Liu, W.; Tan, D.; McKechnie, S.; Lyu, D.; Jiang, X.; Zhou, W.; Xu, N.; Zhang, Q.; Xu, Z.; Liu, X. ;*Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 10246.
8. Wang, Y.; Frattarelli, D. L.; Facchetti, A.; Cariati, E.; Tordin, E.; Ugo, R.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Wegener, S. L.; Stern, C. L.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. ;*The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*.
9. Yang, M.; Jacquemin, D.; Champagne, B. ;*Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*.
10. Pedone, A. ;*J Chem Theory Comput* **2013**, *9*.
11. Guido, C. A.; Jacquemin, D.; Adamo, C.; Mennucci, B. ;*J Chem Theory Comput* **2015**, *11*.
12. Reichardt, C.; Welton, T. In *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley Online Books; Wiley-VCH: Weinheim, 2010; pp. 7–64.
13. Machado, D. F. S.; Lopes, T. O.; Lima, I. T.; da Silva Filho, D. A.; de Oliveira, H. C. B. ;*The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 17660.
14. Corozzi, A.; Mennucci, B.; Cammi, R.; Tomasi, J. ;*J Phys Chem A* **2009**, *113*, 14774.
15. Neto, A. P. v; Machado, D. F. S.; Lopes, T. O.; Camargo, A. J.; de Oliveira, H. C. B. ;*J Phys Chem B* **2018**, *122*, 8439.
16. Coutinho, K.; Canuto, S. Löwdin, P.-O.; Sabin, J. R.; Zerner, M. C.; Karwowski, J.; Karelson, M. B. T.-A. in Q. C., Eds.; Academic Press, 1997; Vol. 28, pp. 89–105.
17. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. ;*J Chem Phys* **1953**, *21*, 1087.
18. Newman, M. E.; Barkema, G. T. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*; First.; Clarendon Press: Oxford, 1999.
19. Cezar, H. M.; Rondina, G. G.; da Silva, J. L. F. ;*J Chem Phys* **2017**, *146*, 64114.
20. Cezar, H. M.; Canuto, S.; Coutinho, K. ;*J Chem Inf Model* **2020**, *60*, 3472.

21. Georg, H. C.; Coutinho, K.; Canuto, S. ;*Chem Phys Lett* **2006**, *429*, 119.
22. Daniel Lima Braga Estudo Teórico utilizando uma Abordagem QM/MM do Espectro de Absorção e Propriedades ONL de Cromóforos Torcidos (TICT). Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília: Brasília, 2022.
23. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley Sons Ltd, Ed.; Wiley, 2007; Vol. 2.
24. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*; Nonlinear Optics Series; Elsevier Science, 2008.
25. Cezar, H. M. Implementação e desenvolvimento de algoritmo eficiente para deformação intramolecular com o método Monte Carlo, 2018.
26. Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. ;*J Am Chem Soc* **1996**, *118*, 11225.
27. Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. ;*J Am Chem Soc* **1995**, *117*, 5179.
28. Kang, H.; Facchetti, A.; Stern, C. L.; Rheingold, A. L.; Kassel, W. S.; Marks, T. J. ;*Org Lett* **2005**, *7*, 3721.
29. Kang, H.; Facchetti, A.; Jiang, H.; Cariati, E.; Righetto, S.; Ugo, R.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Stern, C. L.; Liu, Z.; Ho, S.-T.; Brown, E. C.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. ;*J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 3267.
30. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, ; Foresman, J. B.; Ortiz, J. v.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian?09 {R}evision {D}.01.
31. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. ;*Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 19.
32. Oudar, J. L.; Chemla, D. S. ;*J Chem Phys* **1977**, *66*, 2664.
33. Lou, A. J. T.; Righetto, S.; Barger, C.; Zuccaccia, C.; Cariati, E.; Macchioni, A.; Marks, T. J. ;*J Am Chem Soc* **2018**, *140*.

## Apêndices

### A1. Propriedades Geométricas em Solvente Implícito (PCM)

Molécula	Solvente	Ângulo de Torção (°)
IA	Acetona	0
	Acetonitrila	0
	Clorofórmio	0
	Diclorometano	0
	DMSO	0
	Etanol	0
	Metanol	0
	Tetrahidrofurano	0
	Vácuo	0
IB	Acetona	-36,9
	Acetonitrila	-37,2
	Clorofórmio	-35,6
	Diclorometano	-36,3
	DMSO	-37,3
	Etanol	-37,0
	Metanol	-37,2
	Tetrahidrofurano	-36,1
	Vácuo	-33,2
IC	Acetona	-61,4
	Acetonitrila	-61,9
	Clorofórmio	-58,7
	Diclorometano	-60,1
	DMSO	-62,1
	Etanol	-61,6
	Metanol	-61,9
	Tetrahidrofurano	-59,7
	Vácuo	-55,2
ID	Acetona	-77,6
	Acetonitrila	-79,5
	Clorofórmio	-71,0
	Diclorometano	-74,1
	DMSO	-80,2
	Etanol	-77,6
	Metanol	-79,0
	Tetrahidrofurano	-71,3
	Vácuo	-64,3
IE	Acetona	-89,9
	Acetonitrila	-90,1
	Clorofórmio	-82,2
	Diclorometano	-87,2
	DMSO	-89,9
	Etanol	-89,9
	Metanol	-89,8
	Tetrahidrofurano	-86,0
	Vácuo	-75,6

## A2. Parâmetros do Modelo de Dois Níveis

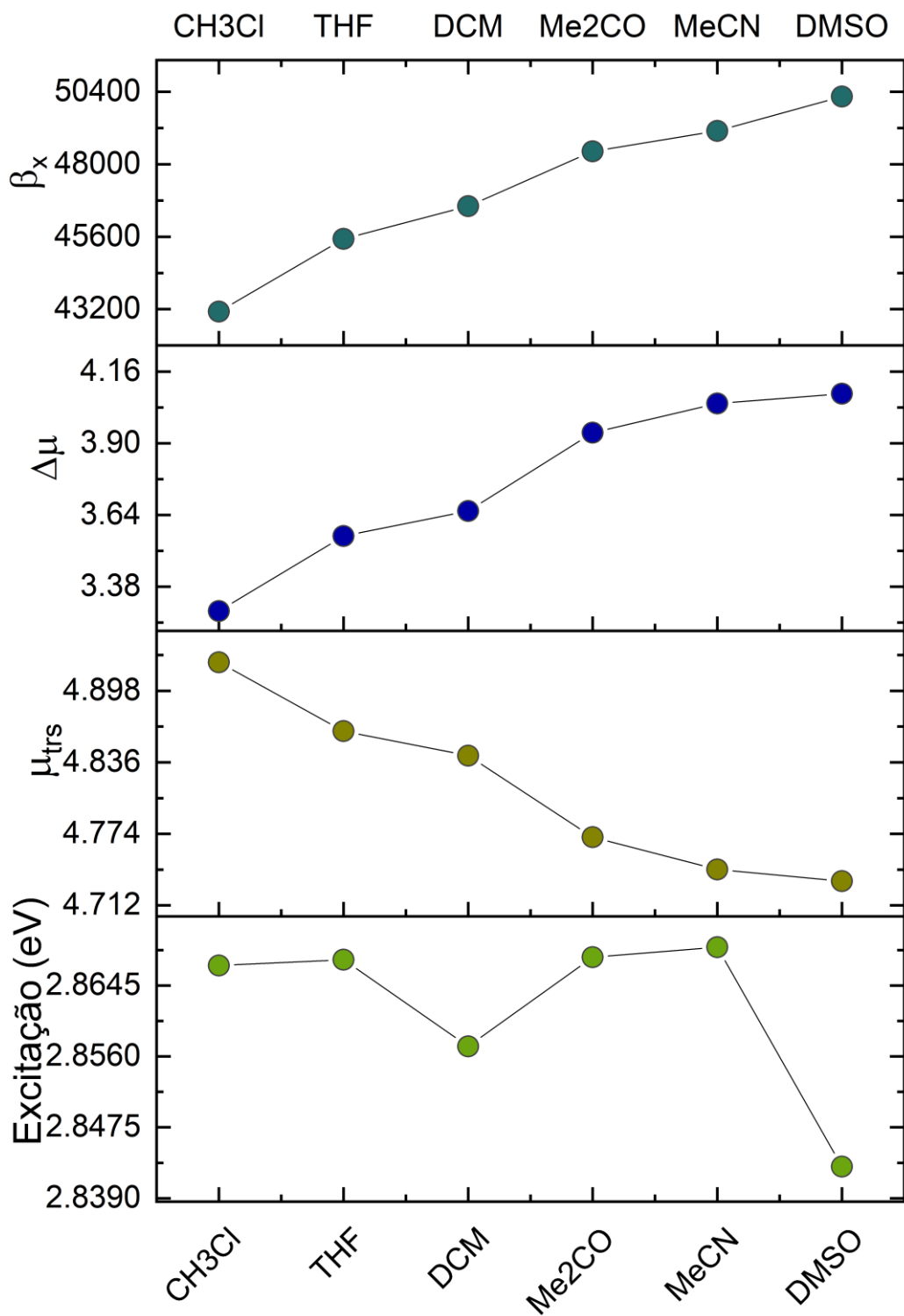


Figura S1. Modelo de dois níveis para a componente x (dominante) da primeira hiperpolarizabilidade do derivado IB de quinopirana em função da polaridade do solvente (IEFPCM).

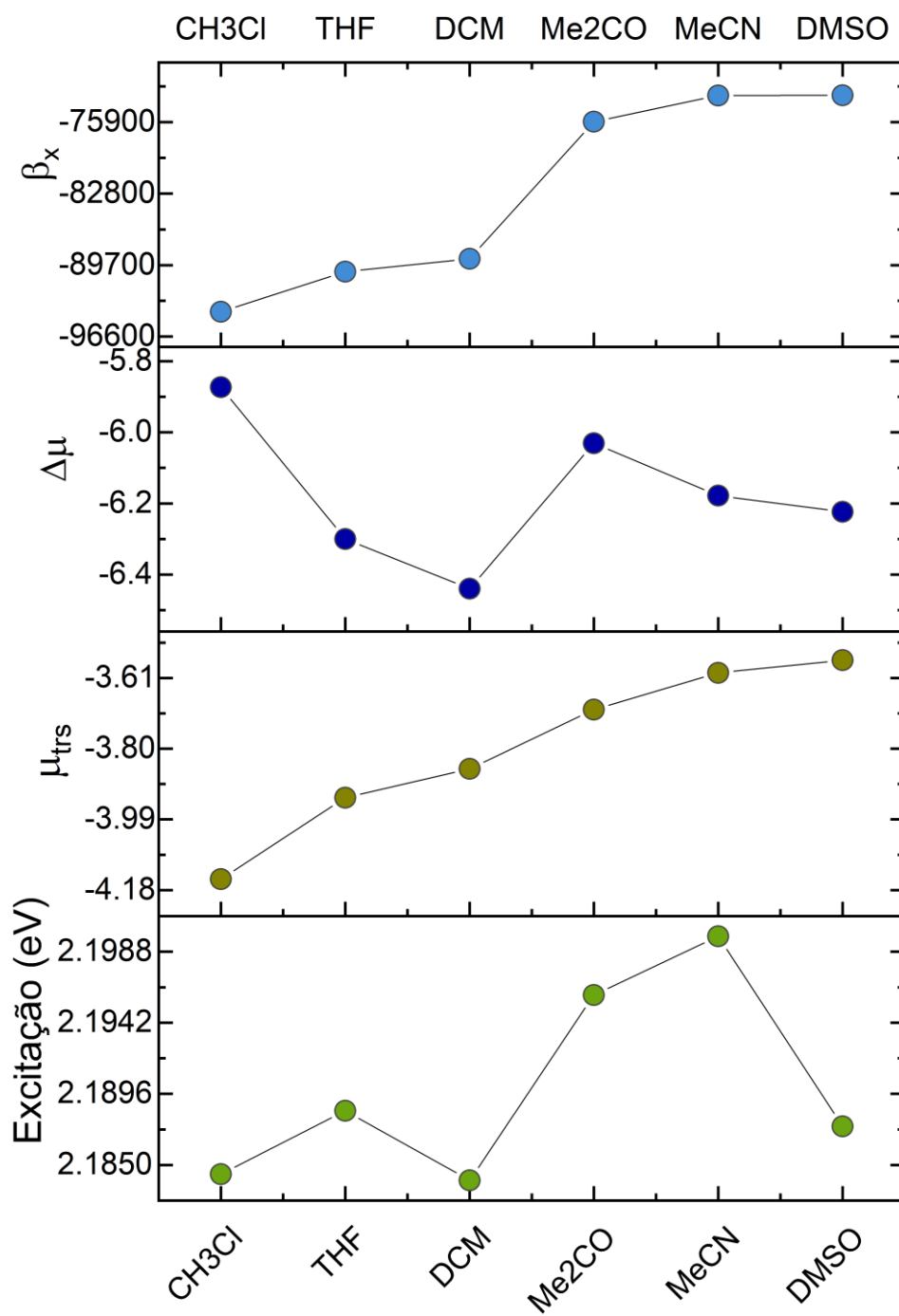


Figura S2. Modelo de dois níveis para a componente x (dominante) da primeira hiperpolarizabilidade do derivado IC de quinopirana em função da polaridade do solvente (IEFPCM).

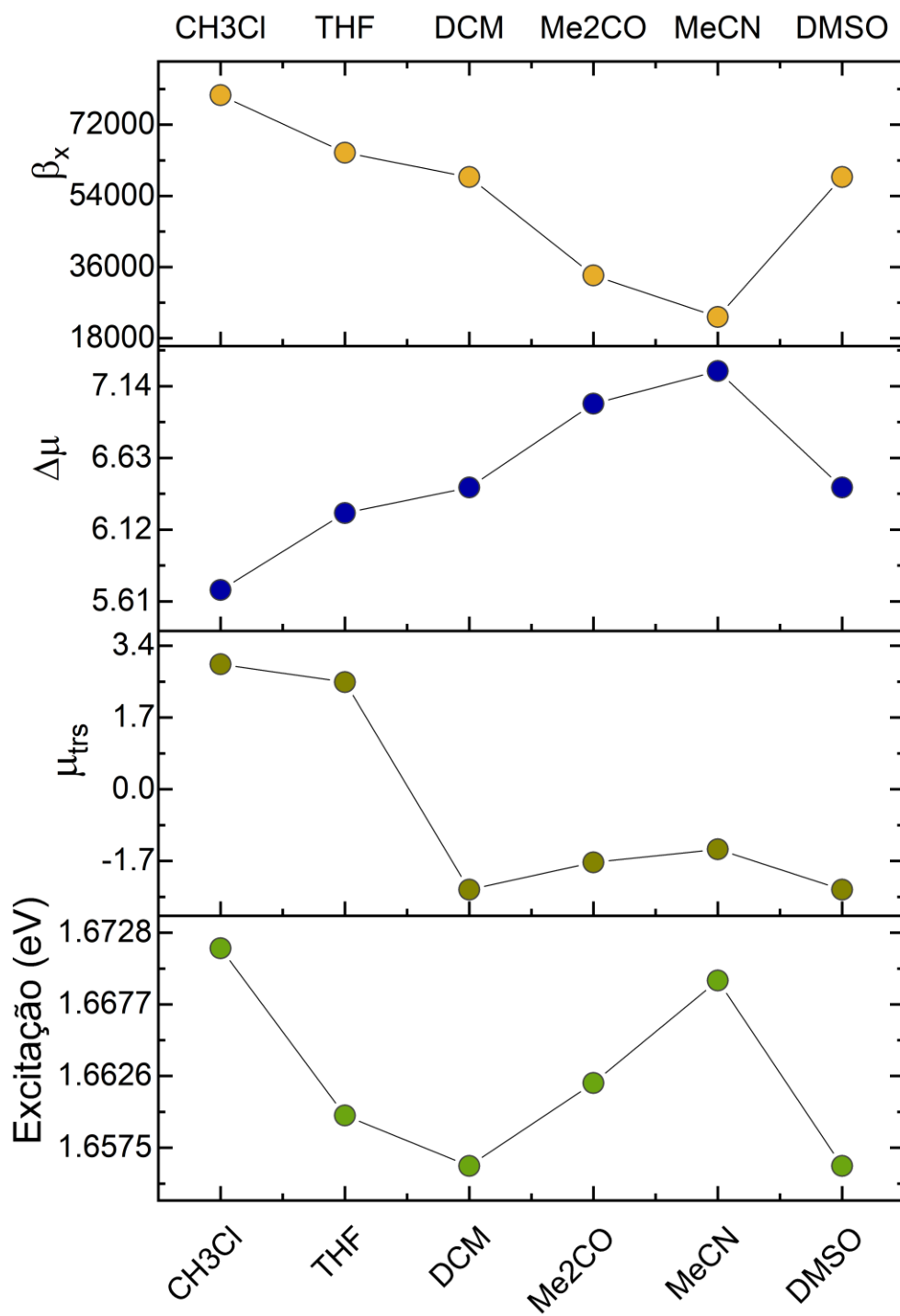


Figura S3. Modelo de dois níveis para a componente x (dominante) da primeira hiperpolarizabilidade do derivado ID de quinopirana em função da polaridade do solvente (IEFPCM).

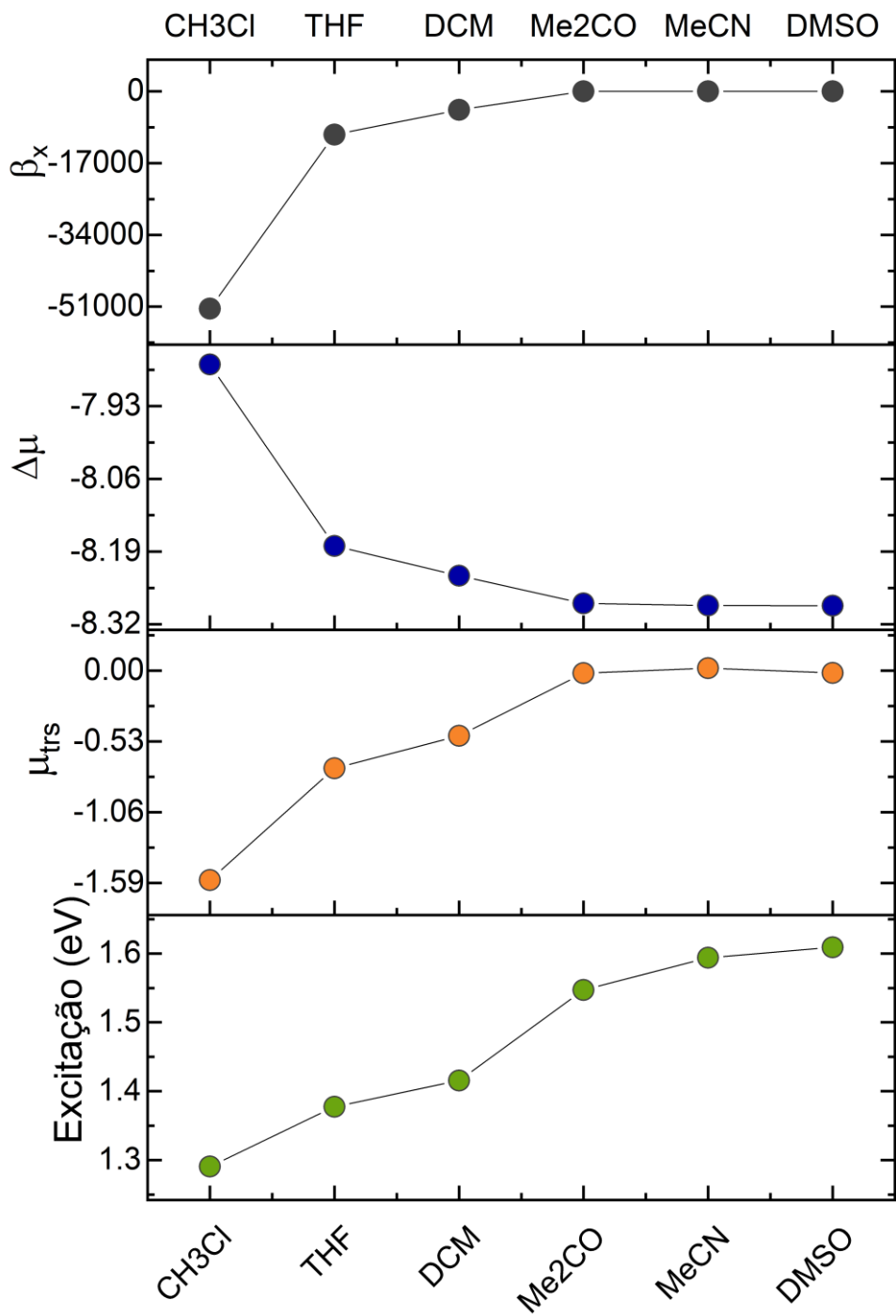


Figura S4. Modelo de dois níveis para a componente x (dominante) da primeira hiperpolarizabilidade do derivado IE de quinopirana em função da polaridade do solvente (IEFPCM).

### A3. Propriedades Elétricas com Modelo QM/MM

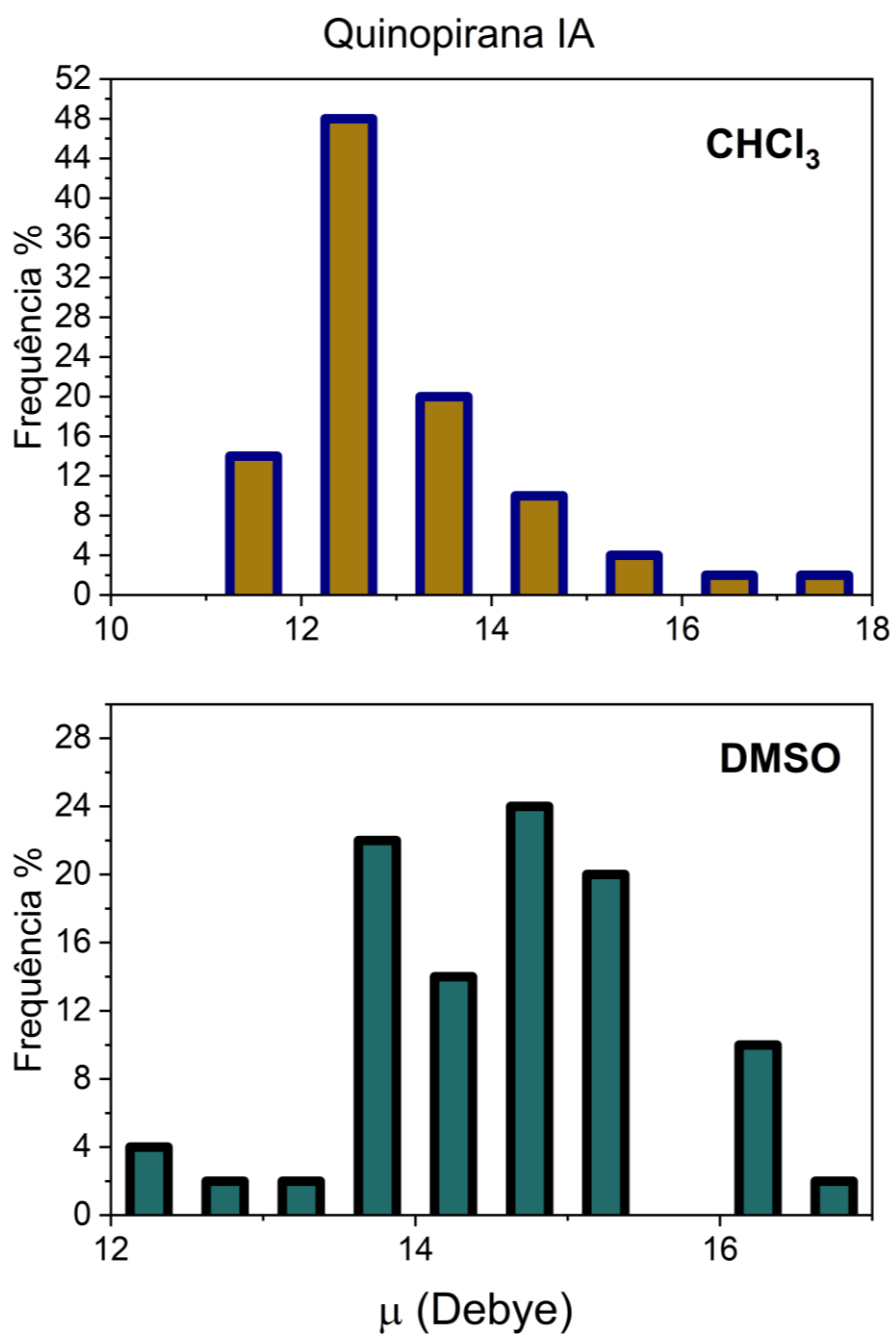


Figura S5. Histograma do Momento de dipolo elétrico do derivado de quinopirana IA em clorofórmio e DMSO.



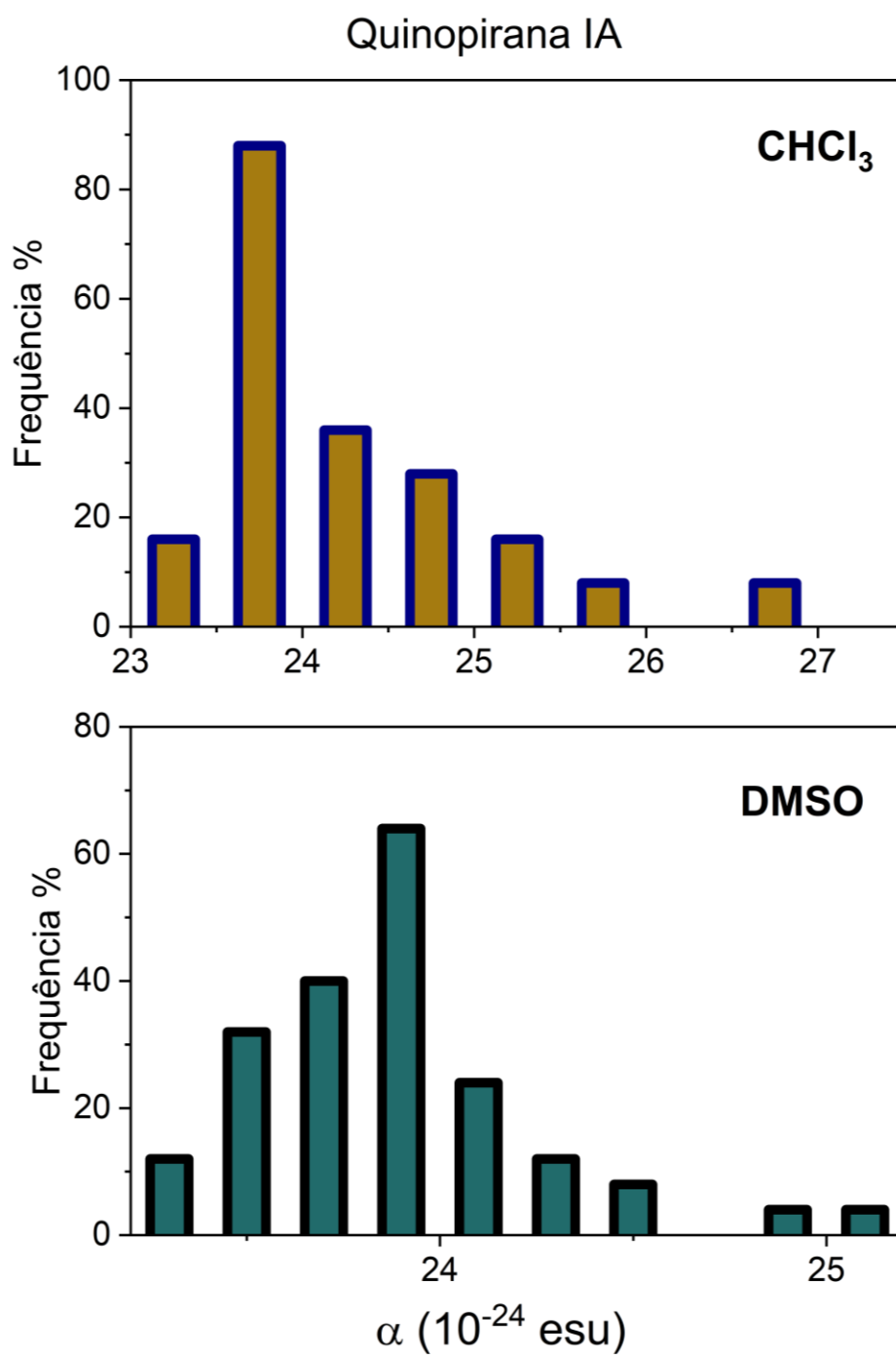


Figura S6. Histograma da polarizabilidade linear do derivado de quinopirana IA em clorofórmio e DMSO.

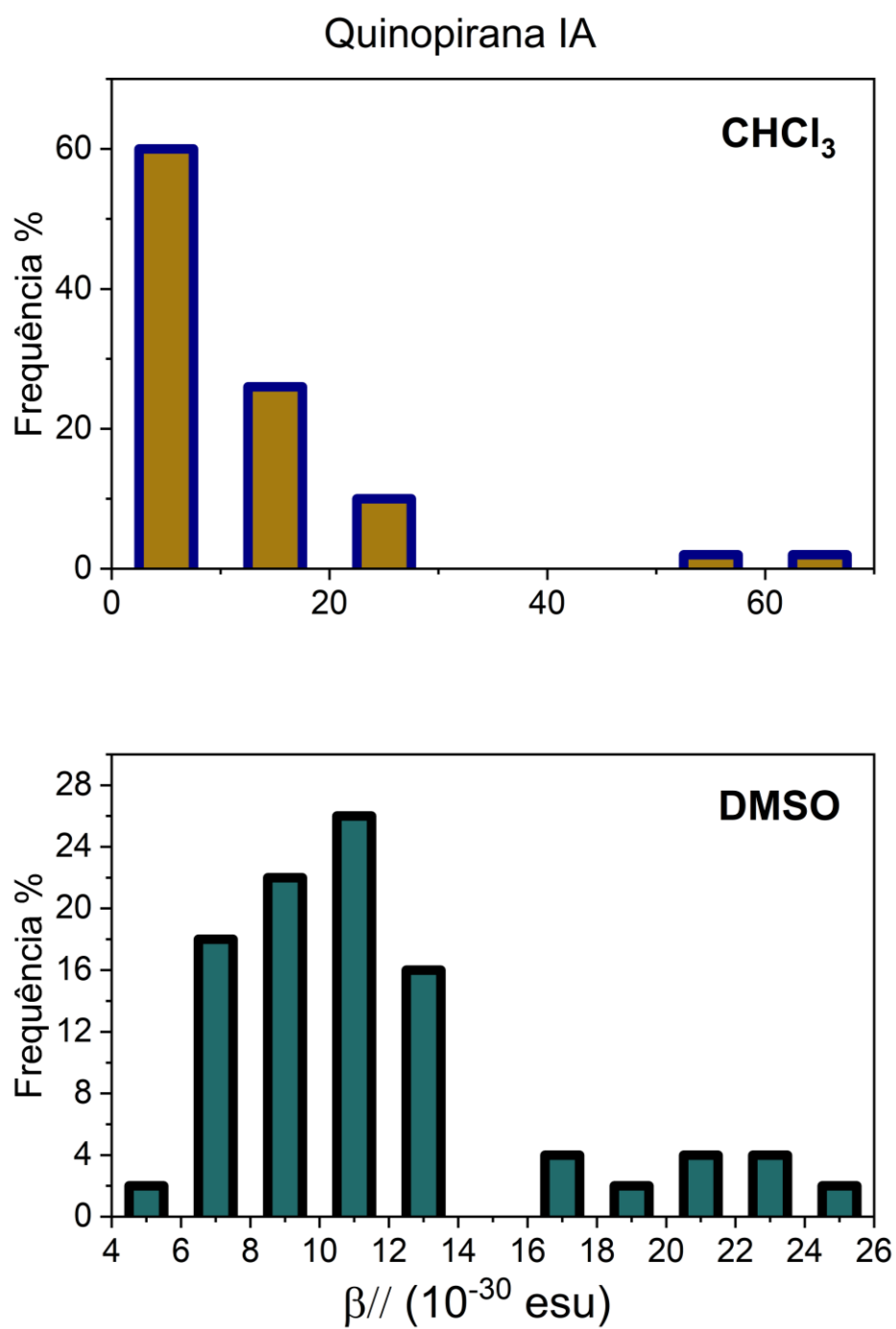


Figura S7. Histograma da componente vetorial da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo do derivado de quinopirana IA em clorofórmio e DMSO.

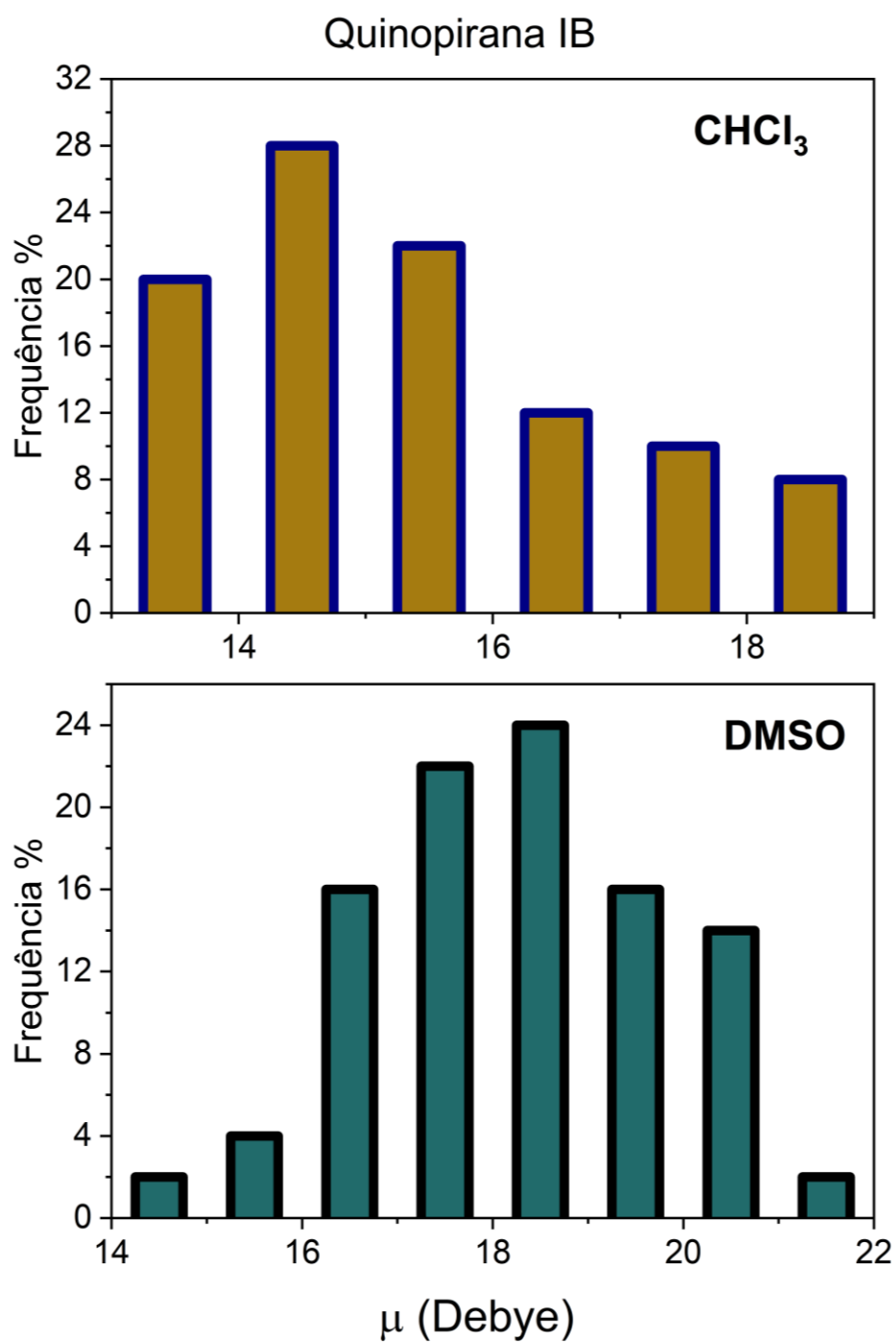


Figura S8. Histograma do Momento de dipolo elétrico do derivado de quinopirana IB em clorofórmio e DMSO.

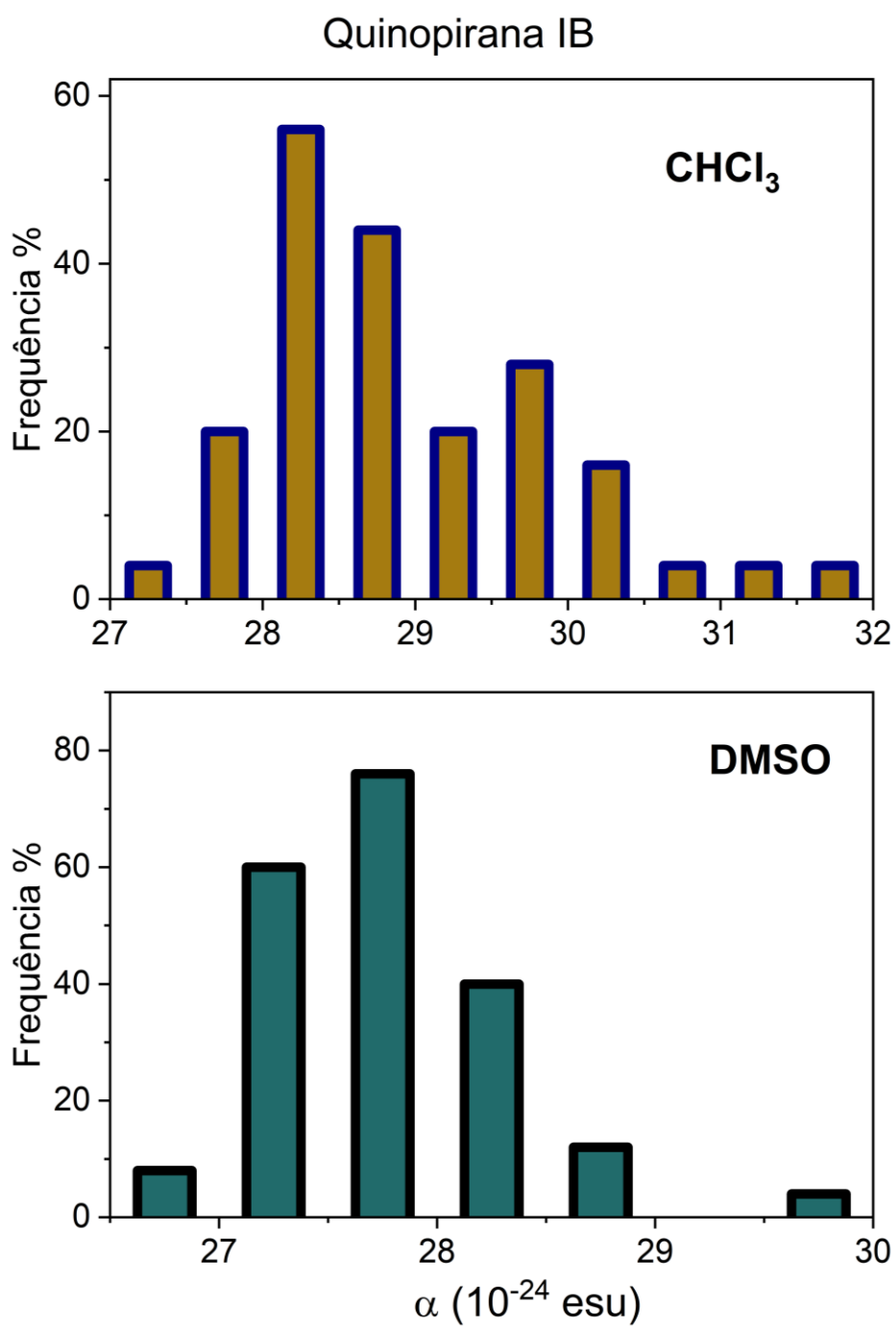


Figura S9. Histograma da polarizabilidade linear do derivado de quinopirana IB em clorofórmio e DMSO.

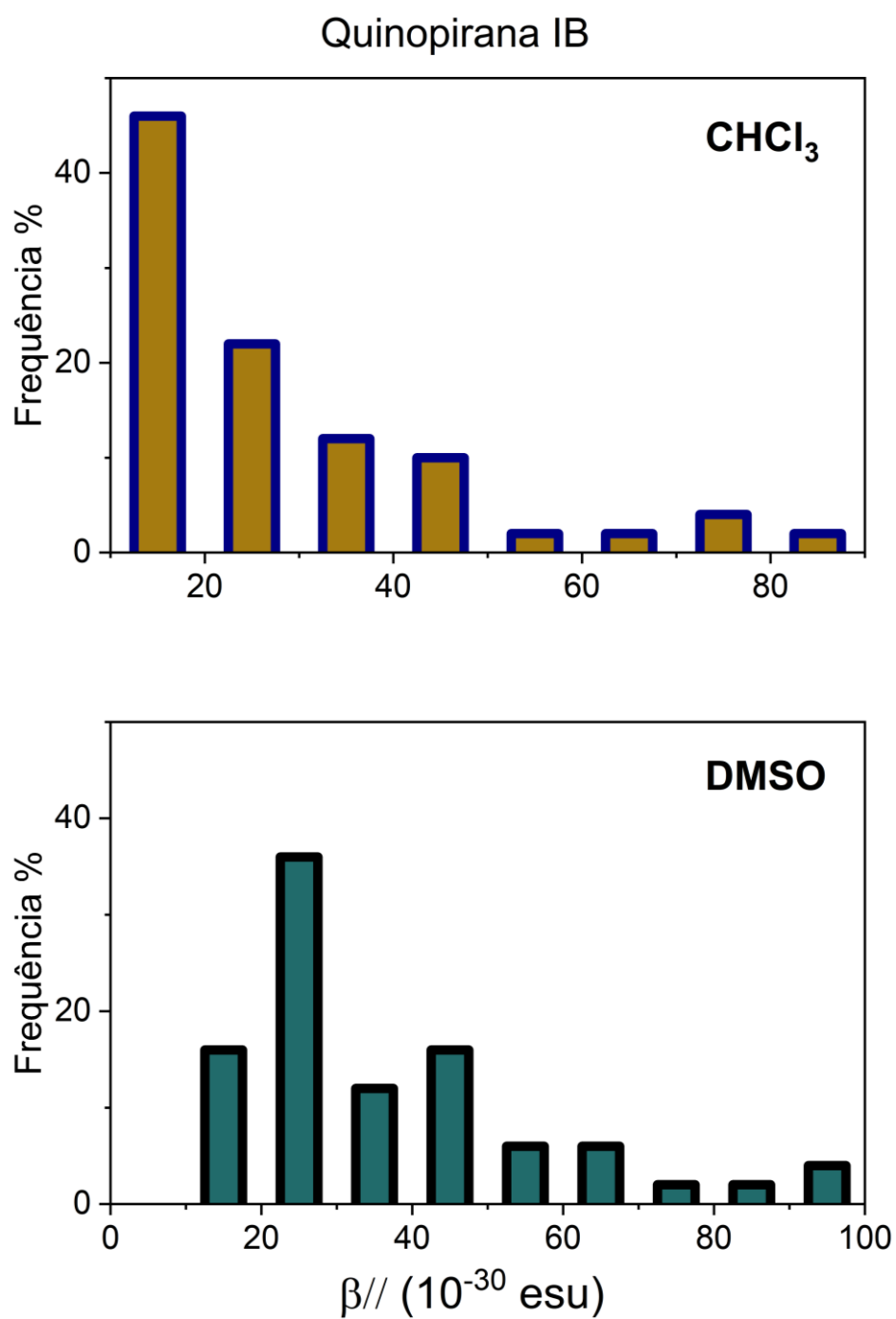


Figura S10. Histograma da componente vetorial da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo do derivado de quinopirana IB em clorofórmio e DMSO.

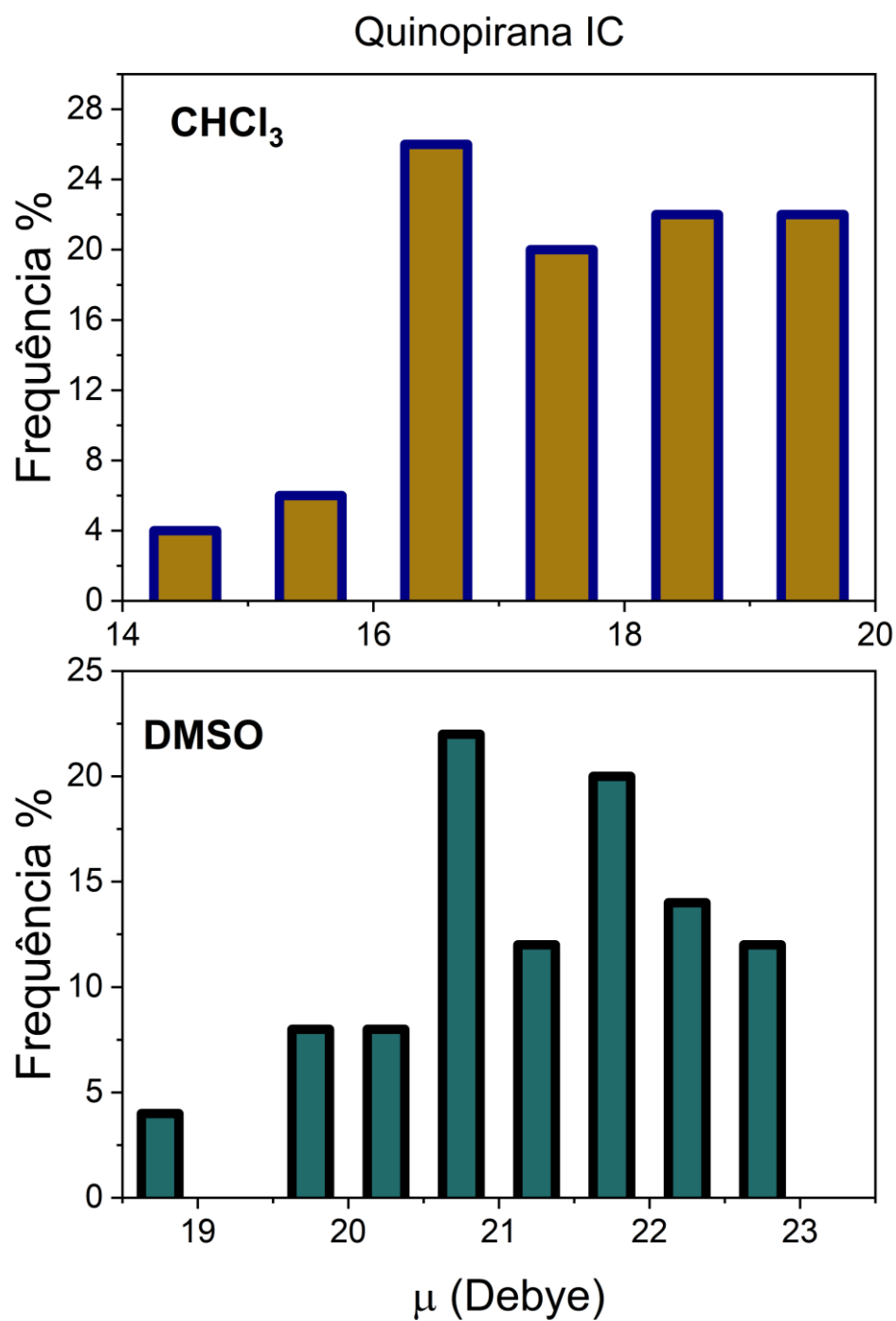


Figura S11. Histograma do Momento de dipolo elétrico do derivado de quinopirana IC em clorofórmio e DMSO.

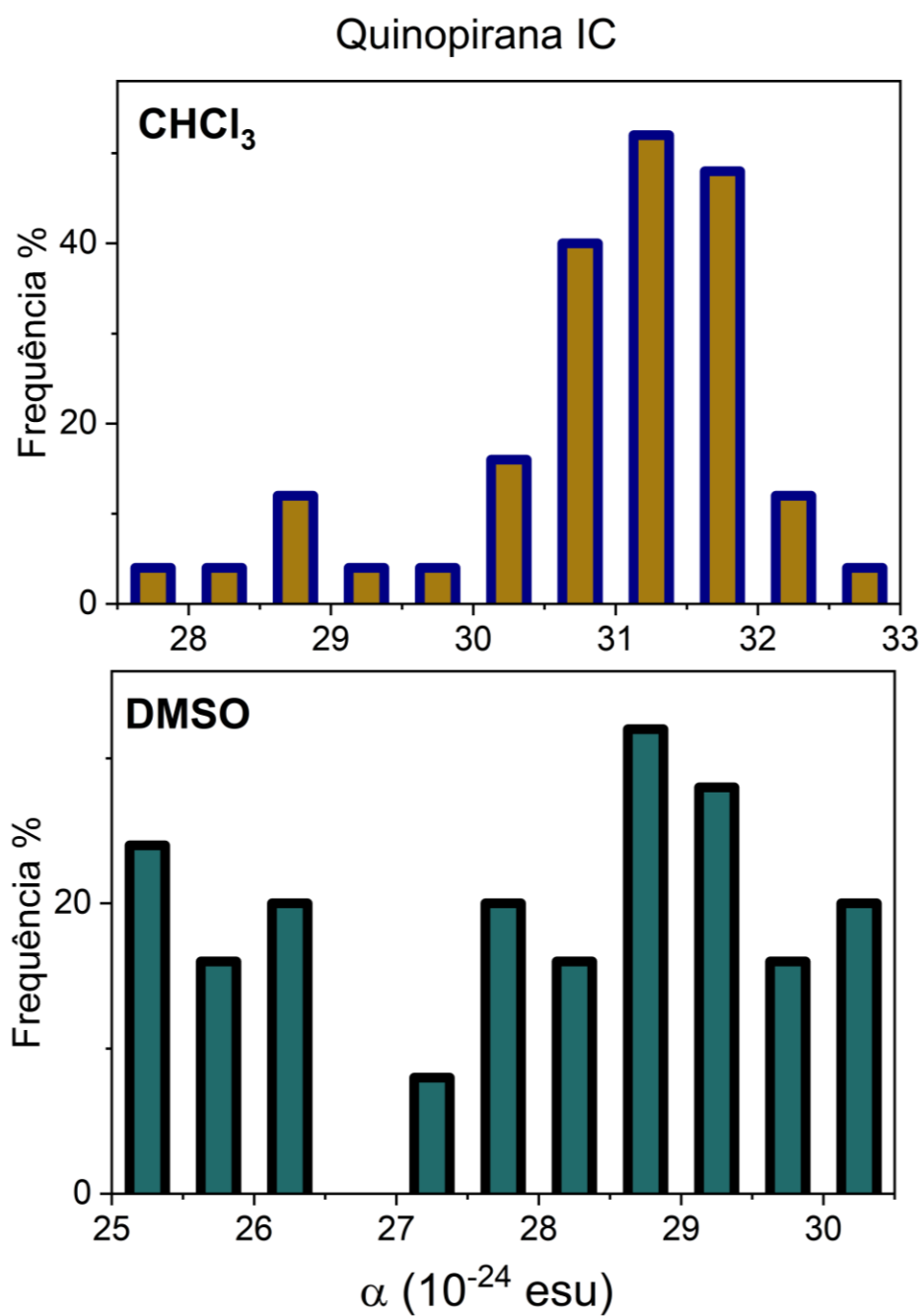


Figura S12. Histograma da polarizabilidade linear do derivado de quinopirana IC em clorofórmio e DMSO.

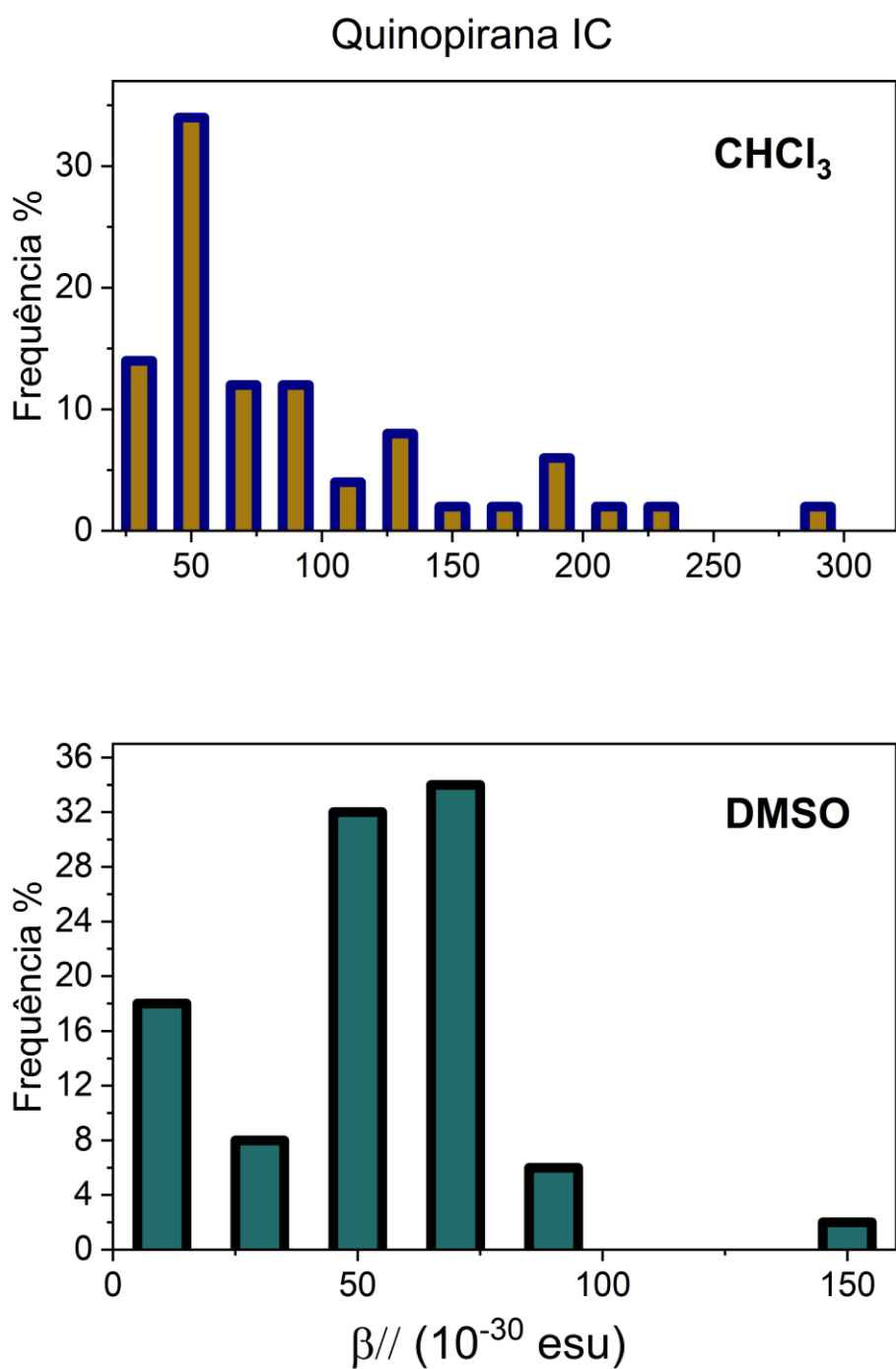


Figura S13. Histograma da componente vetorial da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo do derivado de quinopirana IC em clorofórmio e DMSO.



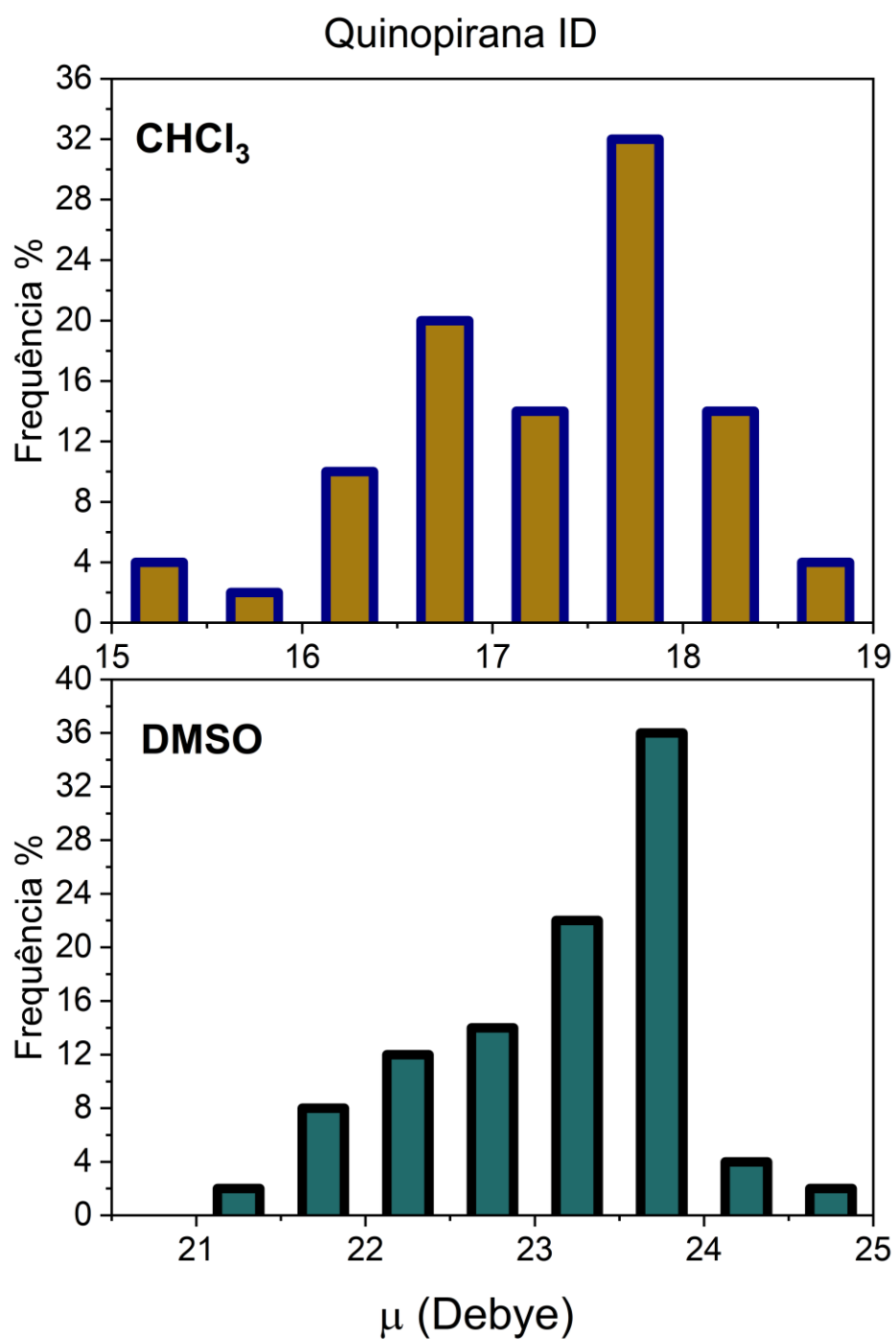


Figura S14. Histograma do Momento de dipolo elétrico do derivado de quinopirana ID em clorofórmio e DMSO.

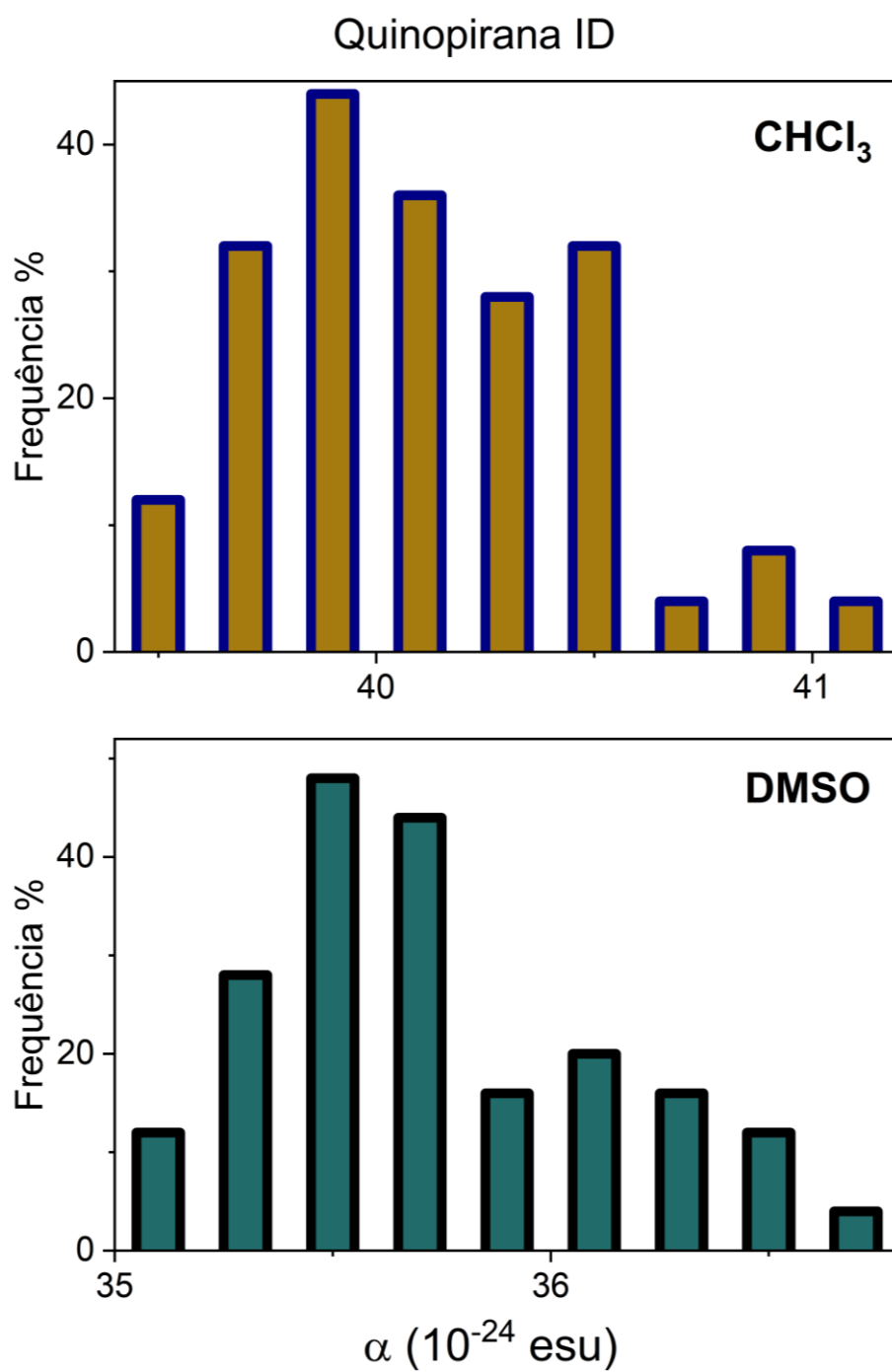


Figura S15. Histograma da polarizabilidade linear do derivado de quinopirana IC em clorofórmio e DMSO.

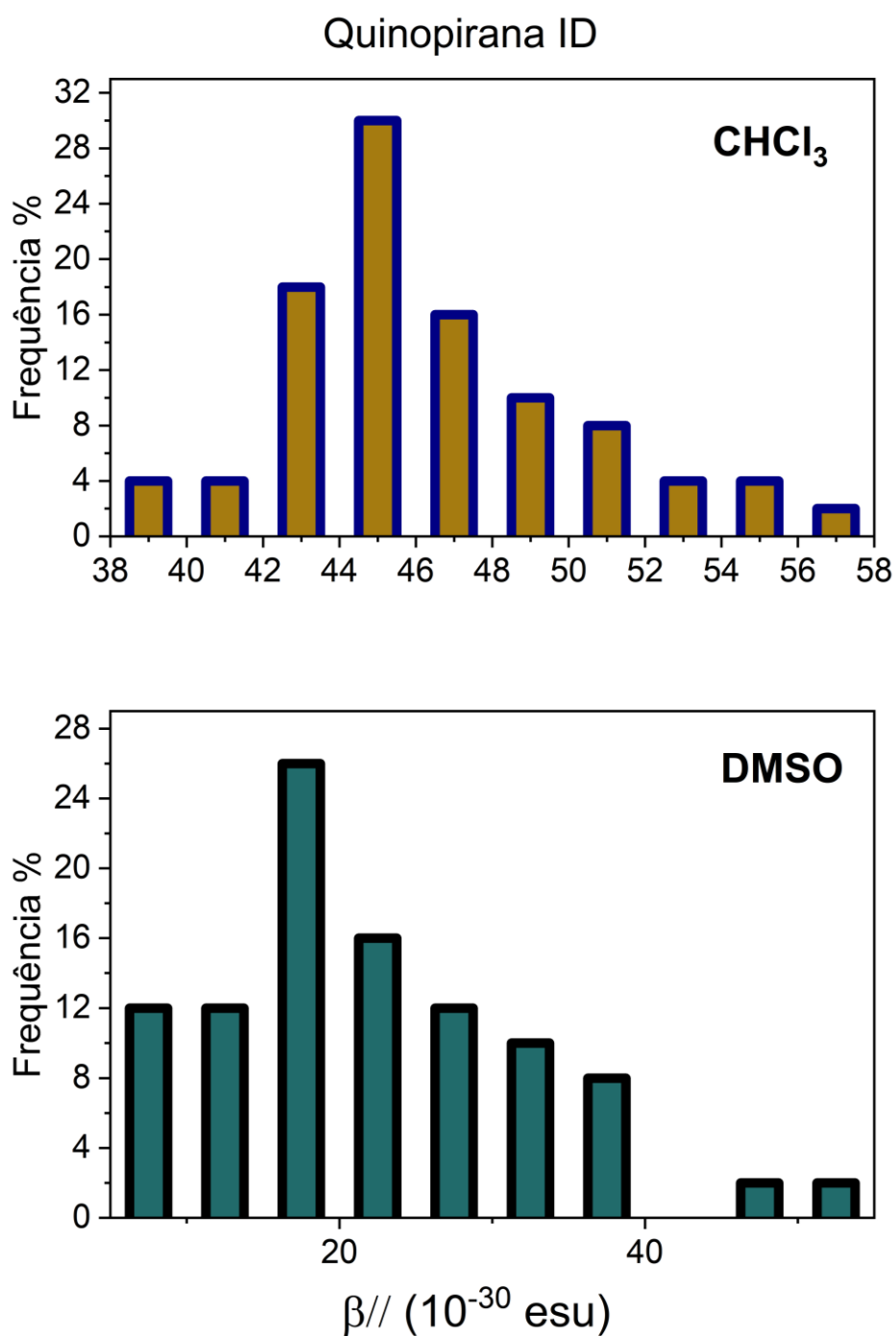


Figura S16. Histograma da componente vetorial da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo do derivado de quinopirana ID em clorofórmio e DMSO.

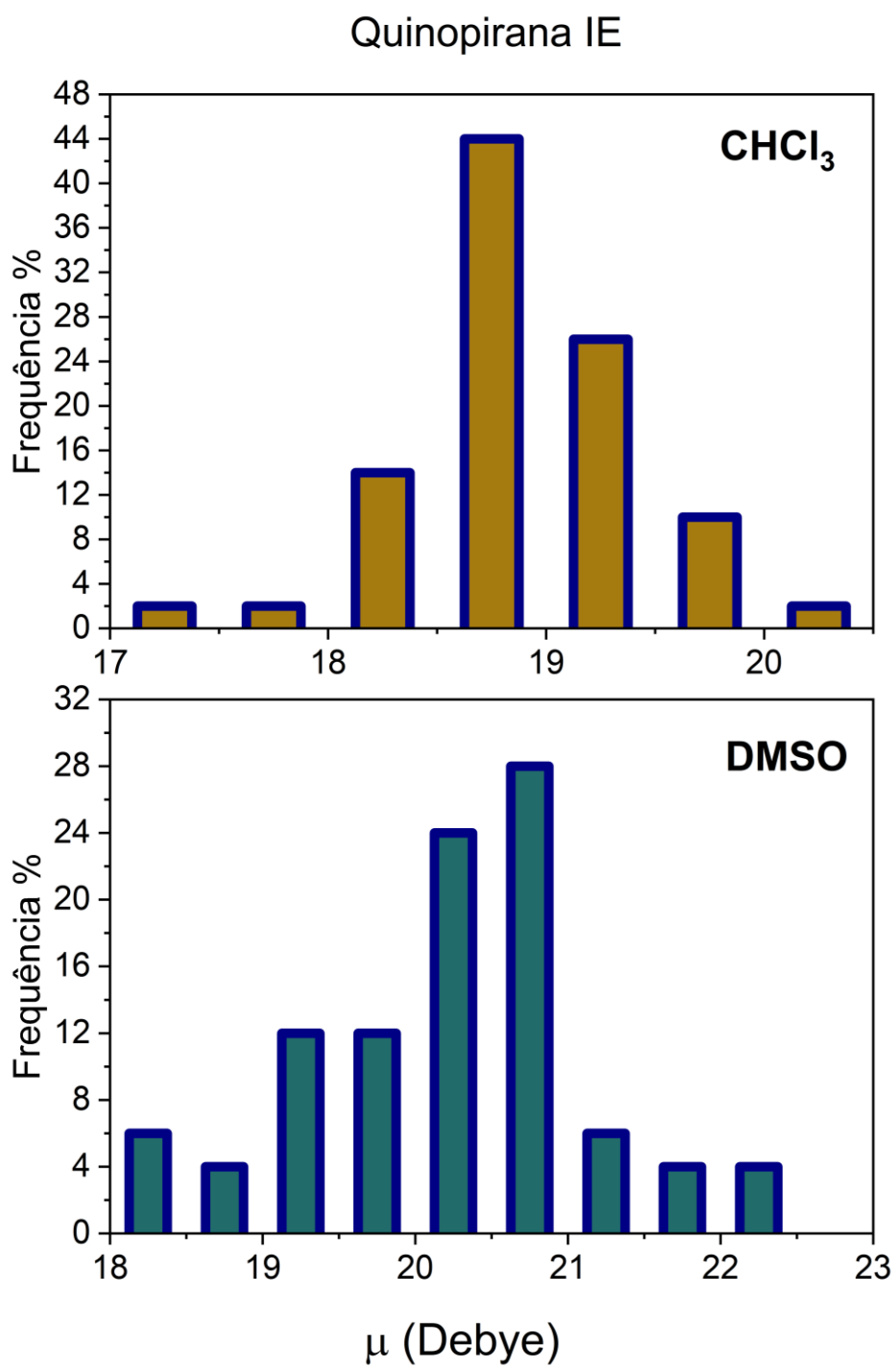


Figura S17. Histograma do Momento de dipolo elétrico do derivado de quinopirana IE em clorofórmio e DMSO.

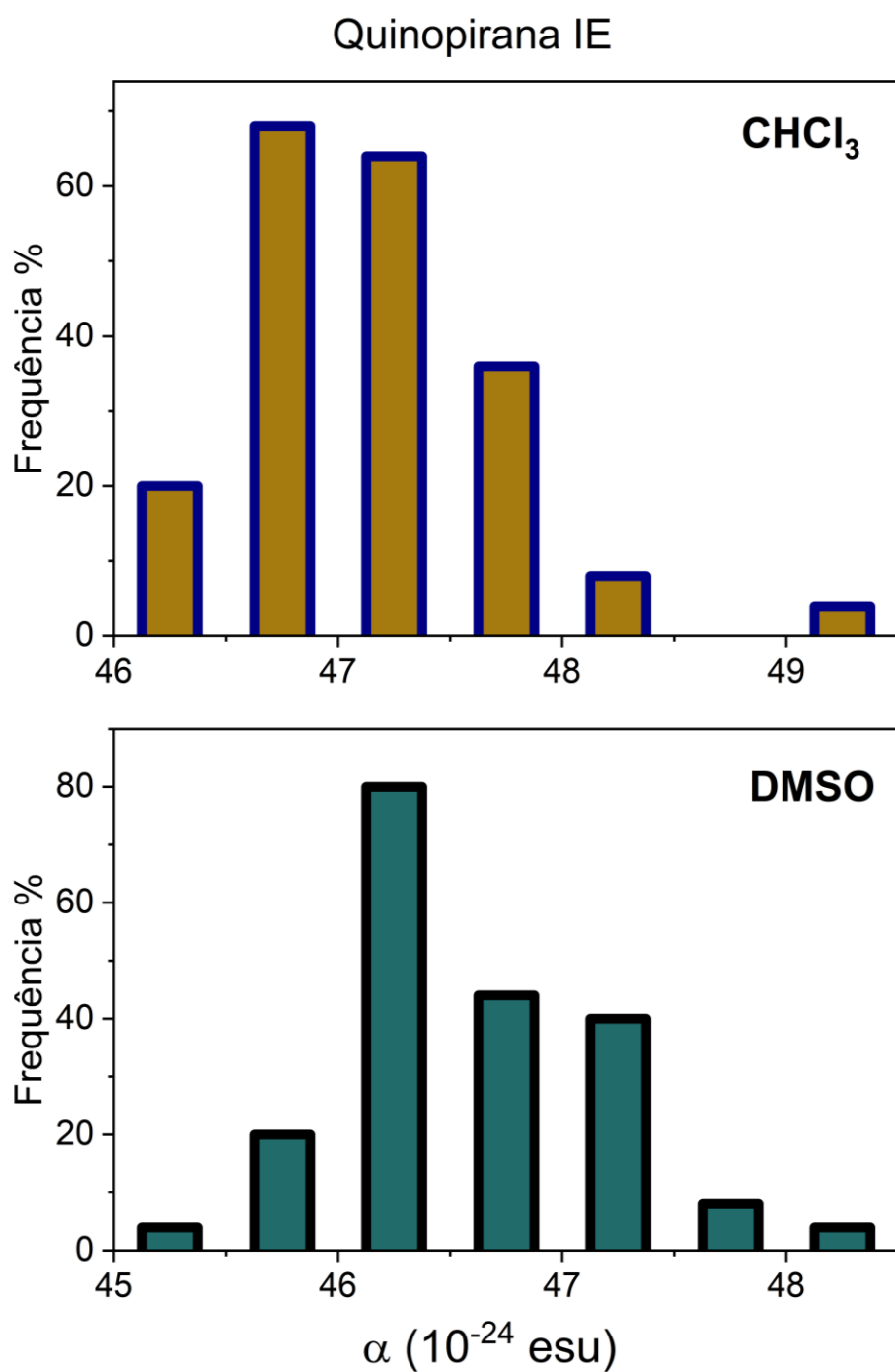


Figura S18. Histograma da polarizabilidade linear do derivado de quinopirana IE em clorofórmio e DMSO.

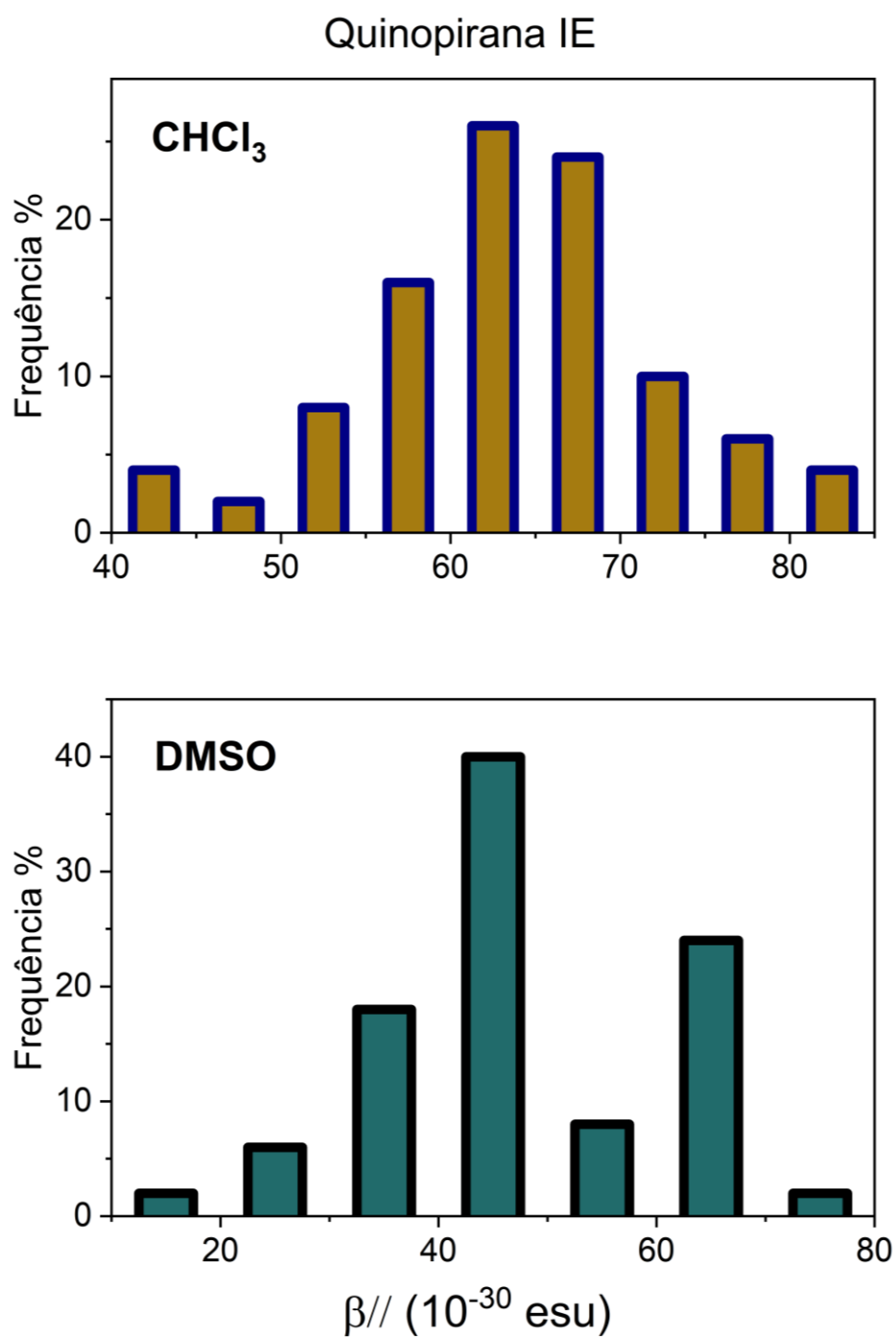


Figura S19. Histograma da componente vetorial da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo do derivado de quinopirana IE em clorofórmio e DMSO.