



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO

KELLY KRISTINA SILVA DO PRADO

**ESTUDO TEÓRICO QM/MM NO ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS EM  
AGREGADOS DE DERIVADOS DE FOSFÓIS**

BRASÍLIA - DF

2024

Kelly Kristina Silva do Prado

**ESTUDO TEÓRICO QM/MM NO ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS EM  
AGREGADOS DE DERIVADOS DE FOSFÓIS**

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.

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

BRASÍLIA - DF

2024

*Dedico este trabalho a Deus e à minha família*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo o que Tens feito, por tudo que Vais fazer, por Tuas promessas e tudo que És, como expressa a música "Te agradeço", de Ana Paula Valadão.

Em segundo lugar, agradeço o apoio incondicional da minha família, especialmente meus pais, Maria Cleonice Silva do Prado e Jaimir Rodrigues do Prado, minha madrinha, Márcia da Paixão Rodrigues de Oliveira Carvalho e seu marido, meu padrinho Edson Henrique de Carvalho. Estas foram as pessoas que mais me incentivaram a estudar, a seguir em frente, a continuar a me esforçar em meio a todas as dificuldades sabendo que nunca me faltaria cuidado.

Agradeço à minha madrinha Marli Oliveira de Lima por ter trazido meu pai para Santo Antônio do Descoberto em Goiás e à minha tia Maria do Socorro do Nascimento Vilar por ter trazido minha mãe, iniciando uma cadeia de acontecimentos que me fez chegar aonde estou hoje.

Agradeço também às minhas amigas Daniela da Silva Soares Vieira, Júlia Rezende Macedo Lima e Raíssa Thalyta Silva de Oliveira pelo carinho, pela companhia, por terem estado comigo em alguns dos momentos em que mais precisei; ter o ombro de vocês para me confortar foi e é um dos principais motivos da minha gratidão ao Senhor.

Ao professor Fernando de Magalhães Coutinho Vieira agradeço por ter me ajudado a enxergar a graça da físico-química, de modo que eu pude perceber a qual área eu gostaria de dedicar meu tempo.

Agradeço a todos os meus colegas do Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos (LMSC), que muitas vezes pararam seus trabalhos para me auxiliar, para conversar e até para trazer comida à minha mesa enquanto eu trabalhava até tarde da noite: sem vocês eu não teria conseguido.

Ao Guilherme Duarte Ramos Matos, professor pesquisador do nosso laboratório, sou grata por todas as vezes em que me ajudou, pelas conversas e conselhos, por estar disponível para todos nós quando precisamos.

Ao meu orientador, Daniel Francisco Scalabrini Machado, agradeço por ter me mostrado que eu era capaz de aprender, por toda a paciência, por sair da sua zona de conforto para que eu pudesse ser atendida quando precisei mesmo quando não era parte intrínseca ao seu trabalho, pela pura e espontânea vontade de ajudar todos os seus alunos; por trazer bolos, pães e mais algumas de suas receitas ao laboratório, deixando todos os alunos ao redor da mesa brigando por um pedaço a mais (está me devendo a receita do pão!!!). Eu pedi a Deus que me enviasse um orientador que fosse paciente, que me guiasse a um caminho correto e Ele me enviou você.

Obrigada a todos que passaram pela minha história, deixando marcas que me permitiram tornar-me a pessoa que sou, mesmo que sejam marcas de dor, pois não há crescimento sem desconforto.

Por último, mas sem prejuízo de importância, agradeço a mim mesma, por ter enxergado a luz através da névoa e não desistir.

*“Há uma luz que vem pra me dizer: Tudo vai dar certo.  
E os inimigos que eu não posso ver não terão mais força.  
E as coisas boas que eu imaginar se tornarão vivas.  
E os pensamentos positivos serão minha fortaleza.”*

Alexandre Carlo Cruz Pereira e Amani Kush

## RESUMO

Neste estudo teórico, investigamos as propriedades óptico-eletrônicas de quatro AIEgenos derivados de fosfóis, cuja luminescência em estado agregado foi analisada considerando o efeito de solvatação em acetonitrila. Para isso, foi calibrado um funcional e uma função de base previamente, optando pelo modelo de química computacional DFT BMK/Def2-SVPP. Para tal, empregamos uma abordagem multiescala para simular a formação do agregado, visando economizar recursos computacionais. Utilizamos o método ONIOM, otimizando as moléculas derivadas de fosfóis (derivados 6a, 7a, 8a e 9a) no nível QM-DFT BMK/def2-SVP, enquanto as demais moléculas do agregado foram tratadas com o método semiempírico GFN2-xTB, e as moléculas do solvente foram abordadas com o método MM com o campo de força GFN-FF. Para simular a fluorescência, a geometria no primeiro estado excitado foi calculada no nível BMK/Def2-SVPP. O efeito do tamanho do agregado também foi considerado dentro do protocolo proposto neste trabalho.

**Palavras-chave:** TD-DFT, AIEE, ONIOM, GFN2-xTB, GFN-FF

## ABSTRACT

In this theoretical study, we investigated the optoelectronic properties of four AIE-genes derived from phospholes, whose luminescence in the aggregated state was analyzed considering the solvation effect with acetonitrile. To achieve this, we calibrated a functional and a basis set beforehand, choosing the DFT BMK/Def2-SVPP computational chemistry model. We employed a multiscale approach to simulate aggregate formation, aiming to minimize computational resources. We used the ONIOM method, optimizing the phosphole-derived molecules (derivatives 6a, 7a, 8a, and 9a) at the QM-DFT CAM-B3LYP/def2-SVP level, while the remaining molecules in the aggregate were treated with the semi-empirical GFN2-xTB method, and solvent molecules were addressed with the MM method with the GFN-FF force field. To simulate fluorescence, the geometry in the first excited state was calculated at the BMK/Def2-SVPP level.

**Keywords:** TD-DFT, AIEE, ONIOM, GFN2-xTB, GFN-FF

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Estrutura molecular dos compostos estudados neste trabalho. Os derivados de fosfóis foram sintetizados por König e colaboradores (König et al., 2023) e apresentaram propriedades AIE.....	10
<b>Figura 2.1</b> Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração de posições relativas dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Extraído de (Valeur, 2012).....	12
<b>Figura 2.2</b> Relaxamento do solvente ao redor de uma sonda que possui um momento dipolar fraco no estado fundamental e um momento dipolar grande no estado excitado (Valeur, 2012). .....	14
<b>Figura 2.3</b> Estrutura molecular e rotâmeros conformacionais (Luo et al., 2001).....	15
<b>Figura 2.4</b> (A) Espectro de fotoluminescência em uma mistura de água-etanol (90:10 em volume), etanol absoluto e filme sólido com concentração de 10 $\mu\text{M}$ ; comprimento de onda de excitação: 381 nm para as soluções e 325 para o filme. (B) Rendimento quântico versus composição do solvente da mistura água-etanol (LUO et al., 2001).....	15
<b>Figura 4.1</b> (A) Configuração gerada pelo Packmol do modelo de formação de agregado dos cromóforos em acetonitrila para estudar o efeito AIEEgeno reportado experimentalmente por König e colaboradores (König et al., 2023). (B) Regiões da abordagem multiescala ONIOM: em vermelho a parte QM-DFT (CAM-B3LYP/def2-SVP, por exemplo), verde a porção QM-semi-empírica (GFN2-xTB) e em azul a porção MM (GFN-FF).....	25
<b>Figura 5.1</b> Comparação entre o comprimento de absorção máxima experimental em acetonitrila e a previsão teórica empregando cálculos TD-DFT com diferentes funcionais de troca-correlação e funções de base (Elaborado pelo autor, 2023). .....	26
<b>Figura 5.2</b> Correlação entre o coeficiente de extinção molar dos cromóforos 6a, 7a, 8a e 9a determinados experimentalmente e as respectivas forças de oscilador calculados no nível BMK/Def2-SVPP//CAM-B3LYP/Def2-SVPP. ....	27
<b>Figura 5.3</b> Densidade elétron (verde) e buraco (azul) associada a excitação $S_0 \rightarrow S_1$ determinado no nível de cálculo BMK/Def2-SVPP//CAM-B3LYP/Def2-SVPP dos cromóforos 6a, 7a, 8a e 9a (Elaborado pelo autor, 2023). .....	28
<b>Figura 5.4</b> Energias potencial, cinética, Temperatura e energia total em função do tempo da dinâmica da molécula 6a em um agregado de 7 e 14 moléculas. ....	29
<b>Figura 5.6</b> Energias potencial, cinética, Temperatura e energia total em função do tempo da dinâmica da molécula 8a em um agregado de 7 e 14 moléculas. ....	31
<b>Figura 5.7</b> Energias potencial, cinética, Temperatura e energia total em função do tempo da dinâmica da molécula 9a em um agregado de 7 e 14 moléculas. ....	31
<b>Figura 5.8</b> Aglomerados selecionados a partir das dinâmicas moleculares com 7 e 14 moléculas.....	32
<b>Figura 5.9</b> Definição das camadas do cálculo ONIOM. A molécula na camada alta ( <i>high layer</i> ) é representada como esferas e bastões e esta será calculada em nível quântico. As moléculas na camada baixa ( <i>low layer</i> ) são representadas como linhas e serão tratadas em nível clássico. ....	33
<b>Figura 5.10</b> Espectros de absorção UV-vis das moléculas 6a, 7a, 8a e 9a em solução infinitamente diluída (azul), agregado de 7 moléculas (laranja) e 8 moléculas (verde).....	33
<b>Figura 5.11</b> Evolução da energia total, desvio médio do gradiente e força interna máximo ao longo dos 227 passos de otimização do aglomerado de 14 moléculas do cromóforo 6a no primeiro estado excitado.....	35

## LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

<b>Abs</b>	Absorção
<b>AIE</b>	Emissão induzida por agregação
<b>AIEE</b>	Emissão aumentada induzida por agregação
<b>CI</b>	Conversão interna
<b>CIS</b>	Conversão intersistema
<b>CPCM</b>	<i>Conductor-Like Polarizable Continuum Model</i>
<b>DFT</b>	Teoria do Funcional de Densidade
<b>EES</b>	Estado excitado eletronicamente
<b>ES</b>	Estado excitado
<b>E<sub>xc</sub></b>	Funcional de troca-correlação
<b>FC</b>	Franck-Condon
<b>GS</b>	Estado fundamental
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
<b>LUMO</b>	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
<b>MM</b>	Mecânico-molecular
<b>ONIOM</b>	<i>Our own N-layered Integrated molecular Orbital and Molecular mechanics</i>
<b>OLED</b>	Diodo orgânico emissor de luz
<b>P</b>	Fósforo
<b>QM</b>	Mecânico-quântico
<b>TD-DFT</b>	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo
<b><math>\mu_e</math></b>	Momento dipolar no estado excitado
<b><math>\mu_g</math></b>	Momento dipolar no estado fundamental
<b><math>\Phi</math></b>	Rendimento quântico de fluorescência

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	8
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	10
2.1	Fluorescência .....	10
2.1.1	Efeito de solvente .....	13
2.2	AIEE .....	17
2.3	TD-DFT .....	18
2.3.1	Funcional de troca-correlação .....	20
2.4	Método QM/MM .....	20
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	21
3.1	Objetivo geral .....	22
3.2	Objetivos específicos .....	22
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	22
4.1	PARÂMETROS.....	25
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	25
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	35
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	37

## 1 INTRODUÇÃO

A primeira descrição feita por Tang e colaboradores do princípio do efeito emissão induzida por agregação (*aggregation-induced emission* - AIE) despertou o interesse em pesquisas sobre o fenômeno (Galindo et al., 2019; Mei et al., 2015). As aplicações de compostos "AIEgenos" incluem bioanalítica (Zhan et al., 2017), ciência dos materiais (Mei et al., 2014) e até mesmo na optoeletrônica (Chen et al., 2016). AIE é um fenômeno em que moléculas que apresentam emissão negligenciável em solução, passam a emitir fortemente no estado sólido ou em estados agregados (Zhao et al., 2020). Experimentalmente descobriu-se que em luminógenos com propriedades AIE no estado excitado, sofrem decaimento não-radiativo de maneira acelerada pelos modos rovibracionais intramoleculares (Chen et al., 2003). Estas rotações intramoleculares são fortemente reprimidas em um estado agregado, o que leva a amplificação da fluorescência do composto (Hong; Lam; Tang, 2009). O primeiro fluoróforo orgânico com propriedades AIE foi sintetizado por Luo e colaboradores (Luo et al., 2001) a partir de grupos de moléculas chamados silóis, em que foi demonstrado o aumento da fluorescência destas espécies em solventes mais pobres para moléculas orgânicas.

Considerável atenção foi dada recentemente à incorporação de um fragmento fosfól em estruturas moleculares  $\pi$ -conjugadas e sistemas ricos em substituintes arila. Por exemplo, König e colaboradores sintetizaram AIEgenos (Figura 1.1) com altos rendimentos quânticos na fluorescência no estado sólido (König et al., 2023). Os autores observaram que a mudança do ambiente químico átomo de fósforo da estrutura do fosfól resulta em um deslocamento significativo do máximo de fluorescência para comprimentos de onda maiores. Os autores caracterizaram as propriedades ópticas das moléculas sintetizadas em solução de acetonitrila e em misturas entre acetonitrila e água.

Neste contexto, há grande interesse na modelagem do efeito AIE em moléculas orgânicas em nível molecular utilizando ferramentas clássicas (dinâmica molecular) e quânticas (cálculos de estrutura eletrônica). A química computacional vem exercendo um papel importante na elucidação de mecanismos dos fenômenos associados a sistemas luminescentes permitindo o aprimoramento no design de novos fluoróforos a um custo mínimo comparado ao esforço de triagem experimental destes compostos (Jacquemin et al., 2009), (Chi et al., 2019), (Liu; Xu; Cole, 2013). A aceitação da química computacional por químicos de cromóforos depende criticamente da confiabilidade em racionalizar e até mesmo prever resultados experimentais, ainda que em caráter qualitativo.

Neste Trabalho de Conclusão de Curso, planeja-se modelar o efeito AIE nas moléculas sintetizadas por König e colaboradores (König et al., 2023) visando a descrição dos mecanismos de AIEE propondo um protocolo de tratamento dos agregados, efeitos térmicos e de solvente empregando métodos de custo computacional (tamanho do sistema molecular/tempo de cálculo) relativamente baixo. Para este fim, a modelagem dos agregados será realizada através de métodos multiescala QM/MM ONIOM. Nestes métodos utilizam-se diferentes níveis de teoria/métodos para diferentes partes do sistema para redução do custo computacional. O modelo multiescala será útil, pois permitirá tratar cada derivado de fosfól em nível DFT para geometria e TD-DFT para fotofísica e as demais moléculas do agregado e solvente em um nível mais simples, semiempírico ou mecânico molecular onde o solvente irá cercar o agregado explicitamente.

O método TD-DFT foi escolhido dentre os diversos métodos computacionais, pois este tem se tornado cada vez mais o método *de facto* “padrão” para estudar a fotofísica e a fotoquímica de compostos luminescentes orgânicos (Laurent; Jacquemin, 2013). As propriedades em estado excitado de muitas moléculas fluorescentes são frequentemente desafiadoras em investigações experimentais, e o método TD-DFT permite simular estas propriedades com um bom equilíbrio entre custo computacional e precisão (Laurent; Adamo; Jacquemin, 2014), (Adamo; Jacquemin, 2013). Nas últimas décadas a TD-DFT tem obtido êxito no design e criação de fluoróforos melhorados (Giesecking et al., 2014), (Olivier et al., 2018). Para obter um entendimento mecanístico confiável, por outro lado, é necessária a consideração de muitos fatores, como a diversidade de estruturas dos fluoróforos, o ambiente químico em que estes se encontram e a escolha da aproximação computacional. Não existe um funcional universal para descrever todas as propriedades de interesse químico em qualquer sistema atômico/molecular. O que demanda, muitas vezes, a investigação do impacto do modelo de química teórica. Desta forma, também será necessário neste trabalho, no contexto da DFT (e TD-DFT), realizar uma “varredura” de funcionais de troca-correlação (esta varredura é chamada de *benchmarking*) utilizado na teoria para prever as propriedades fotofísicas das moléculas de interesse.

O trabalho envolvido nesta pesquisa consiste em realizar um estudo de modelo de agregação multiescala ONIOM dos AIEgenos sintetizados por König e colaboradores (König et al., 2023) descritas na Figura 1.1. Para tal fim, deve-se simular os agregados em acetonitrila tratando em nível semiempírico através do método GFN2-XTB, disponível no programa XTB

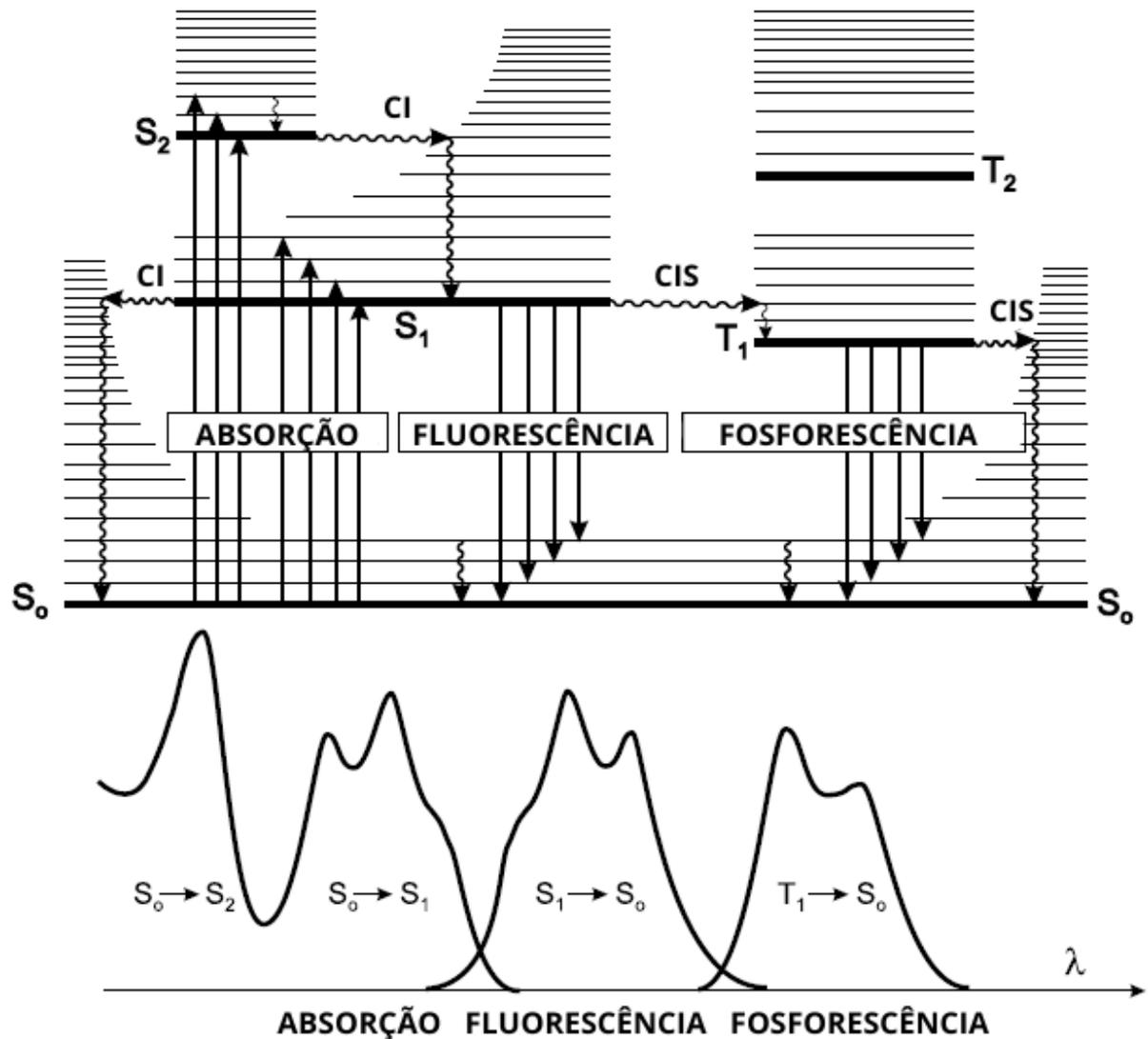


em comprimentos de onda maiores do que o espectro de absorção, devido à perda de energia no estado excitado devido à relaxação vibracional (Valeur, 2012).

O fenômeno de fluorescência em moléculas aromáticas ocorre com alguma frequência. Um fluoróforo, que é uma substância fluorescente típica de moléculas orgânicas, amplamente encontrado, é a quinina, que está presente na água tônica. Observando um copo de água tônica exposto à luz solar, um brilho azul fraco é frequentemente visível na superfície. Este brilho é mais aparente quando o copo é observado em um ângulo reto em relação à direção da luz solar e quando a constante dielétrica é reduzida adicionando solventes menos polares, como álcoois (Lakowicz, 2006).

Segundo a Regra de Stokes, a emissão de fluorescência deve ter um comprimento de onda sempre superior ao da absorção. Contudo, em muitos casos, parte da luz é emitida em comprimentos de onda mais curtos do que os absorvidos, o que é evidenciado pela sobreposição parcial do espectro de absorção e fluorescência. Esta observação parece desafiar o princípio de conservação de energia, mas isso é compensado pelo fato de que, em condições ambientes, uma pequena proporção de moléculas se encontra em um estado vibracional mais elevado do que o nível 0 no estado fundamental, assim como no estado excitado (Valeur, 2012).

Em geral, as diferenças entre os níveis vibracionais são semelhantes nos estados fundamental e excitado, de modo que o espectro de fluorescência algumas vezes se assemelha à primeira banda de absorção (regra da "imagem espelhada"), como pode ser visto na Figura 2.1. O deslocamento (expresso em número de onda) entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo da fluorescência é chamada de deslocamento de Stokes. Há um espaçamento energético entre os níveis vibracionais e os fatores de Franck-Condon (módulos ao quadrado dos produtos escalares  $\langle 0 | \rho | 0 \rangle$ ), o que determina que as intensidades relativas das bandas vibrônicas são semelhantes em  $S_0$  e  $S_1$ , de modo que o espectro de emissão frequentemente parece ser simétrico ao espectro de absorção (Valeur, 2012).



**Figura 2.1** Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração de posições relativas dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Adaptado de (Valeur, 2012).

No entanto, é importante notar que a maioria das moléculas fluorescentes apresenta bandas de absorção e emissão amplas e sem estrutura, indicando que cada estado eletrônico é composto por um conjunto praticamente contínuo de níveis vibracionais. Como resultado, a excitação pode ocorrer a partir de um nível vibracional excitado do estado  $S_0$ . Esta característica explica parcialmente a sobreposição entre o espectro de absorção e o espectro de fluorescência. O princípio de Franck-Condon implica que a absorção de um fóton por um fluoróforo ocorre em um intervalo muito breve (aproximadamente  $10^{-15}$  s) em relação ao movimento dos núcleos, permitindo uma redistribuição quase instantânea dos elétrons e resultando em uma alteração no momento dipolar (Valeur, 2012). Espectros de emissão variam amplamente e dependem da estrutura química do fluoróforo e do solvente no qual está dissolvido, enquanto apenas as

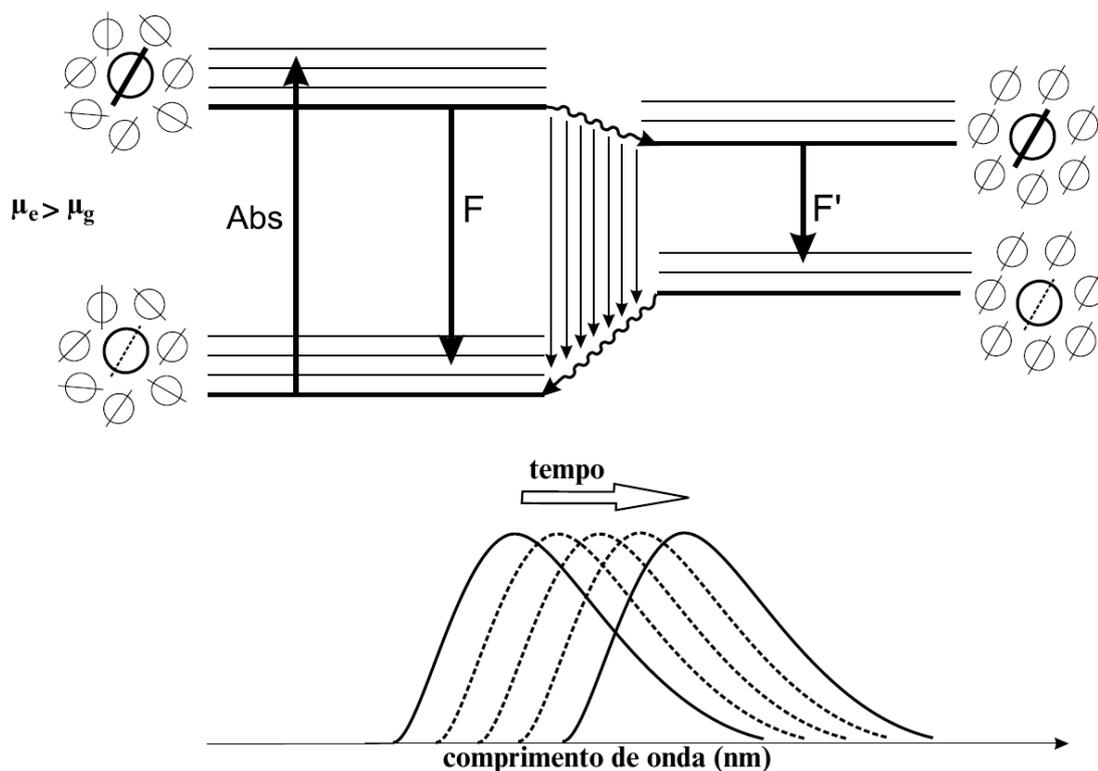
moléculas de solvente adjacentes à espécie absorvente afetarão o espectro de absorção associado (Lakowicz, 2006).

### 2.1.1 Efeito de solvente

Perdas de energia entre os estados de excitação e emissão são comumente observados em soluções com moléculas fluorescentes (Lakowicz, 2006). Esta discrepância entre a energia do estado emissor e a do estado de FC muitas vezes se deve à relaxação do solvente, um processo influenciado pela polaridade. Em geral, o momento dipolar de uma molécula aromática no estado excitado ( $\mu_e$ ) difere do momento dipolar no estado fundamental ( $\mu_g$ ) (Valeur, 2012).

A maioria das sondas de polaridade passa por transferência de carga intramolecular pós-excitação, o que leva a  $\mu_e > \mu_g$ . Assim, após a excitação, ocorre uma reorganização do solvente que leva a um estado relaxado com energia livre mínima (Figura 2.2). A polaridade do solvente influencia a energia do estado relaxado, sendo que solventes mais polares resultam em uma energia de estado relaxado menor e um deslocamento para maiores comprimentos de onda no espectro de emissão (Valeur, 2012).

É importante notar que a taxa de relaxação do solvente depende da viscosidade do solvente. Caso o tempo necessário para a reorganização das moléculas de solvente ao redor do soluto for curto em relação ao tempo de vida do estado excitado, a fluorescência essencialmente será emitida por moléculas em equilíbrio com sua esfera de solvatação ( $F'$  na Figura 2.2). Com a emissão de um fóton de fluorescência sendo quase instantânea, o soluto recupera seu momento dipolar no estado fundamental e um novo processo de relaxação leva à configuração inicial mais estável do sistema soluto–solvente no estado fundamental. Por outro lado, se o meio for muito viscoso para permitir a reorganização das moléculas de solvente, a emissão surgirá de um estado próximo ao estado de FC (como no caso de um meio apolar) e nenhum deslocamento do espectro de fluorescência será observado ( $F$  na Figura 2.2) (Valeur, 2012).



**Figura 2.2** Relaxação do solvente ao redor de uma sonda que possui um momento dipolar fraco no estado fundamental e um momento dipolar forte no estado excitado (Valeur, 2012).

Finalmente, se o tempo de reorganização do solvente for da ordem do tempo de vida do estado excitado, os primeiros fótons emitidos corresponderão a comprimentos de onda mais curtos do que aqueles emitidos em tempos mais longos. Neste caso, o espectro de fluorescência observado sob iluminação contínua será deslocado, mas a posição do máximo não pode ser diretamente relacionada à polaridade do solvente (Valeur, 2012).

Desta forma, para que o efeito de solvente ocorra são necessários três parâmetros principais: a temperatura, a viscosidade e a polarizabilidade adequadas do solvente para o fluoróforo em questão. É importante destacar que no caso de fluóforos com propriedades AIEE, um bom solvente será pobre em capacidade de solvatação das moléculas luminescentes, para que estas consigam formar seu estado agregado e, desta forma, emitir luz da maneira desejada para sua utilização.

No estado sólido, as moléculas se agregam formando espécies menos emissivas, como complexos excitados, levando a uma redução na eficiência de luminescência. Um exemplo do fenômeno em que uma molécula pode emitir luz intensa em seu estado de agregação ocorre em um grupo de moléculas chamadas silóis que fazem parte de uma série de complexos de dienos com resíduos de carbonilas metálicas (Armitage, 1984) e um heteroátomo de silício, cujas

estruturas químicas desenhadas linearmente parecem ser conjugadas, um exemplo do qual é mostrado na Figura 2.3, sendo que suas espécies isoladas são pouco emissivas, mas seus agregados são fortemente luminescentes (Luo et al., 2001).

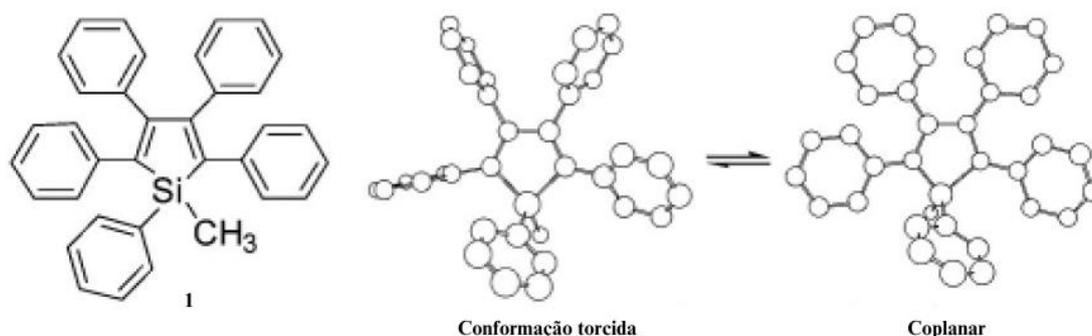
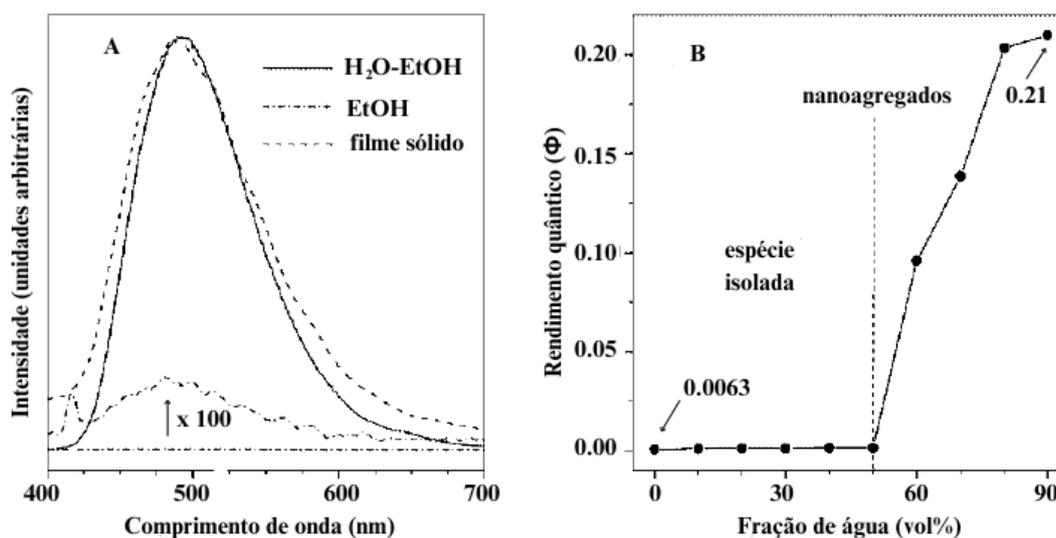


Figura 2.3 **Estrutura molecular e rotâmeros conformacionais** (Adaptado de Luo et al., 2001)

Como citado anteriormente, para que este grupo de moléculas atinjam o objetivo de luminescência, é necessário que haja a escolha de um solvente adequado. Para demonstrar a diferença da luminescência em dois solventes (água e etanol), Luo e colaboradores (Luo et al., 2001) conduziram estudos da fluorescência dos silóis em etanol e em uma mistura de água e etanol, obtendo resultados interessantes.



**Figura 2.4** (A) Espectro de fotoluminescência em uma mistura de água-etanol (90:10 em volume), etanol absoluto e filme sólido com concentração de 10  $\mu$ M; comprimento de onda de excitação: 381 nm para as soluções e 325 para o filme. (B) Rendimento quântico versus composição do solvente da mistura água-etanol (Adaptado de LUO et al., 2001).

Quando uma solução diluída de etanol foi excitada em 381 nm, quase nenhum sinal de fotoluminescência foi registrado por um espectrofluorímetro (Figura 2.4A). Os dados da Figura

2.4 demonstraram que composto é realmente um emissor fraco quando está molecularmente dissolvido em um solvente eficiente (alta capacidade de solvatação). Porém, quando grandes quantidades de água foram adicionadas às suas soluções de etanol (as concentrações finais sendo mantidas inalteradas a 10  $\mu\text{M}$ ), espectros de fotoluminescência intensos foram registrados sob condições de medição idênticas. Devido aos efeitos hidrofóbicos em água, os silóis provavelmente foram agregados nas misturas de solventes com alto teor de água. As dispersões, no entanto, eram macroscopicamente homogêneas sem precipitado, sugerindo que os agregados destas moléculas são nanodimensionais (Luo et al., 2001).

Para obter um resultado quantitativo, foram estimados os rendimentos quânticos de fluorescência ( $\Phi$ ) em etanol e em misturas de água-etanol, utilizando 9,10-difenilantraceno como referência. O valor do rendimento quântico calculado para a solução de etanol foi de  $0,63 \times 10^{-3}$  (Figura 2.4), situando-se na faixa dos valores da literatura ( $0,31-5,13 \times 10^{-3}$ ) para compostos parecidos. Posteriormente, quando a fração de água foi aumentada para 90%, o  $\Phi$  aumentou para 0,21, o que é 333 vezes maior do que o da solução de etanol. A mudança de  $\Phi$  sugere que a molécula dissolvida molecularmente começa a se agregar a uma fração de água de 50%, e a quantidade de agregado continua a aumentar à medida que a fração de água aumenta (Luo et al., 2001).

Quando o composto 1, 1-metil-1,2,3,4,5-pentafenil-1H-silol, (Figura 2.3) se agrega, a coplanarização de suas periferias e núcleo pode ser induzida até certo ponto. Sabe-se que, em geral, conformos coplares e torcidos possuem energia de ressonância diferentes: quando os anéis estão no mesmo plano, o grau de conjugação é máximo; quando os anéis giram  $90^\circ$  entre si, a conjugação cai para o mínimo. A coplanarização de 1 induzida pela agregação leva a uma melhor conjugação entre suas periferias e núcleo, intensificando e deslocando suas bandas de absorção e emissão para maiores comprimentos de onda. As moléculas de silol nos nanoagregados, no entanto, não podem assumir uma conformação coplanar perfeita devido ao efeito estérico envolvido, mas os anéis fenila ainda podem rotacionar até certo ponto para lidar com a repulsão causada por este efeito. Esta rotação impedirá o alinhamento  $\pi$ - $\pi$  stacking das moléculas, dificultando a formação de excímeros (Luo et al., 2001).

A mudança do espectro de luminescência com a composição do solvente pode ser considerada como um tipo especial de solvatocromismo. O espectro foi intensificado ainda mais à medida que a fração de água aumentou, desta forma, os espectros mostram claramente o crescimento das bandas deslocadas para maiores comprimentos de onda com o aumento da fração de água (Figura 2.4 A e B) (Luo et al., 2001).

## 2.2 AIEE

Moléculas orgânicas fluorescentes com baixo rendimento quântico de fluorescência no estado monomérico e emissão aprimorada em seu estado agregado e sólido são chamadas de moléculas de emissão aumentada induzida por agregação (AIEE, do inglês "aggregation-induced emission-enhancement") (Wang et al., 2023). No caso dos silóis os comportamentos de emissão demonstram que, ao contrário do conhecimento comum de que a agregação suprime a emissão de luz, para estas moléculas a emissão de luz é induzida pela agregação. A agregação aumentou a eficiência de emissão destas moléculas em até duas ordens de grandeza. Isso é excepcionalmente raro, senão sem precedentes, para pequenas moléculas orgânicas (Luo et al., 2001).

Um outro estudo foi conduzido por König e colaboradores, cujos resultados demonstraram que nos luminógenos de emissão por agregação (AIEgenos) em seu estado excitado, a degradação não-radiativa é acelerada por movimentos intramoleculares. Estes tipos de rotações intramoleculares são fortemente restritos no estado agregado, principalmente por interações intermoleculares, o que leva a um aumento na luminescência. Em soluções diluídas, foram observados baixos rendimentos quânticos de fotoluminescência devido às inúmeras possibilidades de rotação dos anéis fenílicos. No entanto, na fase condensada, estes compostos tornam-se fortemente luminescentes devido à restrição das rotações intramoleculares (König et al., 2023).

Neste contexto, a estrutura eletrônica do anel de fosfól é bastante discutida, sendo que os fosfóis são os heterociclos de fósforo mais investigados para o design de materiais  $\pi$ -conjugados para a utilização em AIEE, pois também mostram excelentes resultados na química de fluorescência. Este grupo de moléculas foi descrito pela primeira vez ao final da década de 1950, e atualmente rotas sintéticas que combinam altos rendimentos e diversidade de padrões de substituição estão bem estabelecidas. (Crassous; Réau, 2008).

Fosfóis são heterociclos de cinco membros organofosfóricos, análogos fosforados dos pirróis. Comparado aos pirróis e outros heterociclos conjugados de cinco-membros, fosfóis apresentam aromaticidade muito inferior (Mathey, 1988) devido à geometria piramidal do átomo de fósforo (P) tri-coordenado e ao alto grau de caráter s de seu par de elétrons isolado. Estas características impedem uma interação eficiente do par isolado de P com o sistema p

endocíclico. O caráter aromático do anel de fosfól resulta da hiperconjugação envolvendo a ligação P–R exocíclica e o sistema p do grupo dieno (Crassous; Réau, 2008).

A química dos fosfóis, portanto, possui algumas limitações que refletem em um subdesenvolvimento geral da química heterocíclica de fósforo quando comparada a seus equivalentes de nitrogênio, oxigênio e enxofre (Mathey, 1988). Porém, a mudança do ambiente químico do fosfól tem grande influência nas propriedades fotofísicas da molécula. Em geral, a modificação do ambiente em torno do átomo de fósforo leva a uma redução da diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, resultando em fótons de menor energia emitidos pelo composto (Crassous; Réau, 2008).

### 2.3 TD-DFT

Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) é uma teoria que busca soluções aproximadas da equação de Schrödinger dependente do tempo em qualquer estado eletrônico utilizada como uma extensão da DFT que leva em conta a natureza dependente do tempo das ondas eletromagnéticas, aplicado para tratar estados excitados eletronicamente (EESs), que geralmente resultam das interações luz-matéria (Adamo; Jacquemin, 2013).

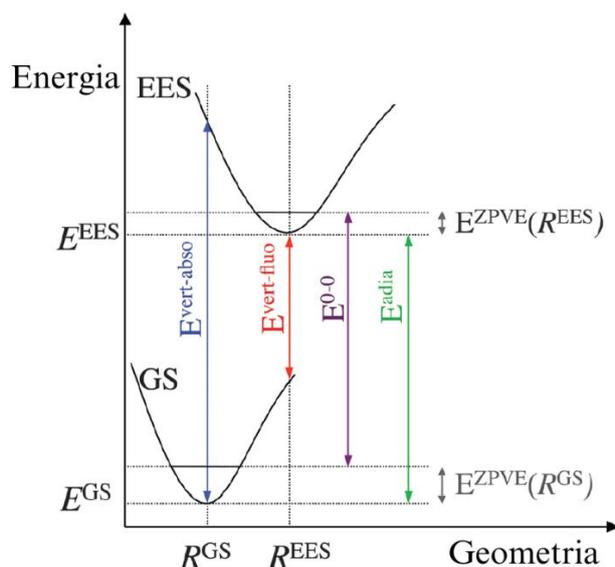
As diferentes energias relativas do EES que podem constituir os alvos de cálculos TD-DFT estão esboçadas na Figura 2.5. A diferença de energia entre o EES e o estado fundamental (GS) determinado na geometria do GS corresponde a uma absorção idealizada (vertical) como na equação (1)

$$E^{vert-abs} = E^{EES}(R^{GS}) - E^{GS}(R^{GS}) \quad (1)$$

enquanto os mesmos dados calculados na geometria do EES correspondem à fluorescência, como mostrado na equação (2),

$$E^{vert-fluo} = E^{EES}(R^{EES}) - E^{GS}(R^{EES}) \quad (2)$$

se o EES for um estado singleto (Adamo; Jacquemin, 2013).



**Figura 2.5** Diagrama de Jablonski simplificado representando apenas dois estados singletos livres de interseções (Adamo; Jacquemin, 2013). Adaptado de (Jacquemin et al., 2012)

$E^{vert-absor}$  é o dado mais comumente calculado em TD-DFT, pois não exige o conhecimento da densidade do EES nem do gradiente de energia. Estimar a fluorescência requer acesso às forças TD-DFT para otimizar a geometria do EES, e estas forças estão agora disponíveis na maioria dos códigos DFT (Adamo; Jacquemin, 2013).

Determinar as assinaturas vibracionais do EES requer derivadas segundas da TD-DFT. Formas analíticas destas derivadas foram recentemente obtidas e implementadas, mas ainda não estão disponíveis em um grande conjunto de programas. Portanto, a maioria dos cálculos de  $E_{0-0}$  ainda são realizados com DEZPVE obtido por diferenciação numérica dos gradientes TD-DFT. A vantagem de calcular as energias 0–0 é que comparações bem fundamentadas com experimentos podem ser feitas. De fato, em experimentos precisos em fase gasosa, muitas vezes é possível detectar as bandas 0–0, enquanto para medições em fase condensada o ponto de cruzamento entre as curvas de absorção e fluorescência pode ser utilizado como referência 0–0 (Adamo; Jacquemin, 2013).

TD-DFT permite determinar as geometrias ótimas do EES, o que é particularmente útil para analisar a fluorescência, já que a determinação experimental dos comprimentos de ligação e ângulos de valência do EES permanece, na melhor das hipóteses, muito desafiadora para moléculas. Algumas diferenças entre as geometrias do GS e do EES geralmente estão associadas a deslocamentos de Stokes importantes, e este método é uma abordagem conveniente para racionalizar estes deslocamentos. Além disso, a teoria é capaz de antecipar

mudanças conformacionais (por exemplo, formação de ligações de hidrogênio) no EES e, portanto, fornecer pistas em situações mais complexas (Adamo; Jacquemin, 2013).

Como é amplamente reconhecido que as propriedades do estado excitado (ES) são sensíveis ao ambiente, também deve ser destacado que o desenvolvimento e a implementação de abordagens que permitem modelar de forma consistente os efeitos solvatocromáticos durante as simulações de TD-DFT representam uma vantagem adicional evidente. Apesar de seus sucessos e versatilidade, o TD-DFT sofre, pelo menos, de uma limitação prática significativa: a confiabilidade dos resultados depende significativamente do funcional de troca-correlação ( $E_{xc}$ ) selecionada (Jacquemin et al., 2012).

Como as superfícies de ES tendem a ser significativamente mais planas do que suas contrapartes no GS, esta limitação pode ter uma incidência significativa. Neste contexto, a avaliação de funcionais de DFT para aplicações de TD-DFT é de crucial importância para produzir resultados precisos ou, pelo menos, qualitativamente corretos (Jacquemin et al., 2012).

### 2.3.1 Funcional de troca-correlação

O funcional  $E_{xc}$ , chamado de funcional da Energia de Troca-e-Correlação, é uma forma de aproximação para efeitos *não clássicos* dos elétrons de um sistema atômico/molecular utilizado para resolver a equação de Schrödinger. Na sua definição, incluem o termo de interação elétron-elétron não clássica (troca e correlação) e a parte residual da energia cinética de muitos corpos interagentes (Duarte, 2001). Além de considerar a diferença entre a repulsão eletrônica-eletrônica clássica e quântica, também é incluída a diferença na energia cinética entre o sistema fictício não interagente e o sistema real. Ademais, em muitos funcionais, parâmetros empíricos aparecem, os quais necessariamente introduzem alguma correção de energia cinética se forem baseados em experimento (Cramer, 2002).

A expressão para o funcional de troca-correlação não possui uma forma exata e são usualmente julgados pelo seu desempenho em reproduzir a energia de correlação tradicional, o qual é geralmente o único conhecido com um razoável grau de precisão (Duarte, 2001).

## 2.4 Método QM/MM

Uma abordagem para sistemas moleculares grandes é dividi-los em diferentes regiões, que são modeladas em diferentes níveis de aproximação. Métodos híbridos quântico/mecânica-molecular (QM/MM) são um exemplo típico deste tipo de abordagem. Os métodos QM/MM combinam um tratamento quanto-mecânico do subconjunto de átomos envolvidos na região de interesse químico enquanto o entorno é tratado em um nível de cálculo mais simples (clássico ou semiempírico). A ideia na qual se baseia esta divisão do sistema é que a redistribuição significativa de elétrons durante o processo químico de interesse muitas vezes está limitada a um pequeno subconjunto de átomos, enquanto os efeitos da maioria dos átomos no sistema podem ser adequadamente descritos por um tratamento clássico de interações intermoleculares. Esta descrição se alinha com a intuição química e ideias de longa data sobre o efeito do solvente na reatividade química, por exemplo. Ao usar métodos híbridos QM/MM em solução, geralmente há uma separação natural entre as espécies, possivelmente incluindo uma ou algumas moléculas solventes, que são tratadas quanticamente (QM), e o efeito *bulk* do solvente, pode ser descrito por mecânica molecular (MM) ou modelos contínuos (Reuter et al., 2000).

É demonstrado que a escolha das interações eletrônicas QM/MM incluídas na região de fronteira é de considerável importância para determinar a distribuição de elétrons na região QM e a energia geral. Além disso, é evidenciado que os efeitos deste campo de polarização na energia da parte QM dependem da descrição da ligação de fronteira e da escolha das interações eletrônicas QM/MM incluídas na região de fronteira (Reuter et al., 2000).

No formalismo QM/MM, o Hamiltoniano do sistema é composto por termos que representam distintamente as regiões quânticas (QM) e de mecânica molecular (MM), bem como as interações entre Estas regiões. Inicialmente, ao abordar os termos relativos à região QM, destaca-se que o Hamiltoniano  $H_{QM/QM}$  é responsável por descrever as partículas quânticas, incluindo núcleos e elétrons, juntamente com suas interações. Em relação à região MM, o termo  $H_{MM/MM}$  constitui um Hamiltoniano de mecânica molecular que depende unicamente das posições dos átomos clássicos nesta região, que contribui para a descrição da energia global do sistema, refletindo as propriedades e comportamento dos átomos de mecânica molecular. A interação entre as regiões QM e MM é descrita pelo Hamiltoniano  $H_{QM/MM}$ , que assume uma forma específica em unidades atômicas (Reuter et al., 2000).

### 3 OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo geral

Desenvolver um protocolo ONIOM, QM/MM ou QM1/QM2 para modelar o espectro de absorção de agregados de derivados de fosfóis sintetizados com König e colaboradores (König et al., 2023) com métodos computacionais de relativo baixo custo.

### 3.2 Objetivos específicos

- Avaliar qual funcional de troca-correlação DFT é mais adequado para simular as propriedades fotofísicas dos derivados de fosfóis utilizando o espectro de absorção como propriedade alvo para o *benchmarking* e compará-los com os resultados experimentais.
- Analisar as frequências harmônicas para verificação da estrutura de energia mínima na superfície potencial no estado eletrônico fundamental e primeiro estado excitado.
- Construir os agregados realizando simulações de Dinâmica Molecular clássica.
- Selecionar os agregados mais estáveis para modelar o espectro de absorção e emissão ponderados pela distribuição de Boltzmann das conformações dos agregados a 298,15 K.
- Analisar o efeito do tamanho do agregado no espectro de absorção.
- Analisar do efeito de solvatação das moléculas explícitas (QM/MM) e implícita (CPCM).

## 4 METODOLOGIA

A primeira fase deste TCC consistiu em realizar um estudo de avaliação comparativa (*benchmarking*) entre os diferentes funcionais DFT e os resultados experimentais em solução obtidos por König e colaboradores (König et al., 2023) para as moléculas descritas na Figura 1.1. Desta forma, calibramos o melhor funcional DFT, tendo em vista que um funcional com bom desempenho em uma aplicação específica pode não ser transferível para outra aplicação.

Adicionalmente, efeitos do conjunto de funções de base e o modelo de solvatação implícita também foram considerados. Estes cálculos foram realizados no programa Gaussian16 (Frisch, 2016) disponível nos clusters do Instituto de Química da UnB. Utilizamos a geometria molecular otimizada por König e colaboradores (König et al., 2023), que empregaram o funcional B3LYP em conjunção com a versão D3 da correção empírica de Grimme incluindo a função de amortização de Becke-Johnson (Grimme, 2011). Os autores empregaram a base TZP para todos os átomos durante a otimização, análise de frequências vibracionais e energia. Para fins de *benchmarking*, avaliamos os seguintes funcionais com diferentes características: PBEPBE (puro), B3LYP, BMK, M06-2X, PBE1PBE (híbridos), CAM-B3LYP (híbrido com correção de longo-alcance - LRC),  $\omega$ B97XD e LC-BLYP (híbridos LRC com parâmetro de separação entre troca Hartree-Fock e DFT). O impacto do tamanho do conjunto de funções de base, incluindo Def2-SV(P), Def2-SVP, Def2-TZVP, e Def2TZVPP, foi avaliado nas energias de excitação. O impacto dos modelos de solvente foi feito empregando os modelos SMD e IEF-PCM, o segundo sendo o modelo padrão do programa Gaussian16.

Após encontrar a combinação ótima Funcional/Base/Modelo de Solvente que retornou os melhores resultados no espectro de absorção, este foi adotado como o “modelo de química teórica ab initio” empregado na região QM1 do ONIOM nas etapas subsequentes.

Os cálculos multiescala dos modelos de agregados foram realizados através dos pacotes computacionais xTB (Bannwarth et al., 2021) para a dinâmica molecular dos agregados e Gaussian16 (Frisch, 2016) para tratar a molécula “central” em nível DFT, em que a geometria da molécula de referência foi otimizada no estado fundamental  $S_0$  e primeiro estado excitado  $S_1$ . A otimização de geometria no estado excitado busca a configuração de menor energia após a excitação eletrônica em que a molécula ajusta suas posições atômicas para equilibrar a energia no novo estado, usando cálculos iterativos. As dinâmicas moleculares foram realizadas com o campo de força GFN-FF, no ensemble NVT na temperatura de 298,15K e 1 atm de pressão com o termostado de Berendsen por 50 ps e passo de integração de 2 fs. Por estarmos realizando a dinâmica molecular de sistemas não-covalentemente ligados, foi preciso enviesar a simulação para evitar a dissociação das espécies. Para tal, no programa xTB, é possível introduzir um potencial esférico para garantir o confinamento das espécies do agregado.

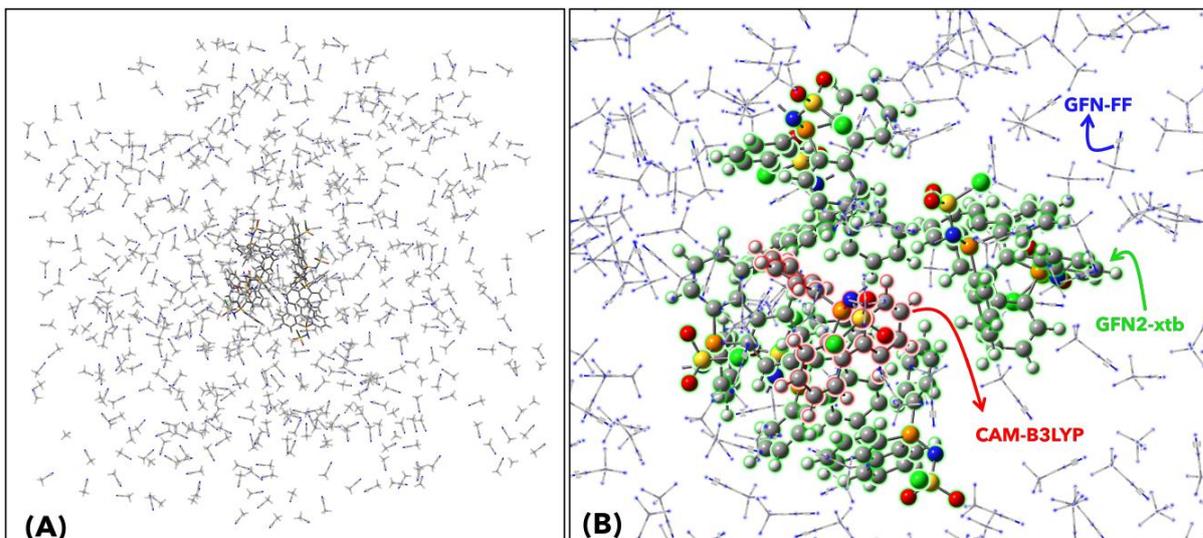
Utilizou-se uma abordagem em duas etapas para explorar a estrutura-propriedade das moléculas da Figura 1.1 em solução. A primeira etapa envolveu o uso de cálculos de mecânica molecular (MM) e mecânica quântica (QM) para otimizar as moléculas em solução, focando em seu estado fundamental. A otimização foi realizada utilizando o modelo de química teórica

selecionado na primeira etapa do trabalho, seguido de análise das frequências harmônicas que foi empregada para verificar a estrutura de energia mínima na superfície potencial.

No âmbito das propriedades ópticas, avaliou-se os espectros de absorção e de fluorescência dos cromóforos através de cálculos TD-DFT utilizados para investigar as transições eletrônicas  $S_0 \leftrightarrow S_1$  (regra de Kasha), no nível DFT selecionado. A regra de Kasha afirma que a emissão de luz (fluorescência ou fosforescência) geralmente ocorre a partir do estado excitado de menor energia,  $S_1$ , nesse caso, independentemente de qual estado mais alto foi inicialmente excitado.

Nos cálculos ONIOM, foi explorado o efeito do tamanho do agregado dos derivados de fosfóis na fotofísica para encontrar a representação mais minimalista para dirimir os custos de computação no protocolo. Esta análise envolveu a consideração de clusters de sete e quatorze moléculas agrupadas, onde a molécula central foi tratada no nível QM (CAM-B3LYP-D3) e as demais no nível semiempírico (GFN2-xTB), no qual as moléculas foram analisadas sem a presença de solvente e na presença do solvente acetonitrila, em que as moléculas do solvente estavam solvatando o agregado e foram tratadas no nível MM (GFN-FF), que é um campo de força genérico e parcialmente polarizado disponível no Meta Dynamics Simulations.

O arranjo inicial dos agregados foi gerado automaticamente com o programa Packmol (Martinez et al., 2009) que cria um ponto de partida para simulações de dinâmica molecular empacotando moléculas em regiões definidas do espaço. O Packmol garante que o empacotamento evite interações repulsivas de curto-alcance disruptivas que desestabilizam o sistema. Um exemplo de estrutura inicial gerada desta forma está apresentado na Figura 4.1. O número de moléculas de solvente será escolhido de modo a representar a densidade da acetonitrila nas condições padrão,  $T = 298 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ bar}$ .



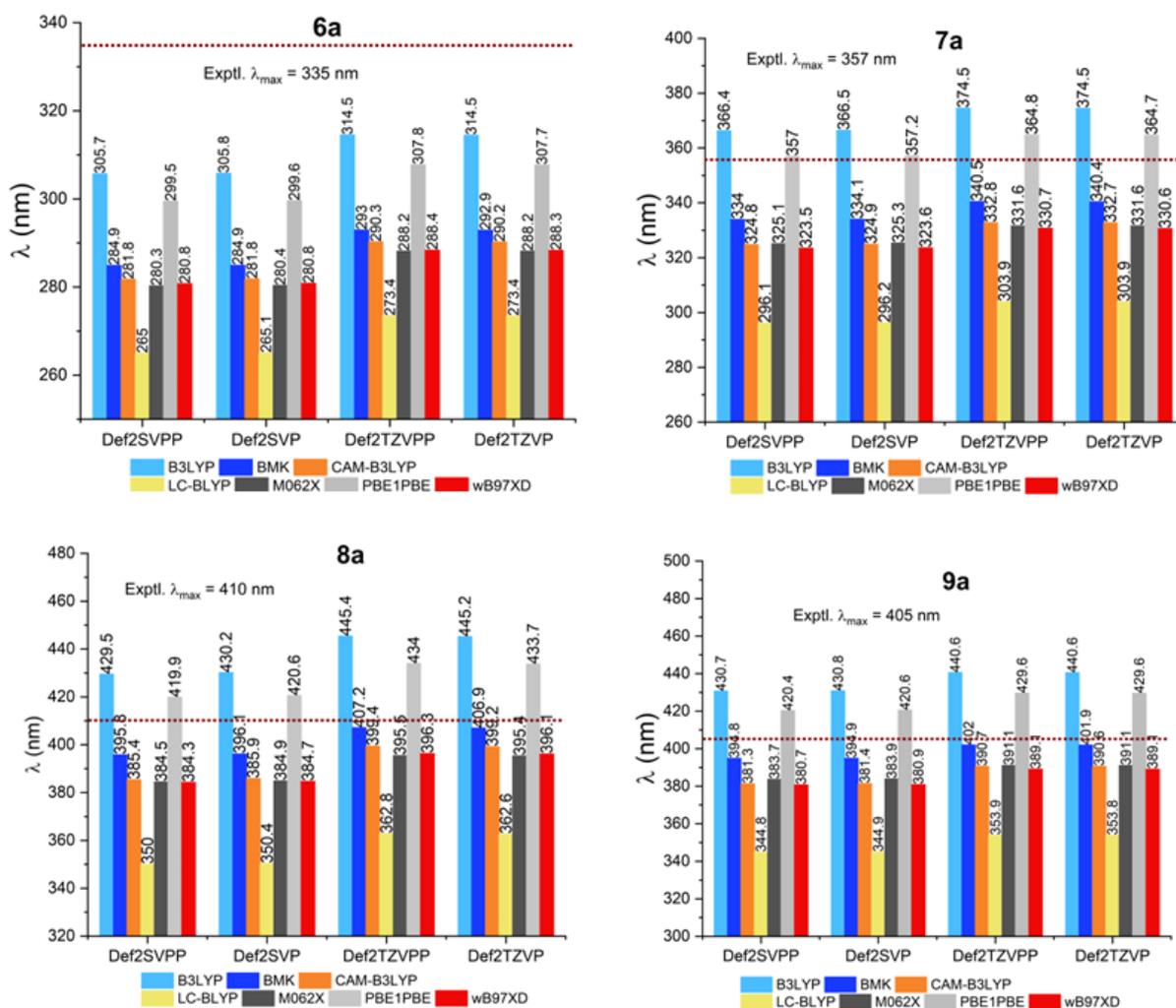
**Figura 4.1** (A) Configuração gerada pelo Packmol do modelo de formação de agregado dos cromóforos em acetonitrila para estudar o efeito AIEEgeno reportado experimentalmente por König e colaboradores (König et al., 2023). (B) Regiões da abordagem multiescala ONIOM: em vermelho a parte QM-DFT (**CAM-B3LYP/def2-SVP**, por exemplo), verde a porção QM-semiempírica (**GFN2-xtb**) e em azul a porção MM (**GFN-FF**).

#### 4.1 PARÂMETROS

Os parâmetros utilizados na otimização inicial são: Modelo de Solvatação ALPB com acetonitrila ( $C_2H_3N$ ) como solvente. O modelo empregado é GFN-FF/ALPB, e a constante dielétrica da acetonitrila é 37,5. A simulação considera um estado de referência de 1 M gás/solução para os cálculos de energia livre. A temperatura da simulação foi mantida próxima de 298,15 K (25°C). A densidade do solvente é 0,786 kg/L, consistente com seu valor à temperatura ambiente, e o peso molecular da acetonitrila é 41,05 g/mol.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

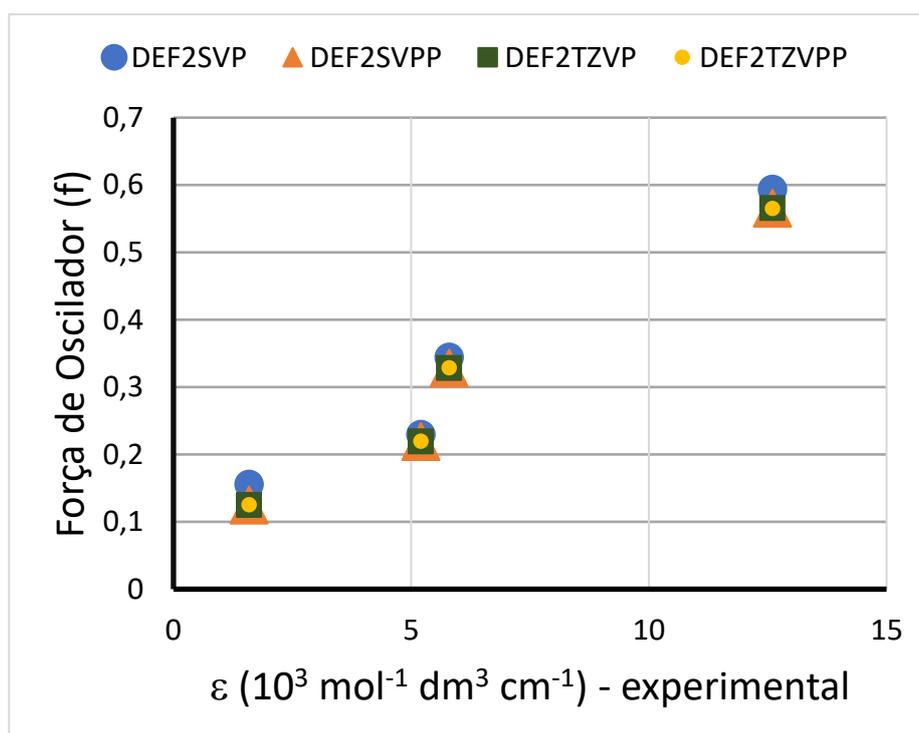
Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos neste TCC. Utilizando o método TD-DFT, foi primeiramente realizada uma calibração de um modelo de química teórica para simular as propriedades fotofísicas dos quatro AIEgenos sintetizados por König e seus colaboradores (König et al., 2023) representados na Figura 1.1. Para tal, foram investigados sete funcionais de troca-correlação, o efeito do tamanho do conjunto de funções de bases de Alhrichs e o efeito do solvente, neste caso a acetonitrila (o mesmo utilizado no trabalho experimental original).



**Figura 5.1** Comparação entre o comprimento de absorção máxima experimental em acetonitrila e a previsão teórica empregando cálculos TD-DFT com diferentes funcionais de troca-correlação e funções de base (Elaborado pelo autor, 2023).

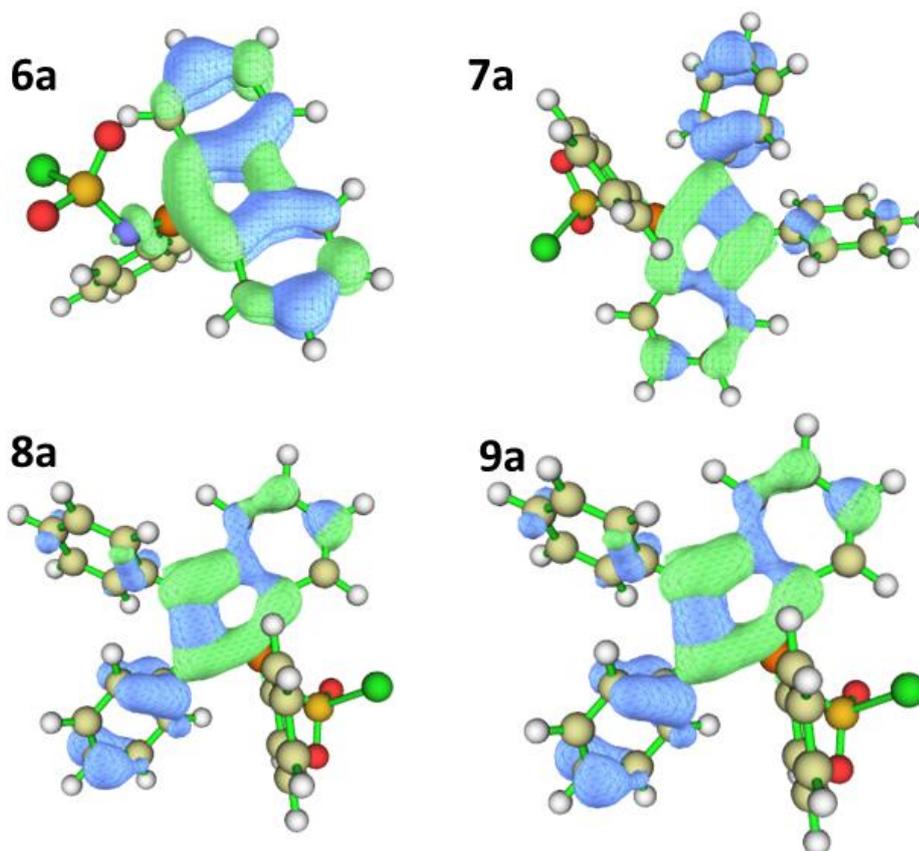
De acordo com os resultados obtidos na calibração, como mostrado na Figura 5.1, não houve o melhor funcional ubíquo para todos os sistemas. Na molécula **6a**, o B3LYP foi o superior. Porém, nas moléculas **7a**, **8a** e **9a**, os funcionais com melhor desempenho foram, respectivamente, PBE1PBE, BMK e BMK. A Fig. 5.1 revela ainda que os efeitos do conjunto de funções de base não foram significativos. Desta forma, escolhemos o modelo teórico BMK/Def2-SVPP, que fornece o resultado mais próximo do valor experimental com o menor custo computacional intermediário, sendo adequado, pelo menos qualitativamente, para simular as propriedades fotofísicas dos derivados de fosfóis.

Nesta fase do trabalho, também calculamos a força de oscilador associado a banda de maior comprimento no espectro de excitação para a conformação mais estável de cada molécula (**6a**, **7a**, **8a** e **9a**) e estes resultados encontram-se reunidos na Figura 5.2. O resultado se mostrou satisfatório, pois é possível notar na Figura 5.2 que, de fato, a força de oscilador calculada é proporcional às medidas dos coeficientes de extinção molar obtidas no artigo de König e colaboradores em todas as funções de base utilizadas para a calibração.



**Figura 5.2** Correlação entre o coeficiente de extinção molar dos cromóforos 6a, 7a, 8a e 9a determinados experimentalmente e as respectivas forças de oscilador calculados no nível BMK/Def2-SVPP//CAM-B3LYP/Def2-SVPP (Elaborado pelo autor, 2023).

Para compreender a natureza da fotoexcitação nos derivados de fosfóis determinamos a densidade elétron-buraco (Liu; Lu; Chen, 2020) das moléculas, como apresentado na Figura 5.3. Esta análise, realizada com o programa Multiwfn (Lu; Chen, 2012) permite compreender racionalmente como a densidade eletrônica se modifica no estado fundamental (hole) e no respectivo estado excitado (elétron). A Fig. 5.3 mostra essa densidade elétron-buraco, demonstrando que em todos os casos a transição associada a excitação  $S_0 \rightarrow S_1$  tem forte caráter  $\pi$ -  $\pi^*$ .

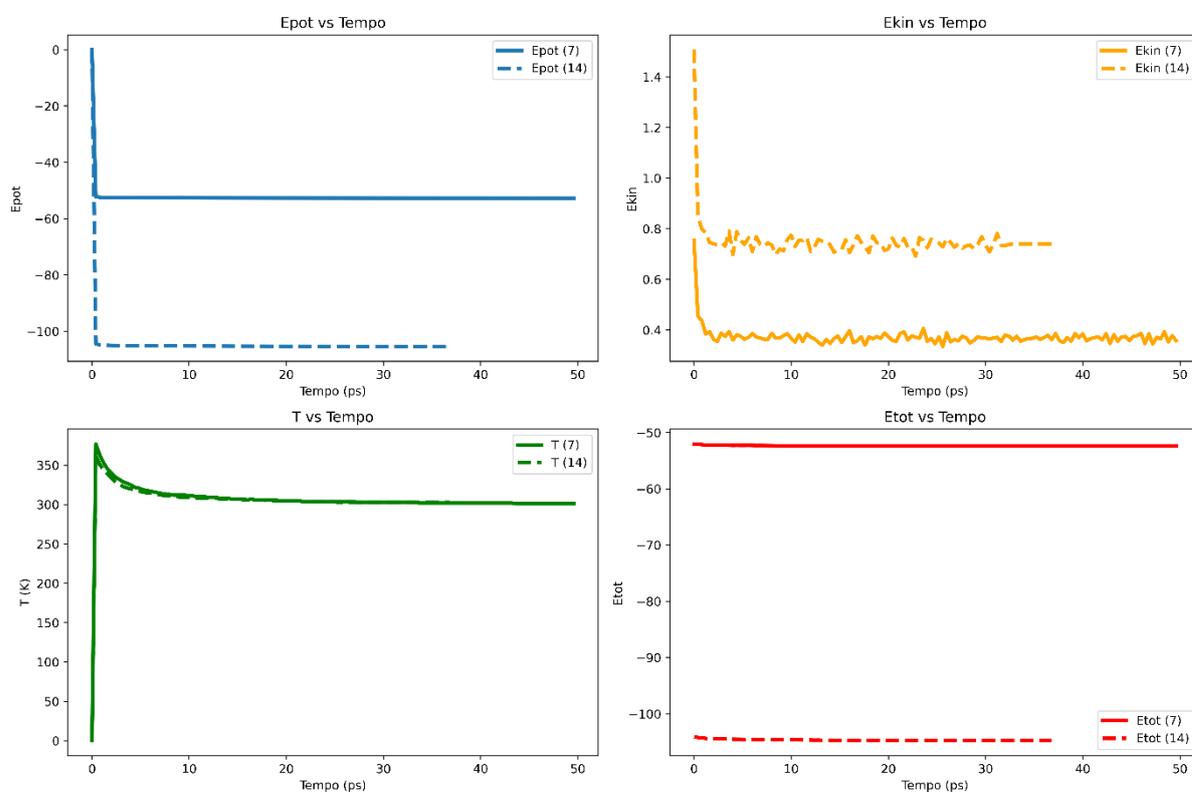


**Figura 5.3** Densidade elétron (verde) e buraco (azul) associada a excitação  $S_0 \rightarrow S_1$  determinado no nível de cálculo BMK/Def2-SVPP//CAM-B3LYP/Def2-SVPP dos cromóforos 6a, 7a, 8a e 9a (Elaborado pelo autor, 2023).

Daremos agora atenção para os resultados dos espectros simulados dos cromóforos na forma de agregados. Para tal, como discutido na metodologia, dinâmicas moleculares foram conduzidas com o campo de força GFN-FF incluindo os efeitos de solvatação de maneira implícita em acetonitrila, dentro do modelo ALPB. Para tal consideramos dois modelos de agregação com 7 e 14 moléculas de cada cromóforo. Nas Figuras 5.4-5.7, são apresentados alguns parâmetros das simulações de 50 ps, incluindo a energia potencial, energia cinética, temperatura da simulação e Energia total em cada passo da dinâmica molecular. Para todos os casos, os resultados foram qualitativamente idênticos. No início da simulação a energia potencial  $E_{pot}$  tem valor elevado, mas em poucos passos, se estabiliza para um valor negativo, condição necessária para a coesão do agregado. Observamos que a energia potencial é menor no agregado de 14 moléculas em relação ao de 7 moléculas, o que é perfeitamente esperado, considerado que a quantidade de pares interagentes aumenta. A energia cinética também é inicialmente elevada, o que acarreta altas temperaturas, mas em poucos passos as moléculas se

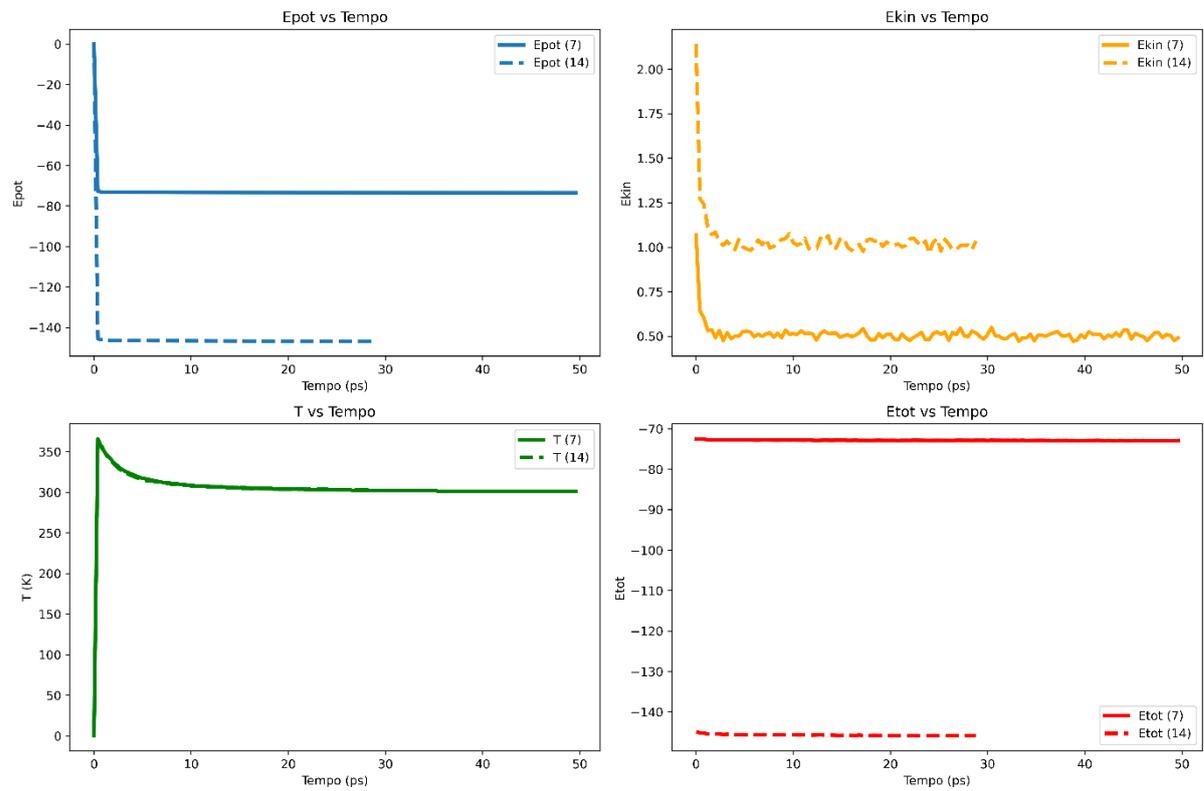
organizam de modo a diminuir a energia cinética para alcançar a temperatura média de 300K. Por fim, a energia total para sistemas agregados deve ser negativa quando o equilíbrio for alcançado e notamos que isto é o que de fato ocorreu para todos os cromóforos independentemente do tamanho do agregado. Note que em algumas figuras o número de passos foi inferior com agregados de 14 moléculas, pois monitoramos as simulações e quando detectou-se a condição de saturação das propriedades termodinâmicas encerramos a simulação para poupar tempo de computação.

6a - Comparação entre os agregados de 7 e 14 moléculas



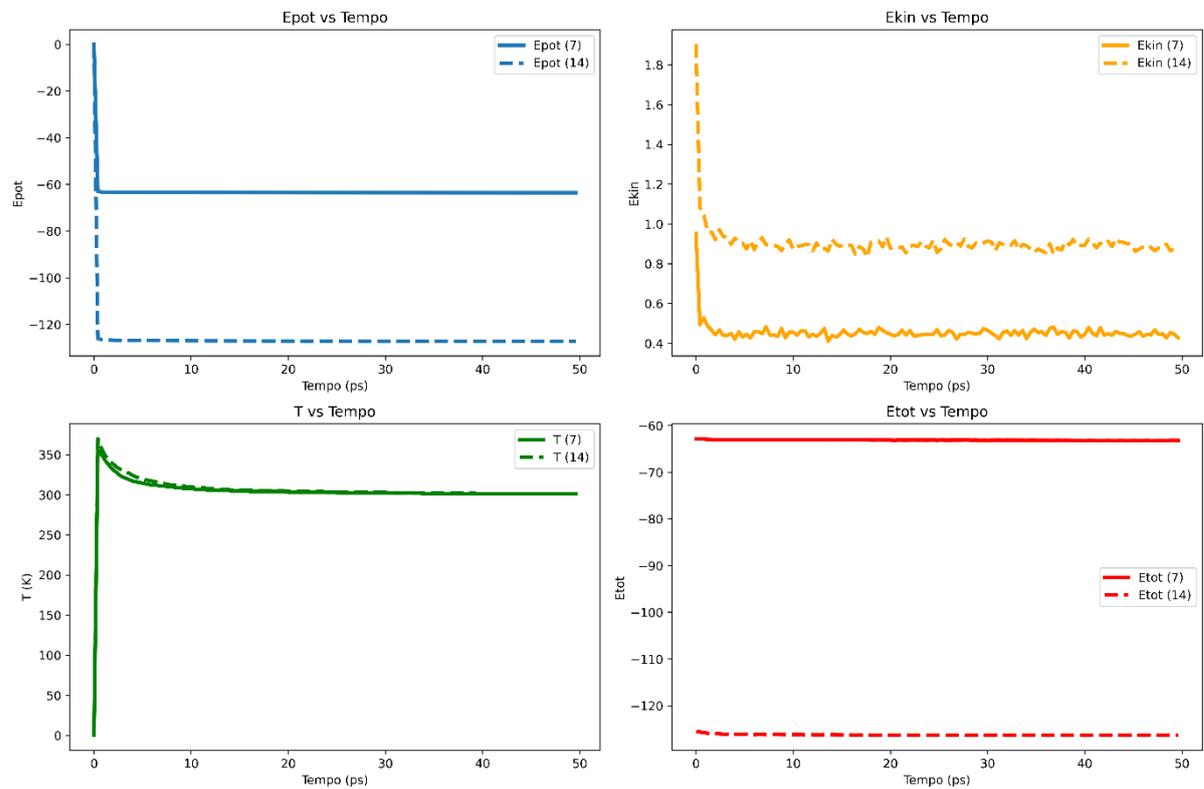
**Figura 5.4** Energias potencial, cinética, Temperatura e energia total em função do tempo da dinâmica da molécula 6a em um agregado de 7 e 14 moléculas.

7a - Comparação entre os agregados de 7 e 14 moléculas



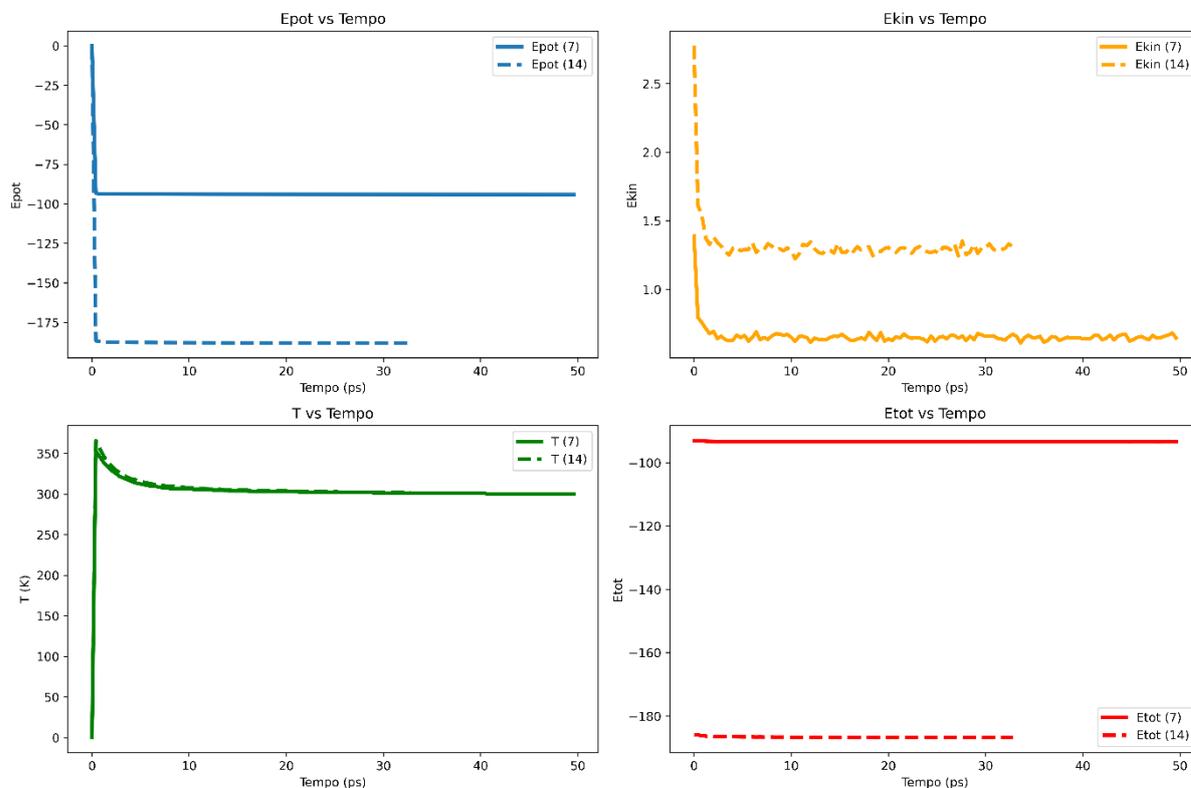
**Figura 5.5** Energias potencial, cinética, Temperatura e energia total em função do tempo da dinâmica da molécula 7a em um agregado de 7 e 14 moléculas.

8a - Comparação entre os agregados de 7 e 14 moléculas



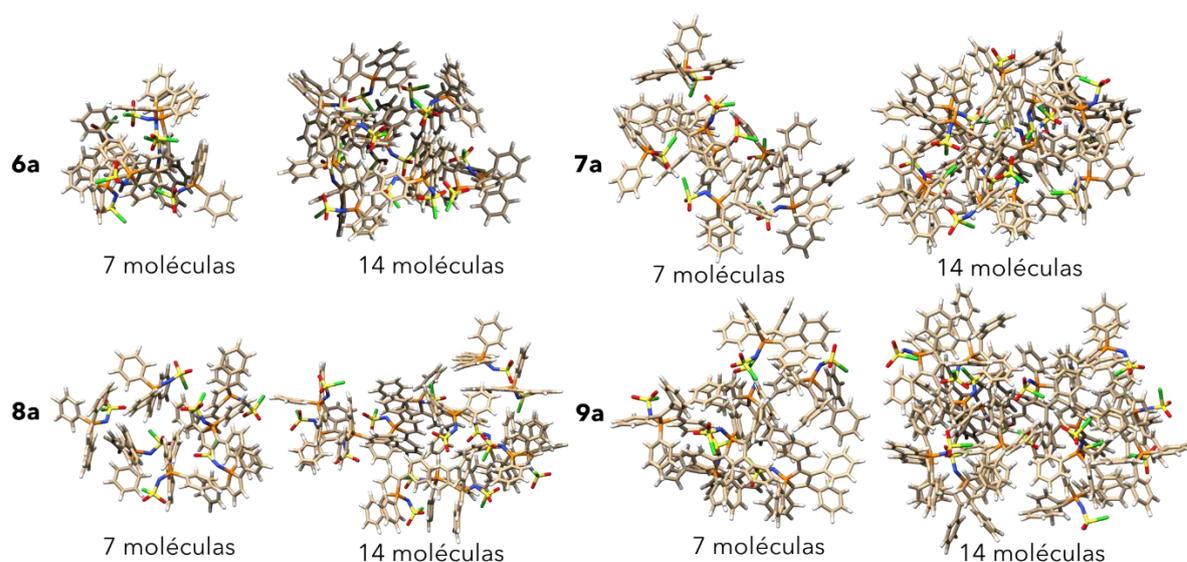
**Figura 5.6** Energias potencial, cinética, Temperatura e energia total em função do tempo da dinâmica da molécula 8a em um agregado de 7 e 14 moléculas.

9a - Comparação entre os agregados de 7 e 14 moléculas



**Figura 5.7** Energias potencial, cinética, Temperatura e energia total em função do tempo da dinâmica da molécula 9a em um agregado de 7 e 14 moléculas.

Após a verificação de que os sistemas moleculares estavam em equilíbrio termodinâmico, selecionamos, aleatoriamente, agregados em um passo da dinâmica em que o equilíbrio era evidente. Estes agregados foram escolhidos para realização de cálculos em estado excitado em nível quanto-mecânico e as estruturas estão apresentadas na Figura 5.8

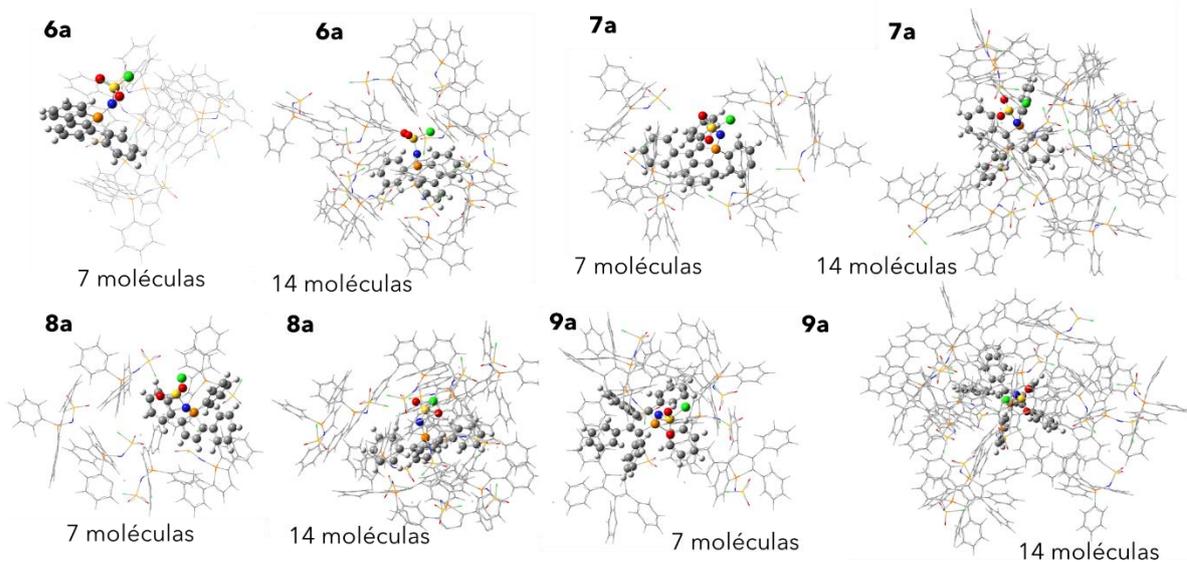


**Figura 5.8** Aglomerados selecionados a partir das dinâmicas moleculares com 7 e 14 moléculas.

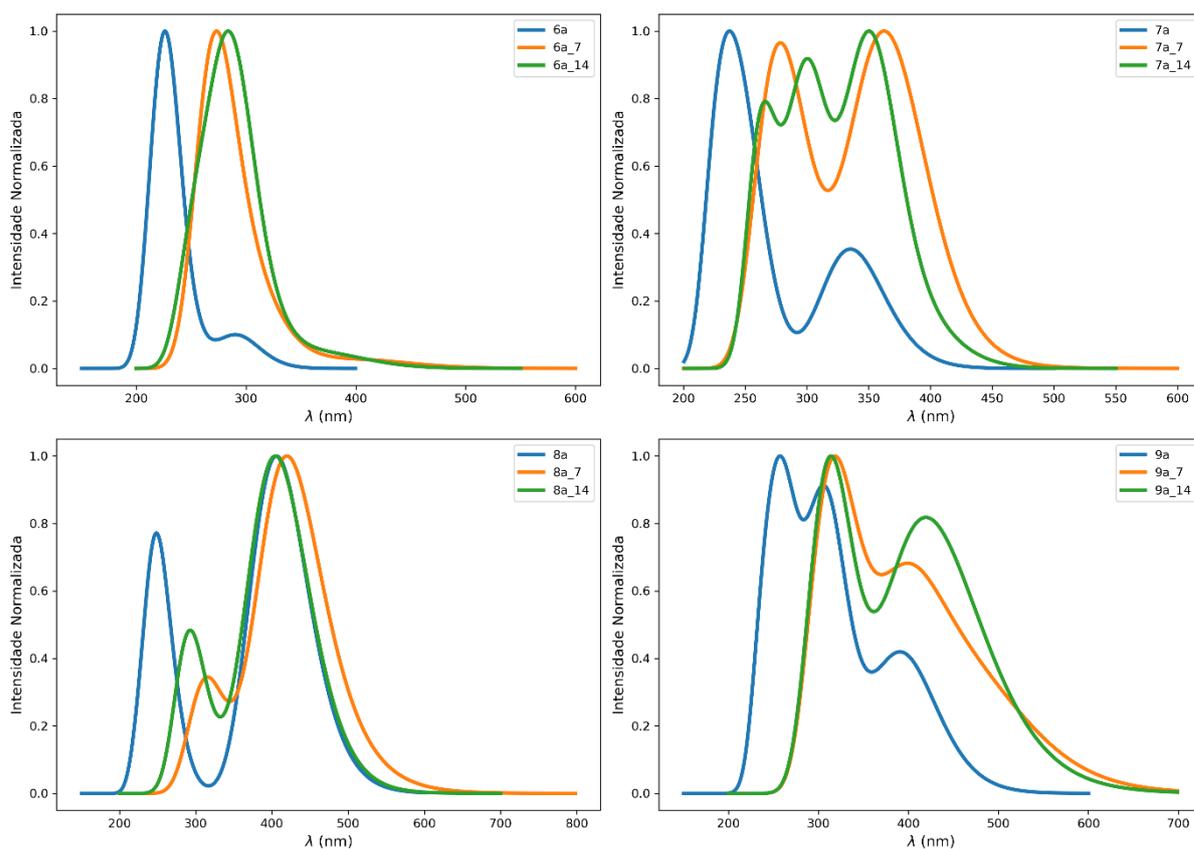
Para modelar os espectros de absorção de cada agregado empregamos o método ONIOM de duas camadas, em que na camada mais elevada, escolhemos apenas uma molécula para ser tratada em nível QM e o restante da molécula em nível clássico (campo de força UFF), como mostrado na Figura 5.9. Para simular os espectros, primeiramente realizou-se uma otimização geométrica na estrutura molecular da camada alta do método ONIOM, empregando o nível de cálculo CAM-B3LYP/def2SVPP mantendo fixado todas as estruturas da camada baixa em nível clássico com o campo de força universal UFF. Esta estratégia permite refinar a geometria molecular da molécula fotoativa (camada alta), mas ainda sentindo os efeitos do ambiente químico do agregado.

Após as otimizações geométricas com o método ONIOM, conduzimos uma série de cálculos TD-DFT também nível CAM-B3LYP/def2SVPP para obter uma simulação do espectro de absorção dos cromóforos 6a, 7a, 8a e 9a em solução infinita de acetonitrila e nas formas agregadas com 7 e 14 moléculas. Estes resultados são apresentados na Figura 13.

De maneira geral, a forma dos espectros modificou-se significativamente ao alterar o ambiente químico dos cromóforos de uma solução muito diluída para o cenário agregado. Em todos os casos, conforme observamos na Fig. 5.10, a forma agregada provocou deslocamentos batocrômicos nas bandas de absorção. O impacto do tamanho do modelo de agregado foi menos incisivo, trazendo alterações no formato da distribuição espectral mais sutis, com exceção da molécula 7a.



**Figura 5.94** Definição das camadas do cálculo ONIOM. A molécula na camada alta (*high layer*) é representada como esferas e bastões e esta será calculada em nível quântico. As moléculas na camada baixa (*low layer*) são representadas como linhas e serão tratadas em nível clássico.



**Figura 5** Espectros de absorção UV-vis das moléculas 6a, 7a, 8a e 9a em solução infinitamente diluída (azul), agregado de 7 moléculas (laranja) e 14 moléculas (verde).

Entretanto, é preciso esclarecer a limitação dos espectros simulados. Em cada caso, selecionamos apenas uma única representação do aglomerado obtido a partir da dinâmica molecular. Porém, reconhecemos que a amostragem está longe de ser suficiente para termos uma simulação dos espectros de absorção mais condizentes com o cenário físico. Em uma dada temperatura finita, diversas conformações do agregado contribuem para a propriedade média do sistema molecular. Mas por questões de tempo de execução dos cálculos, não foi possível realizar as análises em uma quantidade superior de estruturas da dinâmica, para então construirmos um espectro médio contabilizando a contribuição de cada uma destas configurações. Em resumo, o presente estudo mostra apenas que o protocolo adotado pode ser usado para estudos de propriedades fotofísicas de agregados moleculares através da abordagem multiescala QM/MM.

Com relação aos espectros de fluorescência, é uma perspectiva futura realizar seus cálculos e análise espectral, dado que hiper superfície de energia potencial dos agregados é “rasa” no sentido de que as configurações padrão do algoritmo de otimização é grosseiro para conseguir encontrar mínimos locais no primeiro estado excitado. Na Figura 5.11, apresentamos a evolução da otimização da geometria para a molécula 6a no agregado de 14 moléculas no estado eletrônico  $S_1$  com o método ONIOM. Nota-se que o otimizador não conseguiu encontrar um mínimo local para molécula da camada QM do cálculo, mesmo excedendo o número de passos de 126, o número padrão, para 227 ciclos de otimização. Para contornar cenários como este, é preciso que o usuário diminua as distâncias máximas que os átomos podem se mover durante cada ciclo bem como incrementar a malha de integração numérica da resolução das equações TD-DFT. Estas estratégias elevam substancialmente o tempo de computação e demandam mais tempo de trabalho e pesquisa.

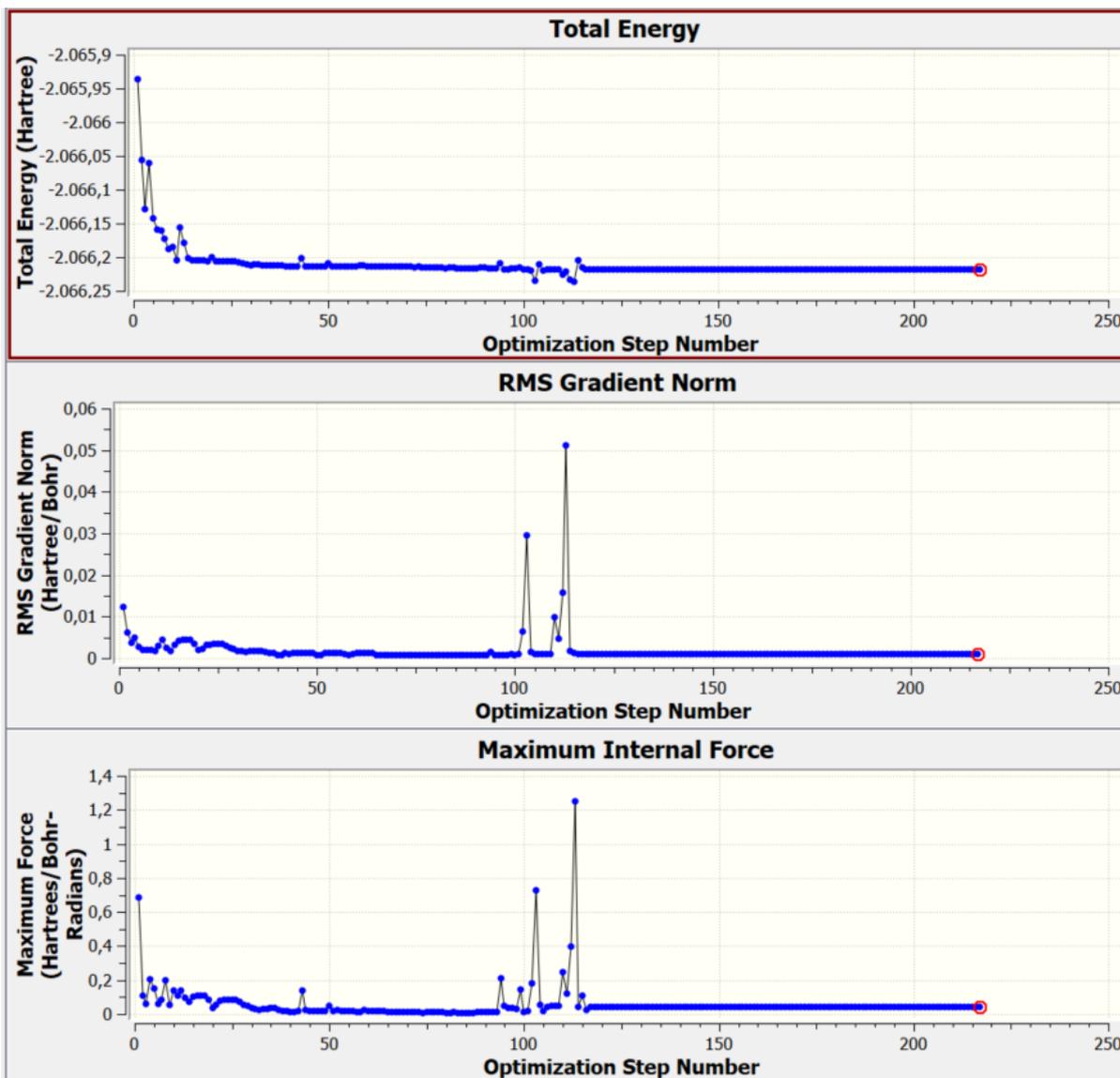


Figura 5.11 Evolução da energia total, desvio médio do gradiente e força interna máxima ao longo dos 227 passos de otimização do aglomerado de 14 moléculas do cromóforo 6a no primeiro estado excitado.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho exploramos um protocolo computacional para simulação de espectros de absorção UV-vis de moléculas orgânicas fluorogênicas na forma de agregados moleculares em solução. Através da combinação de técnicas como dinâmica molecular para amostragem dos agregados moleculares e métodos para cálculos em estado excitado como a TD-DFT foram empregadas para simular tais propriedades.

A primeira parte do estudo mostrou que a escolha do funcional de troca-correlação não pode se dar indiscriminadamente e é necessário conduzir um estudo de benchmarking para

melhor previsão das propriedades fotofísicas em comparação às medidas empíricas. Notamos que os funcionais BMK e CAM-B3LYP são adequados para correta associação dos cálculos teóricos com o experimento. Verificamos que o conjunto de função de base não precisa ser excessivamente grande, provocando apenas um aumento no gargalo do tempo de computação.

A dinâmica molecular clássica com o campo de força GFN-FF associado ao potencial de restrição para enviesamento é adequado para obter uma amostragem dos agregados, pois em uma simulação de apenas 50 ps ou menos a metodologia alcança o estado de equilíbrio termodinâmico nas condições desejadas do ensemble NVT.

As otimizações de geometria molecular utilizando o método ONIOM também foi bem-sucedida, pois as estruturas otimizadas na camada QM mostram-se estáveis no ambiente químico do agregado, não apresentando nenhuma frequência negativa. Os cálculos TD-DFT mostraram que o aspecto das bandas de absorção é fortemente modificado na forma de agregado, levando consistentemente a um deslocamento batocrômico do espectro que aumenta com o tamanho do modelo de agregação.

Como perspectiva deste trabalho, é preciso levar em conta outras conformações dos agregados em outros pontos da dinâmica molecular para construir um espectro de absorção médio que contabilize a contribuição das diversas formas visitadas na temperatura e pressão de interesse. Por fim, a próxima etapa deste trabalho, é simular o espectro de emissão na forma agregada para obter o mecanismo eletrônico/molecular do efeito AIEE que ocorre nos derivados de fosfóis.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 3, p. 845–856, 14 jan. 2013.

ARMITAGE, D. A. Heterocyclic Rings containing Silicon, Germanium, Tin or Lead. Em: **Comprehensive Heterocyclic Chemistry**. Elsevier, 1984. p. 573–627.

BANNWARTH, C. et al. Extended <scp>tight-binding</scp> quantum chemistry methods. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 11, n. 2, 9 mar. 2021.

CHEN, J. et al. Synthesis, light emission, nanoaggregation, and restricted intramolecular rotation of 1,1-substituted 2,3,4,5-tetraphenylsiloles. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 7, p. 1535–1546, 8 abr. 2003.

CHEN, L. et al. Solution-processable, star-shaped bipolar tetraphenylethene derivatives for the fabrication of efficient nondoped OLEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 14, p. 2775–2783, 14 abr. 2016.

CHI, W. et al. A Photoexcitation-Induced Twisted Intramolecular Charge Shuttle. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 21, p. 7073–7077, 20 maio 2019.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry Theories and Models Second Edition**.

CRASSOUS, J.; RÉAU, R.  $\pi$ -Conjugated phosphole derivatives: Synthesis, optoelectronic functions and coordination chemistry. **Dalton Transactions**, n. 48, p. 6865–6875, 2008.

DUARTE, H. A. **ÍNDICES DE REATIVIDADE QUÍMICA A PARTIR DA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE: FORMALISMO E PERSPECTIVAS**, Revisão Quim. Nova.

FRISCH, M. J. ET AL. **Gaussian 16, Revision A. 03**. Wallingford CT Gaussian. Inc, , 2016.

GALINDO, J. M. et al. Physically Cross-Linked Hydrogel Based on Phenyl-1,3,5-triazine: Soft Scaffold with Aggregation-Induced Emission. **ACS Macro Letters**, v. 8, n. 10, p. 1391–1395, 15 out. 2019.

GIESEKING, R. L. et al. 25th Anniversary Article: Design of Polymethine Dyes for All-Optical Switching Applications: Guidance from Theoretical and Computational Studies. **Advanced Materials**, v. 26, n. 1, p. 68–84, 8 jan. 2014.

GRIMME, S. Density functional theory with London dispersion corrections. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 1, n. 2, p. 211–228, 16 mar. 2011.

HONG, Y.; LAM, J. W. Y.; TANG, B. Z. **Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications**. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, , 2009.

JACQUEMIN, D. et al. Accurate simulation of optical properties in dyes. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 2, p. 326–334, 17 fev. 2009.

JACQUEMIN, D. et al. TD-DFT assessment of functionals for optical 0-0 transitions in solvated dyes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, n. 7, p. 2359–2372, 10 jul. 2012.

KÖNIG, N. et al. Facile modification of phosphole-based aggregation-induced emission luminogens with sulfonyl isocyanates. **Chemical Science**, v. 14, n. 9, p. 2267–2274, 3 fev. 2023.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. Springer, 2006.

LAURENT, A. D.; ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. Dye chemistry with time-dependent density functional theory. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 28, p. 14334–14356, 2014.

LAURENT, A. D.; JACQUEMIN, D. TD-DFT benchmarks: A review. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, n. 17, p. 2019–2039, 5 set. 2013.

LIU, X.; XU, Z.; COLE, J. M. Molecular design of UV-vis absorption and emission properties in organic fluorophores: Toward larger bathochromic shifts, enhanced molar extinction coefficients, and greater stokes shifts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 32, p. 16584–16595, 15 ago. 2013.

LIU, Z.; LU, T.; CHEN, Q. An sp-hybridized all-carboatomic ring, cyclo[18]carbon: Electronic structure, electronic spectrum, and optical nonlinearity. **Carbon**, v. 165, p. 461–467, set. 2020.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 15 fev. 2012.

LUO, J. et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. **Chemical Communications**, v. 18, p. 1740–1741, 21 set. 2001.

MARTINEZ, L. et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, 2009.

MEI, J. et al. Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. **Advanced Materials**, v. 26, n. 31, p. 5429–5479, 30 ago. 2014.

MEI, J. et al. **Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!** **Chemical Reviews**, American Chemical Society, 11 nov. 2015.

OLIVIER, Y. et al. **Computational Design of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials: The Challenges Ahead.** **Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society, 18 out. 2018.

REUTER, N. et al. Frontier bonds in QM/MM methods: A comparison of different approaches. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 8, p. 1720–1735, 2 mar. 2000.

**The Organic Chemistry of Phospholes.** **Chem. Rev.** Disponível em:  
<<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

VALEUR, B. **Molecular fluorescence : principles and applications.**

WANG, Q. et al. Rational design of AIEE sensor: Ultrafast detection of methanol in liquid and gaseous states with highly sensitive and selective performance. **Dyes and Pigments**, v. 220, 1 dez. 2023.

ZHAN, R. et al. AIE Polymers: Synthesis, Properties, and Biological Applications. **Macromolecular Bioscience**, v. 17, n. 5, 20 maio 2017.

ZHAO, Z. et al. Aggregation-Induced Emission: New Vistas at the Aggregate Level. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 25, p. 9888–9907, 15 jun. 2020.