

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

Gustavo Moreira e Silva

**ESTUDO TEÓRICO DO EFEITO DO SOLVENTE NO FENÔMENO DE EMISSÃO  
POR AGREGAÇÃO EM DERIVADO DE PIRENO COM POTENCIAL PARA  
DETECÇÃO DE ÁGUA EM ETANOL**

**Belo Horizonte**  
**2025**

UFMG/ICEX/DQ. 1.657  
D. 903

Gustavo Moreira e Silva

**ESTUDO TEÓRICO DO EFEITO DO SOLVENTE NO FENÔMENO DE EMISSÃO  
POR AGREGAÇÃO EM DERIVADO DE PIRENO COM POTENCIAL PARA  
DETECÇÃO DE ÁGUA EM ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre(a) em Química.  
Orientador(a): Willian Ricardo Rocha

**Belo Horizonte  
2025**

Ficha Catalográfica

S586e Silva, Gustavo Moreira e.  
2025 Estudo teórico do efeito do solvente no fenômeno de emissão por agregação em  
D derivado de pireno com potencial para detecção de água em etanol [manuscrito] /  
Gustavo Moreira e Silva. 2025.  
88 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Willian Ricardo Rocha.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –  
Departamento de Química.

Bibliografia: f. 72-79.

Apêndice: f. 80-88.

1. Físico-química – Teses. 2. Dinâmica molecular – Teses. 3. Funcionais de  
densidade – Teses. 4. Biocombustíveis – Adulteração e inspeção – Teses. 5.  
Detectores óticos – Teses. 6. Sondas fluorescentes – Teses. I. Rocha, Willian  
Ricardo, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química  
Departamento de Química - ICEx



## "Estudo Teórico do Efeito do Solvente No Fenômeno de Emissão Por Agregação Em Derivado de Pireno Com Potencial Para Detecção de Água Em Etanol"

**Gustavo Moreira e Silva**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Willian Ricardo Rocha - Orientador  
UFMG

Prof. Fabiano Vargas Pereira  
UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima  
UFMG

Belo Horizonte, 03 de junho de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Willian Ricardo Rocha, Professor do Magistério Superior**, em 09/06/2025, às 12:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 09/06/2025, às 20:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Fabiano Vargas Pereira, Professor do Magistério Superior**, em 11/06/2025, às 19:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4262673** e o código CRC **6B308FCA**.

---

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, à minha mãe e à minha avó, que sempre batalharam para proporcionar o melhor para seus filhos e netos.

Agradeço a todos os amigos que fizeram parte dessa trajetória, tanto os que conheci ao longo do mestrado quanto os amigos de longa data, cujo suporte foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG, em especial ao professor Willian Rocha, pelo apoio e pela oportunidade de crescimento acadêmico e profissional.

Agradeço às instituições que contribuíram para a realização deste mestrado. Em especial à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), ao Instituto de Ciências Exatas (ICEx), ao Departamento de Química (DQ) e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Por fim, agradeço também às agências de fomento cujos recursos viabilizaram a execução deste trabalho: PRH-ANP, FAPESP, FAPEMIG, CNPq, INCT-Catálise e CAPES.

*“Seu lar ficou para trás agora o mundo está à sua frente”*

*O Hobbit*

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo teórico-computacional de uma sonda fluorescente derivada de pireno, denominada PyQ, com o objetivo de avaliar seu potencial como sensor óptico para detecção de adulterantes em etanol combustível. O foco central é a investigação do fenômeno de emissão induzida por agregação (AIE), explorando os efeitos do meio solvente (água e etanol) e dos estados de agregação sobre as propriedades fotofísicas da sonda. Para isso, foram empregados cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT e TD-DFT) e simulações de Dinâmica Molecular (DM), utilizando modelos de solvatação implícita (CPCM) e explícita (modelo de cluster). Os resultados indicam que a modelagem com solventes explícitos é fundamental para representar adequadamente os efeitos do meio, uma vez que o modelo contínuo não foi capaz de diferenciar os solventes. Verificou-se que a dimerização do pireno é termodinamicamente favorável em água, quando consideradas interações explícitas de solvatação, enquanto a agregação intramolecular da sonda PyQ ocorre preferencialmente via empilhamento tipo J, reforçado por ligações de hidrogênio com o meio aquoso. As propriedades fotofísicas calculadas mostraram que a sonda PyQ possui momento dipolar não nulo e que a agregação aumenta a emissão, corroborando o mecanismo de AIE observado experimentalmente. Em particular, em água foi observado que 99% das agregações correspondem a empilhamento do tipo J, o que favorece a emissão. Apesar das limitações do modelo cluster, devido ao número reduzido de moléculas de solvente e à representação simplificada dos agregados, o estudo fornece suporte teórico consistente para a compreensão do comportamento emissivo da sonda PyQ. Conclui-se que a combinação de técnicas de química computacional é uma abordagem promissora para o desenvolvimento de sensores ópticos eficientes para adulterantes em biocombustíveis.

**Palavras-chave:** pireno; emissão induzida por agregação (AIE); fotofísica; td-dft; dinâmica molecular.

## ABSTRACT

This work presents a theoretical-computational study of a pyrene-based fluorescent probe, named PyQ, aiming to evaluate its potential as an optical sensor for detecting adulterants in fuel ethanol. The study focuses on investigating the aggregation-induced emission (AIE) phenomenon, exploring the effects of the solvent environment (water and ethanol) and aggregation states on the photophysical properties of the probe. To achieve this, Density Functional Theory (DFT and TD-DFT) calculations and Molecular Dynamics (MD) simulations were performed using both implicit solvation models (CPCM) and explicit solvent models (cluster approach). The results demonstrate that explicit solvent modeling is essential for accurately representing solvent effects, as the continuous model was insufficient to differentiate between solvents. Pyrene dimerization was found to be thermodynamically favorable in water when explicit solvation interactions were considered, while intramolecular aggregation of the PyQ probe predominantly occurred through J-type stacking, reinforced by hydrogen bonding in aqueous media. The calculated photophysical properties revealed that PyQ has a non-zero dipole moment and that aggregation enhances its emission, supporting the AIE mechanism observed experimentally. Specifically, in water, 99% of the aggregates exhibited J-type stacking, which favors emission. Despite the limitations of the cluster model, due to the reduced number of solvent molecules and the simplified representation of aggregates, the study provides consistent theoretical support for understanding the emissive behavior of the PyQ probe. It is concluded that the combination of computational chemistry techniques is a promising approach for developing efficient optical sensors for adulterants in biofuels.

**Keywords:** pyrene; aggregation-induced emission (AIE); photophysics; td-dft; molecular dynamics;

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do pireno. ....	16
Figura 2. Curva de Keeling representando a concentração em ppm de CO <sub>2</sub> na atmosfera..	17
Figura 3. Estrutura química da sonda PyQ. Fonte: próprio autor. ....	18
Figura 4. Fluxograma do ciclo do campo autoconsistente de Kohn-Sham (KS-SCF). Fonte: próprio autor.....	22
Figura 5. Diagrama de energia da Teoria de Marcus representando o processo de transferência de carga. As curvas parabólicas correspondem às superfícies de energia potencial dos estados inicial (doador D) e final (aceptor A) em função da coordenada de reação $r$ e energia relativa ( $E$ ), as geometrias de equilíbrio $r_D$ e $r_A$ , a variação de energia adiabática $\Delta E_0$ , e a energia de reorganização $\lambda$ . Fonte: próprio autor.....	25
Figura 6. Diagrama de Jablonski representando os possíveis processos de transições radiativas e não-radiativa. Fonte: próprio autor. ....	29
Figura 7. Representação gráfica do fenômeno de ACQ ocorrendo com agregados de perileno e AIE ocorrendo com o tetrafeniletileno (TPE) devido a restrição de rotação intramolecular. Adaptado de VOSKUHL, J (2022, pág. 2) <sup>(48)</sup> . ....	31
Figura 8. Posições 1,3,6,8 favoráveis à substituição eletrofílica no pireno. ....	32
Figura 9. Representação gráfica das variáveis de distância $d$ e ângulo de agregação $\theta$ para o pireno, em que se considera agregação quando a distância entre os anéis seja próxima de 3,53 Å, e $54,7^\circ \leq \theta \leq 90,0^\circ$ tem-se o tipo de agregação H e $\theta < 54,6^\circ$ o tipo J. Fonte: próprio autor.....	34
Figura 10. Representação gráfica dos modelos 1 e 2 propostos para se obter as geometrias finais do sistema, sendo o modelo 1 apenas com solvente implícito e o modelo 2 com moléculas explícitas de solvente junto à solvatação implícita. Fonte: próprio autor.....	37
Figura 11. Representação das geometrias iniciais para o dímero a) face-to-face, b) side-to-side e c) perpendicular, na figura estão os parâmetros de distância entre os centros de massas $d_1$ , distância intracíclica $d_2$ e o ângulo entre planos representado por $\theta$ .....	38
Figura 12. Diagrama do ciclo termodinâmico. Fonte próprio autor. ....	39
Figura 13. Estrutura geométrica inicial do PyQ utilizada para a dinâmica. ....	41
Figura 14. Representação gráfica frontal da molécula de PyQ e os parâmetros de agregação intramolecular, distância $d_1$ (distância interatômica C <sub>15</sub> -C <sub>17</sub> ), distância $d_2$ (distância interatômica C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> ), ângulo de agregação $\theta$ (C <sub>15</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub> ). ....	42
Figura 15. Representação da geometria otimizada do estado fundamental do pireno isolado, obtida no nível teórico B3LYP/def2-TZVP, em projeção isométrica. Os principais	

parâmetros estruturais, incluindo os comprimentos de ligação e as distâncias internucleares, estão indicados na figura. Os valores experimentais correspondentes são apresentados entre parênteses <sup>(82)</sup> . Os átomos de carbono são representados na cor cinza, enquanto os átomos de hidrogênio aparecem em branco.....	45
Figura 16. Representação da geometria do cluster de pireno solvatado em seis moléculas de água. Na figura em cinza estão representados os átomos de carbono, em branco os átomos de hidrogênio e em vermelho os átomos de oxigênio. Os principais parâmetros estruturais, incluindo os comprimentos de ligação e a distância intercíclica (C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub> ), estão indicados na figura. Os valores experimentais correspondentes são apresentados entre parênteses <sup>(82)</sup> .....	46
Figura 17. Diagrama de Jablonski simplificado representando as energias de excitação do estado fundamental para os estados excitados S1 e S2 e os orbitais envolvidos.....	48
Figura 18. Espectro experimental de absorção do pireno (2 µmol/L) em água. Adaptado de GALISINOVA, J. (2013, p. 162) <sup>(87)</sup> .....	49
Figura 19. Espectro experimental de emissão do pireno (2 µmol/L) em água. Em parênteses tem-se as transições vibrônicas associadas a fluorescência do pireno monômero. Adaptado de GALISINOVA, J. (2013, p. 162) <sup>(87)</sup> .....	50
Figura 20. Espectro de fluorescência do pireno em hexadecano e metanol mostrando a mudança de intensidade da banda I <sub>1</sub> na estrutura fina do espectro pela mudança de solvente. Adaptado de DONG, D. (1982, pág. 16) <sup>(96)</sup> .....	51
Figura 21. Geometrias otimizadas dos modos de empacotamento A, B e C. Na figura em cinza estão representados os átomos de carbono, em branco os átomos de hidrogênio. As distâncias de ligação e a distância intercíclica (C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub> ), estão indicados na figura. Os valores experimentais correspondentes são apresentados entre parênteses <sup>(82)</sup> .....	54
Figura 22. Ângulos entre os planos (θ) e distância entre centro de massas das agregações (d1), distancia interatomica (d2) do dímero A e B, se considerada a teoria de McRae, os ângulos equivalentes aos dímeros A e B são θ' = 180°-θ = 66,55° e θ' = 67,01°, respectivamente.....	55
Figura 23. Representação do modelo 2, cluster do agregado de pireno com 12 moléculas explícitas e solvatação implícita de água em CPCM. Ângulos entre os planos (θ) em graus e distância entre centro de massas das agregações (d1), distancia interatomica (d2) do dímero A em angstroms.....	56
Figura 24. Representação das geometrias otimizadas do estado fundamental do cluster de dímero com 12 moléculas explícitas de água e etanol, A e B, respectivamente.....	58
Figura 25. Representação gráfica da geometria final do PyQ modelo 2, apresentando agregação intramolecular entre os grupos pireno e quinolina, e as ligações de hidrogênio	

soluto-solvente. Os parâmetros de distância interatômica são apresentados na figura. Valores em parênteses são distâncias de ligações de hidrogênio entre moléculas explícitas de H<sub>2</sub>O e os átomos O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>1</sub>. ..... 62

Figura 26. Representação gráfica da distribuição de agregações do tipo H, tipo J e não agregados das 500 configurações analisadas. Fonte: próprio autor..... 63

Figura 27. Espectro de emissão do PyQ (10 µM) em diferentes solventes. Adaptado do artigo referencial de PANDA, S. (2023,pág. 4)<sup>(32)</sup>..... 66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estados eletrônicos e orbitais envolvidos nas excitações do estado fundamental para os estados excitados S1 e S2. ....	47
Tabela 2. Valores de absorção e emissão máxima para o pireno monômero em água e etanol nos modelos 1 e 2. ....	52
Tabela 3. Variações da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a dimerização do Pireno utilizando os modelos de agregado A, B e C. ....	53
Tabela 4. Variação de energia livre de dimerização do dímero A utilizando diferentes funcionais (Valores em kcal/mol). ....	55
Tabela 5. Valores para a variação da energia livre de Gibbs para o cluster do dímero com 12 águas explícitas. ....	57
Tabela 6. Estados eletrônicos e orbitais envolvidos nas excitações do estado fundamental para os estados excitados S1 e S2 para o dímero. ....	59
Tabela 7. Valores de absorção e emissão máxima para o pireno dímero em água e etanol nos modelos 1 e 2 apresentados na Figura 7. ....	60
Tabela 8. Frequência do tipo de agregação das simulações da sonda PyQ em água e etanol. ....	63
Tabela 9. Estados eletrônicos e orbitais envolvidos nas excitações do estado fundamental para os estados excitados S1 e S2 para o PyQ. ....	65
Tabela 10. Valores de absorção e emissão máxima para a sonda PyQ em água e etanol nos modelos 1 e 2 apresentados na Figura 10. ....	65
Tabela 11. Momento dipolo total dos estados S0 e S1 para todas as espécies. ....	67
Tabela 12. Constantes de fluorescência para todas espécies nos modelos 1 e 2 em vácuo, água e etanol. ....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS

ACQ	–	<i>Aggregation-Caused Quenching</i> – Quenching por Agregação
AIE	–	<i>Aggregation-Induced Emission</i> – Emissão Induzida por Agregação
ANP	–	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CPCM	–	<i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i> – Modelo Contínuo de Tipo Condutor Polarizável
DFT	–	<i>Density Functional Theory</i> – Teoria do Funcional de Densidade
DM	–	Dinâmica Molecular
FC	–	Franck-Condon
HPS	–	1,1,2,3,4,5-hexafenilsilol
ICT	–	<i>Intramolecular Charge Transfer</i>
ISC	–	<i>Intersystem Crossing</i> – Cruzamento entre Sistemas
LED	–	<i>Light-Emitting Diode</i> – Diodo Emissor de Luz
MMFF	–	<i>Merck Molecular Force Field</i> – Campo de Força Molecular de Merck
PAH	–	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
PET	–	<i>Photoinduced Electron Transfer</i> – Transferência de elétron fotoinduzida
RIM	–	<i>Restricted Intramolecular Motion</i> – Restrição do Movimento Intramolecular
RIR	–	<i>Restriction of Intramolecular Rotation</i> – Restrição de Rotação Intramolecular
RIV	–	<i>Restriction of Intramolecular Vibration</i> – Restrição de Vibração Intramolecular
TDDFT	–	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> – Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
TPE	–	Tetrafeniletileno
THF	–	Tetraidrofurano

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
1.1	Tema	15
1.2	Problema	16
1.3	Objetivos	19
1.3.1	<i>Objetivo geral</i>	19
1.3.2	<i>Objetivos específicos</i>	19
1.4	Justificativa	19
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>20</b>
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	20
2.2	Teorias em Cálculos de Estrutura Eletrônica	23
2.2.1	<i>Regra de Ouro de Fermi</i>	23
2.2.2	<i>Teoria de Marcus</i>	23
2.2.3	<i>Coefficientes de Einstein</i>	25
2.3	Mecânica Molecular: Simulação de Sistemas Moleculares	26
2.4	Emissão Induzida por Agregação	28
2.5	Ativação de moléculas ACQ para AIE	31
2.6	Teoria de Agregação H e J	33
2.7	Referencial Teórico	34
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA TEÓRICA</b>	<b>36</b>
3.1	Otimização das geometrias dos estados fundamentais	36
3.2	Otimização dos estados eletrônicos excitados	37
3.3	Dimerização do pireno	38
3.4	Dinâmica Molecular do sensor PyQ	40
3.4.1	<i>Análise conformacional e interações moleculares</i>	42
3.5	Processos radiativos: excitação, emissão e constante de fluorescência (kf)	43
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>44</b>
4.1	Pireno Monômero	44
4.1.1	<i>Otimização do estado fundamental</i>	44
4.1.2	<i>Otimização e energia dos estados excitados</i>	47
4.2	Dimerização do Pireno	53
4.3	Cálculos com o Pireno Dímero	57
4.3.1	<i>Otimização do estado fundamental</i>	57
4.3.2	<i>Otimização e energias dos estados excitados</i>	58
4.4	Sonda fluorescente de derivado de pireno PyQ	61
4.4.1	<i>Otimização do estado fundamental</i>	61
4.4.2	<i>Dinâmica Molecular da sonda PyQ</i>	62
4.4.3	<i>Otimização e energias dos estados excitados</i>	64
4.5	Constante de fluorescência	68
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>72</b>
	<b>APÊNDICE A – COORDENADAS CARTESIANAS</b>	<b>80</b>

# 1 INTRODUÇÃO

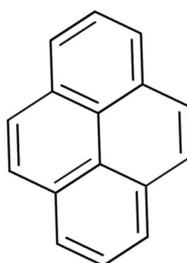
## 1.1 Tema

Os materiais luminescentes têm colaborado significativamente para o desenvolvimento tecnológico e para a inovação. Como exemplo, podemos citar, o prêmio Nobel em Química de 2008, concedido a Osamu Shimomura “pela descoberta e desenvolvimento da proteína verde fluorescente (GFP)”<sup>(1)</sup>. Mais recentemente, nanopartículas semicondutoras conhecidas como quantum dots têm sido amplamente pesquisadas devido a sua fluorescência ajustável e alta estabilidade, o que abre caminho para diversas aplicações, sendo reconhecidas em publicações de destaque<sup>(2,3)</sup>. Esses materiais encontram aplicação em bioimagem, por meio de marcadores fluorescentes<sup>(4)</sup>; LEDs<sup>(5)</sup>; em segurança, para marcação de cédulas e passaportes<sup>(6)</sup>; e em sensoriamento, incluindo detecção de contaminantes como pesticidas<sup>(7)</sup>, íons metálicos<sup>(8)</sup>, gases<sup>(9)</sup> e monitoramento de pH<sup>(10)</sup>.

Os sensores fluorescentes surgiram em 1867, quando Goppelsröder relatou o primeiro exemplo do tipo ao formar um composto quelato altamente fluorescente entre morina, uma molécula aromática flavonóide encontrada em plantas como a amoreira, por exemplo, e íons  $Al^{3+}$ , permitindo a determinação sensível de alumínio em solução<sup>(11)</sup>. Desde então, o princípio foi estendido a inúmeros outros analitos: além de diferentes íons metálicos, empregam-se sondas fluorescentes para detectar espécies neutras, pequenas moléculas e até macromoléculas biológicas como DNA e proteínas, graças a mecanismos de “turn-on” e “turn-off” adaptados a cada receptor<sup>(12,13)</sup>, um tipo de mecanismo em que a emissão é modificada na presença de um analito e desativada na ausência. Existem vários mecanismos fotofísicos que descrevem esses sensores, entre os mais descritos na literatura estão: a transferência de carga intramolecular (sigla do inglês, ICT)<sup>(14,15)</sup>, transferência de elétron fotoinduzida (PET, do inglês *Photoinduced Electron Transfer*)<sup>(16)</sup>, *quenching* causado por agregação (ACQ) e a emissão induzida por agregação (AIE)<sup>(17)</sup>.

Em geral, moléculas como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) apresentam efeito de “quenching” induzido por agregação (ACQ) e, por isso, são

chamadas de *ACQgens* (geradores de ACQ) — isto é, exibem um “turn-off” de fluorescência quando agregadas ou no estado sólido<sup>(18)</sup>. Por outro lado, o fenômeno de AIE ocorre em moléculas aromáticas que são pouco ou nada emissivas na forma monomérica, mas que, ao mudar condições como solvente, temperatura ou concentração, formam excímeros (dímeros excitados) e passam a ser fortemente emissivas<sup>(19)</sup>. O pireno é um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) com propriedades fotofísicas notáveis, como um tempo de vida de fluorescência elevado ( $\tau = 354$  ns) e um alto rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_f = 0,64$ )<sup>(20)</sup>. Originalmente classificado como uma molécula *ACQgen*, o pireno pode, entretanto, ser transformado em um emissor *AIE-gen* (geradores de AIE) quando modificado estruturalmente<sup>(21)</sup>. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular do pireno.

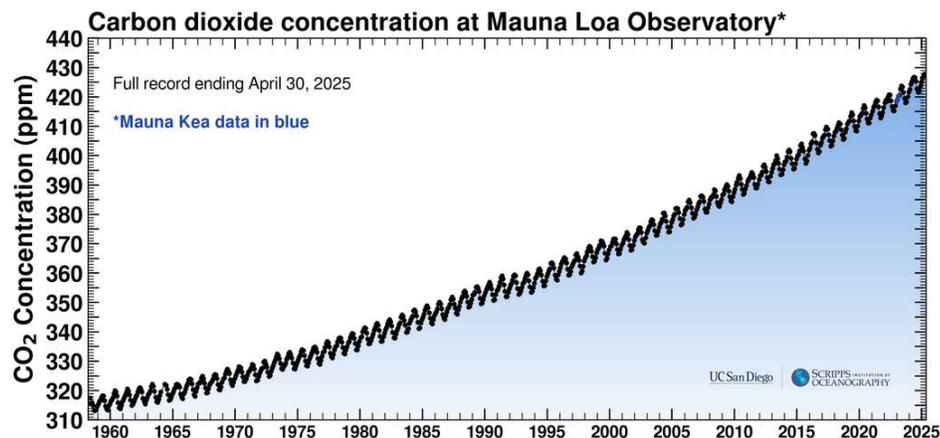


**Figura 1.** Estrutura química do pireno.

## 1.2 Problema

A necessidade de encontrar fontes de energia renováveis tornou-se mais evidente no século XXI devido ao aumento exponencial do consumo de combustíveis fósseis, como o petróleo, impulsionado pelo avanço tecnológico e pela globalização<sup>(22)</sup>. Esse crescimento no consumo energético intensificou as emissões de gases de efeito estufa, contribuindo significativamente para as mudanças climáticas e destacando a urgência de uma transição para fontes de energia mais sustentáveis<sup>(23)</sup>.

O petróleo, sendo uma fonte de energia proveniente de reservas limitadas, apresenta sérios problemas, como altas emissões de gases poluentes, incluindo dióxido de carbono e monóxido de carbono e exploração severa de reservas naturais. Uma constatação deste problema é a curva de Keeling<sup>(24)</sup> (Figura 2), um gráfico que analisa a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera desde 1958 até a atualidade. Com isso é possível observar que a utilização de combustíveis fósseis aumentou a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera de 280 ppm valor referido a revolução industrial para 430 ppm nos dias atuais. Diante desses desafios, os combustíveis provenientes de biomassa, biogás, óleos vegetais e álcoois primários surgem como alternativas renováveis para suprir a demanda por petróleo<sup>(25)</sup>.



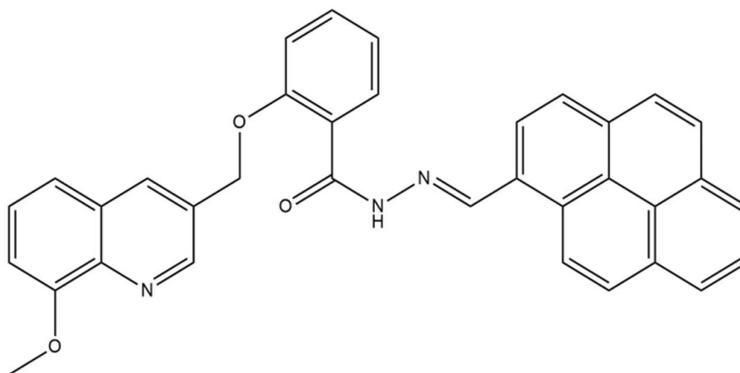
**Figura 2.** Curva de Keeling representando a concentração em ppm de CO<sub>2</sub> na atmosfera.

O etanol por ser uma fonte de combustível limpa e por favorecer estímulo para à economia agrícola e diminuir o consumo de gasolina, tem sido destaque com uma produção de 30 bilhões de litros gerados em 2022, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Biogás e Biocombustíveis (ANP), ficando atrás apenas dos Estados Unidos que produziram 60 bilhões de litros<sup>(25)</sup>.

Com a comercialização desses produtos, a ocorrência de casos de adulteração surgiu com o uso de metanol ou água como adulterantes de etanol, devido às propriedades físico-químicas próximas como volatilidade, miscibilidade e polaridade, por exemplo, não apresentando nenhuma evidência visível. Os efeitos negativos desses adulterantes no combustível são diversos, como a alteração da densidade, da

estabilidade, da condutividade elétrica, do pH e do ponto de inflamação<sup>(26)</sup>. Um dos problemas da utilização de etanol como combustível é a facilidade da adulteração com a adição de água acima do valor estabelecido pela ANP de 7,5% v/v, volume de água na solução da mistura água e etanol, devido à alta miscibilidade entre etanol e água. Uma das técnicas analíticas mais utilizadas para a determinação de água em etanol é o método Karl-Fischer<sup>(27)</sup> que é feito em laboratório e necessita de reagentes e equipamentos que dificultam a implementação da técnica em postos combustíveis para análise *in situ*. Dessa forma, alternativas como métodos espectroscópicos e sensores ópticos vêm sendo utilizados para detecção<sup>(28,29,30,31)</sup>.

Um estudo publicado em 2023<sup>(32)</sup> propõe um derivado de pireno denominado PyQ, com o nome IUPAC (E)-N'-((8,10-di-hidropiren-1-il)metileno)-2-((8-metoxiquinolin-3-il)metóxi)benzohidrazida, uma molécula resultante da conjugação entre pireno e quinolina a partir de uma ponte de benzohidrazida, que supostamente apresenta o fenômeno de AIE, como mecanismo para a detecção de água em diversos solventes. No entanto, a literatura apresenta diferentes formas de ativação da AIE em derivados de pireno, sendo a restrição de movimento intramolecular a mais reconhecida. Ademais, ainda existem poucos estudos teóricos, se comparados aos experimentais, voltados à compreensão aprofundada do fenômeno de AIE. Diante desse cenário, o presente trabalho propõe uma investigação computacional da molécula de pireno, de seu dímero e do sensor PyQ (Figura 3) do artigo base através de cálculos computacionais *ab initio* DFT, TDDFT e simulações de dinâmica molecular clássica.



**Figura 3.** Estrutura química da sonda PyQ. Fonte: próprio autor.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo geral

Analisar os processos fotofísicos e espectroscópicos envolvendo o pireno, seu dímero e o sensor derivado PyQ e avaliar o fenômeno associado à emissão da sonda PyQ na presença de água.

### 1.3.2 Objetivos específicos

- Otimizar as estruturas do estado fundamental do pireno, dímero e do sensor PyQ junto as frequências;
- Otimizar as estruturas dos estados eletrônicos excitados do pireno, dímero e sensor PyQ;
- Realizar dinâmica clássica para analisar a agregação para o pireno e o sensor;
- Calcular as energias associadas as transições eletrônicas de absorção e fluorescência de cada espécie;

## 1.4 Justificativa

O estudo teórico de sensores fluorescentes contribui significativamente para a comunidade acadêmica, ao buscar compreender fenômenos ainda pouco explorados ou com interpretações divergentes na literatura. Além disso, esse entendimento fundamenta o desenvolvimento de novas tecnologias, ampliando possibilidades para avanços futuros.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é uma metodologia amplamente empregada no estudo das propriedades eletrônicas de sistemas quânticos, como moléculas, sólidos e superfícies. Fundamentada na mecânica quântica, a DFT parte do princípio de que todas as propriedades do estado fundamental de um sistema podem ser descritas em termos da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , uma função que só depende das coordenadas espaciais ( $\mathbf{r}_N$ ) e o número de partículas ( $N$ ). Como pode ser visto na Equação 1:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \iint \cdots \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \cdots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (1)$$

Os fundamentos da DFT se baseiam nos teoremas de Hohenberg e Kohn<sup>(33)</sup>, publicado em 1964: O primeiro teorema propõe a existência de uma correspondência unívoca entre a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$ . Desta forma, os termos que descrevem a energia total do sistema podem ser descritos como funcionais únicos de  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (2)$$

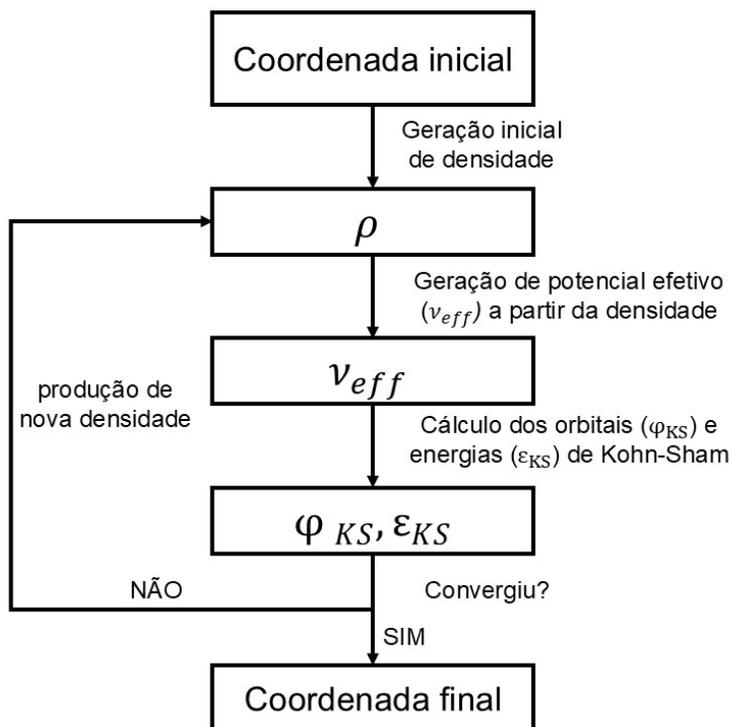
Em um modo geral,  $E[\rho]$  representa a energia total do sistema de muitos elétrons no estado fundamental,  $T[\rho]$  a energia cinética dos elétrons,  $E_{int}[\rho]$  a energia de interação entre os elétrons e  $\int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}$  a energia da interação dos elétrons com o potencial externo.

O princípio variacional é o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, o qual declara que o mínimo do funcional de energia obtido a partir de uma densidade exata do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  representa a energia do estado fundamental. Com isso, este teorema possibilita a aplicação do princípio variacional na determinação da densidade do estado fundamental. Há diversas alternativas para a densidade

eletrônica, contudo, o problema é solucionado através da minimização. O funcional que levar à menor energia do sistema será, portanto, a densidade do estado fundamental.

Na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), aplica-se o formalismo de Kohn-Sham<sup>(34)</sup>, que representou uma revolução na área de estrutura eletrônica por tornar a DFT aplicável a sistemas reais. Isso se deve ao fato de que encontrar a forma exata do funcional da energia é extremamente desafiador. Kohn e Sham propuseram um sistema-modelo no qual um sistema de elétrons interagentes é tratado como um sistema fictício de elétrons não interagentes que reproduz a mesma densidade eletrônica do sistema real. As interações entre elétrons são então incorporadas a um funcional de troca e correlação, o qual fornece uma solução aproximada para o problema de muitos corpos dentro do formalismo da DFT. Esse funcional pode ser tratado por diversas metodologias aproximadas. A densidade eletrônica é obtida por meio de um procedimento de campo autoconsistente (SCF – *Self-Consistent Field*), no qual, se o funcional de troca e correlação for conhecido, é possível determinar a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental com boa precisão.

O método SCF é uma técnica iterativa que se inicia com uma densidade eletrônica inicial estimada (ou "chute inicial"), a partir da qual se calcula o potencial efetivo correspondente. Esse potencial é então utilizado para gerar uma nova densidade eletrônica. O processo é repetido até que se atinja a autoconsistência, isto é, quando a densidade de Kohn-Sham se torna compatível com o potencial efetivo derivado da densidade real. Esse procedimento é ilustrado na Figura 4.



**Figura 4.** Fluxograma do ciclo do campo autoconsistente de Kohn-Sham (KS-SCF).

Fonte: próprio autor.

Para o cálculo de estados excitados, é amplamente utilizada a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT, do inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*). A TDDFT consiste em uma generalização dos teoremas fundamentais da DFT para sistemas dependentes do tempo. Essa extensão é baseada no teorema de Runge-Gross<sup>(35)</sup>, o qual estabelece que, para um sistema de  $N$  elétrons partindo de um estado inicial fixo, existe uma correspondência unívoca entre o potencial externo dependente do tempo e a densidade eletrônica também dependente do tempo. Em outras palavras, a dinâmica eletrônica completa de um sistema pode, em princípio, ser descrita inteiramente por sua densidade eletrônica em função do tempo.

## 2.2 Teorias em Cálculos de Estrutura Eletrônica

### 2.2.1 Regra de Ouro de Fermi

A Regra de Ouro de Fermi<sup>(36)</sup> é um princípio fundamental da mecânica quântica, baseado na teoria da perturbação de primeira ordem, que descreve a taxa de transição entre um estado inicial e um estado final de um sistema quântico. Essa regra é amplamente aplicada em diversos contextos da física e da química, como em processos de decaimento, absorção e emissão de fótons, e reações fotoquímicas. A expressão matemática que define a taxa de transição entre os estados é dada por:

$$k_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (3)$$

A equação 3 proporciona a constante de velocidade de um processo de taxa de transição ( $k_{i \rightarrow f}$ ) a partir da probabilidade de transição  $|\langle f | H' | i \rangle|^2$  mediada pelo operador hamiltoniano de perturbação  $H'$  entre os estados  $i$  e  $f$ , junto a densidade do estado final  $\rho(E_f)$ , multiplicado a constante  $\frac{2\pi}{\hbar}$ , em que  $\hbar$  é a constante de Planck com o valor de  $\hbar = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ . A regra de Fermi pode ser introduzida para o cálculo das taxas de transição de absorção e emissão pela teoria de Marcus.

### 2.2.2 Teoria de Marcus

A teoria de Marcus<sup>(37)</sup> é uma abordagem teórica sobre a taxa de transferência de elétrons em uma reação química. Essa teoria trata do problema em um modelo em que existem dois estados eletrônicos, o estado doador e o estado aceptor que apresentam a posição de um elétron efetivo, sendo o estado doador o estado antes da transferência de elétron, e o estado aceptor aquele correspondente após a transferência. Esse modelo utiliza da reorganização do solvente e dos reagentes para que ocorra o movimento dos elétrons e o efeito de transferência. Marcus desenvolveu o modelo quântico utilizando a Regra de Ouro de Fermi para a determinação da

velocidade de transferência de elétrons junto ao fator de Franck-Condon, um conceito fundamental que quantifica quão favorecida é uma transição eletrônica acompanhada de mudança vibracional. Dessa forma, Marcus obteve uma forma aproximada da densidade  $\rho(E_f)$  de estados roto-vibracionais do estado eletrônico final.

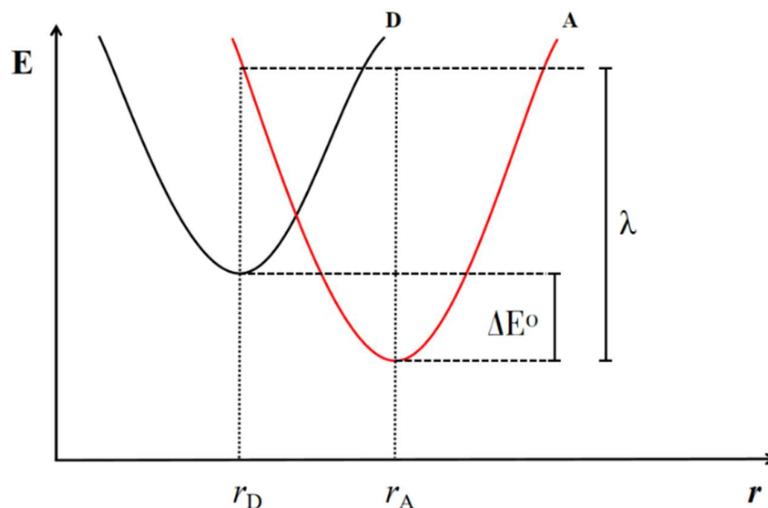
A taxa depende do tunelamento eletrônico e da tendência de overlap entre os estados vibracionais  $n$  no estado eletrônico acceptor (A) e  $n$  no estado eletrônico doador (D). O fator de Franck-Condon (FC) diz que a intensidade de uma transição será proporcional ao quadrado do *overlap* das funções de onda vibracionais relacionadas aos estados envolvidos na transição (A e D), como pode ser visto na equação 4.

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}^{ef}|^2 (FC) \quad (4)$$

Sendo o fator de Franck-Condon descrito pela equação 5,

$$FC = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda RT}} e^{-\frac{(\Delta E^0 + \lambda)^2}{4\pi RT}} \quad (5)$$

A contribuição eletrônica da transição está associada a  $\frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}^{ef}|^2$  e o fator  $FC$  parte da contribuição da energia vibracional de perda ou ganho de energia,  $\Delta E^0$  diferença de energia adiabática dos estados,  $\lambda$  energia de reorganização e  $H_{DA}^{ef}$ , o hamiltoniano efetivo que acopla os estados acceptor e doador. A representação gráfica deste processo de transferência eletrônica é mostrada na Figura 5.



**Figura 5.** Diagrama de energia da Teoria de Marcus representando o processo de transferência de carga. As curvas parabólicas correspondem às superfícies de energia potencial dos estados inicial (doador D) e final (aceptor A) em função da coordenada de reação  $r$  e energia relativa ( $E$ ), as geometrias de equilíbrio  $r_D$  e  $r_A$ , a variação de energia adiabática  $\Delta E^0$ , e a energia de reorganização  $\lambda$ . Fonte: próprio autor.

### 2.2.3 Coeficientes de Einstein

O uso dos coeficientes de Einstein<sup>(38)</sup> para calcular as taxas de transições de absorção e emissão é um procedimento matemático comumente utilizado. Os coeficientes de Einstein conectam a mecânica quântica e a termodinâmica, permitindo o cálculo dessas taxas em sistemas atômicos e moleculares. Um átomo ou molécula no estado fundamental pode absorver um fóton e ser promovido a um estado excitado, o coeficiente  $B_{if}$  é associado a essa probabilidade de absorção estimulada do fóton. Einstein previa que essa taxa no estado excitado é induzida a retornar ao estado fundamental e ainda proporcional a absorção, chamada então de emissão induzida  $B_{fi}$ . Entretanto, essas duas transições por serem iguais ( $B_{if} = B_{fi}$ ) entram em conflito com a distribuição de Boltzmann que possui um decaimento exponencial, dessa forma, foi proposto por Einstein uma contribuição adicional de um processo de emissão espontânea independente chamado de coeficiente  $A_{fi}$ , que relaciona os dois coeficientes  $A_{fi}$  e  $B_{if}$ , representado pela equação 6.

$$k_f = A_{fi} = \frac{(E_f - E_i)^3}{\pi^2 \hbar^2 c^3} B_{fi} \quad (6)$$

Essa equação mostra que a emissão espontânea é relacionada ao cubo da diferença de energia entre os estados inicial  $E_f$  e final  $E_i$ , a probabilidade de absorção  $B_{fi}$  sobre a constante de Planck  $\hbar$  e a velocidade da luz  $c$ . Com isso, a partir do coeficiente  $A$  visto na equação 6 é possível calcular com uma boa aproximação as constantes de fluorescência e absorção experimentais a partir da constante de fluorescência  $k_f$ .

### 2.3 Mecânica Molecular: Simulação de Sistemas Moleculares

A Mecânica Molecular (MM) é uma abordagem que, ao contrário da mecânica quântica, desconsidera explicitamente o comportamento eletrônico, focando apenas nas posições dos núcleos atômicos para estimar a energia total do sistema. Esse tipo de abordagem é comumente denominado Método de Campo de Força. Ela é especialmente adequada para o estudo de sistemas compostos por grande número de átomos, oferecendo uma alternativa eficiente em termos de custo computacional. Em determinadas situações, os resultados obtidos por MM podem apresentar níveis de precisão comparáveis aos de métodos quânticos, porém com significativa redução no tempo de cálculo.

A MM fundamenta-se na aproximação de Born-Oppenheimer<sup>(39)</sup>, a qual permite tratar separadamente os movimentos nucleares e eletrônicos, possibilitando o cálculo da energia do sistema como função exclusiva das coordenadas nucleares. Essa técnica considera modelos empíricos de interação, onde os parâmetros utilizados descrevem fenômenos como o alongamento de ligações, deformações angulares, torções, além de forças eletrostáticas e interações de curto alcance, como as forças de van der Waals.

Os modelos de campo de força mais utilizados adotam, geralmente, quatro componentes principais para representar as interações intra e intermoleculares do

sistema. A equação 7 expressa o campo de força como uma função do potencial total do sistema  $V(r)$ .

$$V(r) = \sum V_l + \sum V_\theta + \sum V_\phi + \sum V_{vdw} + \sum V_{elet} \quad (7)$$

Na equação 7,  $V_l = k_l(l - l_0)^2$ , representa a energia de estiramento de ligação ( $l$ ) em relação ao valor de equilíbrio ( $l_0$ ),  $V_\theta = k_\theta(\theta - \theta_0)^2$ , é a energia de deformação do ângulo de ligação ( $\theta$ ) em relação ao valor de equilíbrio ( $\theta_0$ );  $k_l$  e  $k_\theta$  são as constantes de força para restituição aos valores de equilíbrio. Dessa forma, a aproximação harmônica corresponde apenas a pequenas distorções aos valores ideais ( $l_0$  e  $\theta_0$ ).  $V_\phi$  é a energia devido a torção em torno de uma ligação, sendo então,  $V_\phi = \frac{V_n}{2}(1 + \cos(n\omega - \gamma))$ .  $V_n$  representa a barreira energética para a torção,  $n$  é o número de máximos (ou mínimos) de energia em uma torção completa,  $\phi$  é o ângulo diedro e  $\gamma$  é o ângulo de fase (possibilidade de ponto de mínimo ou máximo  $\phi = 0$ ). Para as interações entre pares de átomos não ligados covalentemente a descrição é realizada pelos potenciais eletrostático  $V_{elet}$  e de van der Waals  $V_{vdw} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$ ,  $\epsilon_{ij}$  representa a profundidade do potencial entre barreira atrativa e repulsiva,  $\sigma_{ij}$  é a distância finita na qual o potencial entre partícula é zero. Ambos parâmetros podem ser ajustados experimentalmente ou por cálculos teóricos. Já para  $V_{elet} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}}$ ,  $q_i$  e  $q_j$  representam as cargas pontuais de cada átomo,  $r_{ij}$  a distância entre as cargas,  $\epsilon_0$  a permissividade de espaço livre e  $\epsilon_r$  a constante dielétrica do meio<sup>(40)</sup>.

Os campos de força disponíveis na literatura foram desenvolvidos de maneira independente, cada um com seus próprios conjuntos de parâmetros ajustados. Alguns desses modelos são mais abrangentes e incorporam termos adicionais com o objetivo de representar efeitos específicos com maior precisão, como o acoplamento entre comprimentos de ligação e ângulos, ou ainda de interações como as ligações de hidrogênio.

Conforme mencionado anteriormente, a confiabilidade dos resultados obtidos em uma simulação está diretamente relacionada à parametrização adequada do campo de força utilizado, o qual deve ser compatível com as características do sistema em estudo. A escolha do campo de força mais apropriado depende, portanto, das propriedades específicas e do tipo de sistema molecular analisado. De modo geral, sistemas químicos e biológicos têm sido satisfatoriamente descritos pelos campos de força mais amplamente utilizados na literatura, como CHARMM<sup>(41)</sup>, GROMOS<sup>(42)</sup>, AMBER<sup>(43)</sup> e OPLS<sup>(44)</sup>.

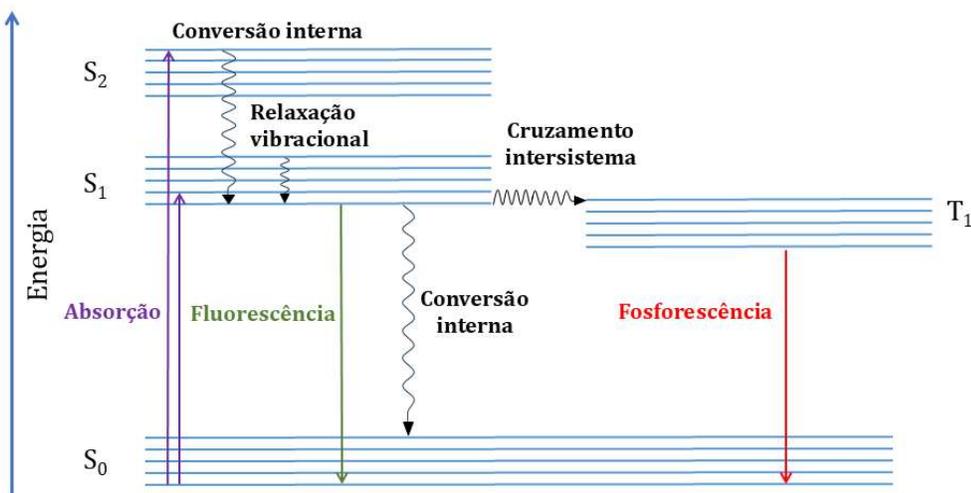
Para o caso de uma simulação de dinâmica molecular, a posição e a velocidade dos átomos são determinadas integrando-se a segunda lei de Newton  $F_r = m \cdot a$ , ao longo do tempo. As interações entre os átomos são avaliadas em intervalos temporais discretos ( $\Delta t$ ), e com base nas forças resultantes ( $F_r$ ), as acelerações são calculadas ( $a$ ), permitindo prever a trajetória e a evolução do sistema ao longo do tempo. Esse processo torna possível estudar comportamentos dinâmicos mais complexos, como mudanças conformacionais em macromoléculas, difusão de moléculas em solventes ou até mesmo reações químicas.

## 2.4 Emissão Induzida por Agregação

Quando uma molécula, inicialmente no estado fundamental ( $S_0$ ), absorve energia na região do visível e ultravioleta, ela é promovida para a um estado eletrônico excitado  $S_n$ . De acordo com a Regra de Kasha<sup>(45)</sup> através de relaxação vibracional entre estados excitados ou conversão interna que ocorre nos estados vibracionais de cada estado eletrônico, estados eletrônicos excitados ( $S_n \geq 2$ ) tendem a decair para o estado excitado singleto de menor energia  $S_1$  devido à estabilidade energética e populacional. Com isso, existem quatro formas de relaxação dos elétrons em seu caminho de volta ao estado fundamental.

De acordo com o diagrama de Jablonski<sup>(46)</sup> (Figura 6) esse decaimento pode ser radiativo e gerar fluorescência, decaimento não-radiativo gerando calor, ou também pode ocorrer cruzamento entre sistemas (ISC, do inglês *Intersystem Crossing*) quando a diferença de energia entre o primeiro estado excitado singleto  $S_1$

e o primeiro estado excitado tripleto  $T_1$  seja suficientemente pequena e o acoplamento spin-órbita envolvendo estes dois estados seja considerável. A partir do  $T_1$  podemos ter um retorno para o estado fundamental  $S_0$  através de um decaimento radiativo de fosforescência ou não radiativo, conversão interna ou transferência de energia para outras espécies no meio, processos de relaxação do sistema a partir de vibrações ou liberação de calor sem a emissão de fóton.



**Figura 6.** Diagrama de Jablonski representando os possíveis processos de transições radiativas e não-radiativa. Fonte: próprio autor.

Pode-se observar no diagrama de Jablonski que os processos radiativos e não-radiativos são competitivos. Moléculas fluorescentes costumam se organizar com interações intermoleculares para reduzirem as formas dissipativas de energia como calor e vibrações,

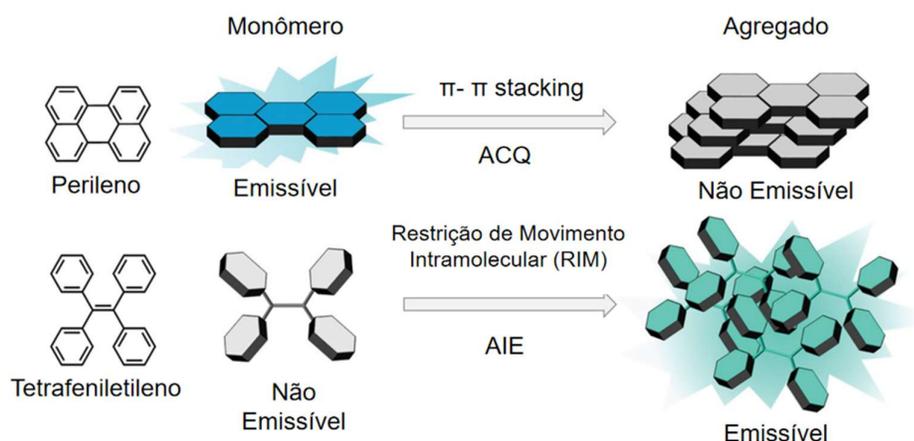
Interações  $\pi - \pi$  e  $\pi - \pi^*$  formam agregações no caso de excímeros (dímero excitado). Essas agregações modificam propriedades quando comparadas com a molécula isolada. A emissão por exemplo pode sofrer dois tipos de fenômenos, a desativação da fluorescência por ACQ<sup>(47)</sup> (do inglês, *Aggregation-Caused Quenching*) ou Emissão Induzida por Agregação (AIE, do inglês *Aggregation Induced Emission*). Moléculas que possuem ACQ em sua maioria são emissíveis em soluções diluídas, mas que tendem a se agregar com interações intra ou intermoleculares como o  $\pi$  *stacking* em concentrações elevadas diminuindo ou até desativando a fluorescência

devido ao aumento da energia dos estados eletrônicos excitados, o que favorece o decaimento por vias não radiativas.

Os mecanismos que ocasionam o ACQ são diversos, como a transferência de elétrons fotoinduzida (PET, do inglês *Photoinduced electron transfer*), a interação entre os elétrons deslocalizados dos orbitais  $\pi$  de anéis aromáticos chamado de  $\pi$  *stacking* e ligações de hidrogênio, por exemplo.

Por outro lado, a Emissão Induzida por Agregação é uma anomalia descoberta em 2001 por Tang et al.<sup>(17)</sup>, observada no 1-metil-1,2,3,4,5-pentafenilsilol, uma molécula composta de um núcleo de silício substituído por 5 grupos fenil. Os autores conheciam que em soluções diluídas havia emissão fraca, mas quando se agregava havia uma emissão de maior intensidade. Outro exemplo é o 1,1,2,3,4,5-hexafenilsilol (HPS) que é não emissível em soluções orgânicas como o THF, entretanto seu agregado em concentrações elevadas é emissível<sup>(21)</sup>. A explicação mais aceita na literatura para esse fenômeno se baseia nas restrições de movimentação intramolecular (RIM, do inglês *restricted intramolecular motion*) e além disso às conformações torcidas dessas moléculas que impossibilitam as interações  $\pi$  *stacking* que seriam responsáveis pela desativação.

Moléculas excitadas podem dissipar energia na forma de relaxação não-radiativa. Como visto anteriormente no diagrama de Jablonski, essa relaxação pode ser vibracional, rotacional, dissipação em calor, conversão interna e o cruzamento intersistemas, ocasionando a desativação do processo radiativo de fluorescência. RIM é dividido em dois modos de restrições, a restrição de rotação intramolecular (RIR, do inglês *restricted intramolecular rotation*) e a restrição de vibração intramolecular (RIV, do inglês *restricted intramolecular vibration*). Dessa forma, a saída para resultar em um melhor efeito de fluorescência é restringir a movimentação intramolecular (RIM) dessas moléculas. Uma representação desses dois fenômenos ACQ e AIE pode ser vista na Figura 7.



**Figura 7.** Representação gráfica do fenômeno de ACQ ocorrendo com agregados de perileno e AIE ocorrendo com o tetrafeniletileno (TPE) devido a restrição de rotação intramolecular. Adaptado de VOSKUHL, J (2022, pág. 2)<sup>(48)</sup>.

## 2.5 Ativação de moléculas ACQ para AIE

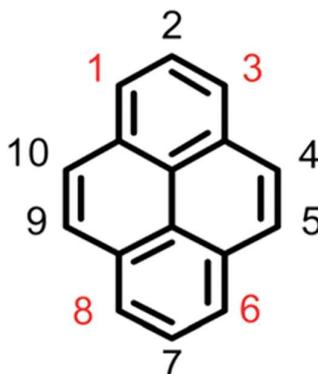
O fenômeno de emissão induzida por agregação (aggregation-induced emission, AIE) emergiu como uma estratégia poderosa para superar as limitações impostas pelo quenching causado por agregação (aggregation-caused quenching, ACQ), um comportamento clássico de muitas moléculas conjugadas planares, como fluoróforos derivados de pireno, antraceno e outros cromóforos aromáticos<sup>(18,49)</sup>.

Em moléculas que apresentam ACQ, a agregação leva à aproximação e ao empilhamento das unidades aromáticas por interações  $\pi$ - $\pi$ , o que favorece processos de dimerização excitônica e a abertura de canais de relaxação não radiativos, como transferência de energia intermolecular e dissipação vibracional. Como consequência, ocorre supressão da emissão no estado agregado, mesmo que as moléculas sejam emissoras isoladamente.

Por outro lado, moléculas AIEgen (geradores de AIE) são projetadas ou identificadas com arquiteturas estruturais que inibem tais interações indesejadas na fase agregada. O mecanismo mais aceito para explicar o comportamento AIE é, como visto anteriormente, a restrição de movimento intramolecular (RIM). No estado isolado,

a flexibilidade conformacional dessas moléculas facilita a dissipação da energia por relaxação não radiativa. Quando agregadas, as interações intermoleculares restringem esses movimentos, bloqueando modos de relaxação não radiativos e favorecendo a emissão radiativa<sup>(19,17)</sup>.

Outra estratégia consiste na funcionalização do núcleo de pireno nas posições 1,3,6,8 (Figura 8), permitindo a introdução de grupos volumosos ou eletronicamente ativos<sup>(50,51)</sup>. A inserção de substituintes nessas posições gera impedimento estérico, que diminui a possibilidade de interação face-a-face entre as unidades de pireno, reduzindo a ocorrência de ACQ. Além disso, a introdução de grupos doadores e aceptores de elétrons<sup>(52)</sup>.



**Figura 8.** Posições 1,3,6,8 favoráveis à substituição eletrofílica no pireno.

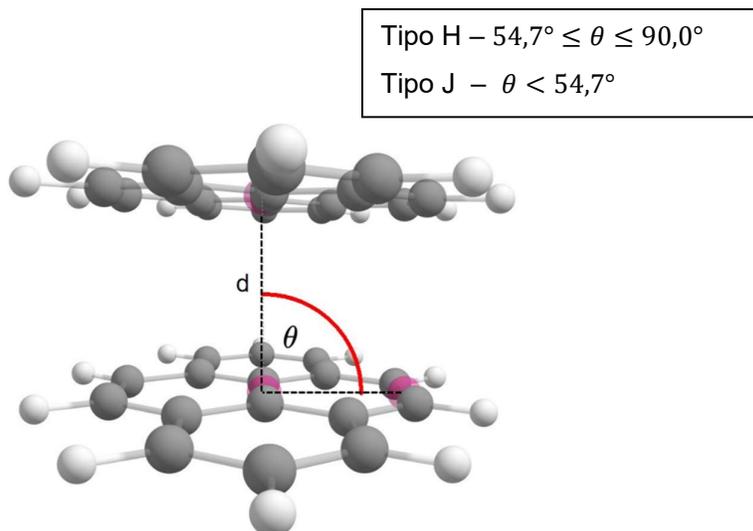
Adicionalmente, a formação de bases de Schiff a partir da condensação de aminas e aldeídos/cetonas em derivados de pireno oferece uma via sintética eficaz para incorporar funcionalidades que estabelecem ligações de hidrogênio intra- ou intermoleculares. Essas interações supramoleculares não apenas induzem organização espacial favorável, mas também contribuem para a rigidez estrutural, alinhando-se ao conceito de RIM. Estudos demonstram que tais sistemas de pireno funcionalizados com iminas (bases de Schiff) apresentam intensificação da emissão no estado agregado, resultado atribuído tanto à restrição conformacional quanto à estabilização adicional conferida pelas ligações de hidrogênio<sup>(53)</sup>.

Dessa forma, a combinação de estratégias como a funcionalização seletiva, a indução de rigidez intramolecular e a exploração de interações supramoleculares revela-se promissora no desenvolvimento de derivados de pireno com propriedades AIE, expandindo suas aplicações em sensores ópticos, dispositivos emissores e materiais para bioimagem.

## 2.6 Teoria de Agregação H e J

A agregação de moléculas cromofóricas desempenha um papel fundamental na modulação das propriedades ópticas e fotofísicas de sistemas supramoleculares. Dentre os tipos mais estudados de agregação estão os agregados do tipo H e do tipo J, definidos de acordo com o modo de empilhamento das unidades moleculares e seus efeitos sobre os espectros de absorção e emissão<sup>(54)</sup>. Agregados H ocorrem quando as moléculas se organizam de forma “*face-to-face*”, ou seja, com as superfícies aromáticas paralelas e superpostas. Essa geometria leva a uma interação excitônica que resulta em um deslocamento hipsocrômico, para menores comprimentos de onda, no espectro de absorção, e geralmente provoca supressão ou diminuição da emissão (*quenching*), devido ao favorecimento de canais de relaxamento não radiativos<sup>(55)</sup>.

Em contraste, agregados J correspondem a um arranjo “*head-to-tail*”, no qual as moléculas se empilham de forma deslizante ou deslocada. Essa configuração promove um deslocamento batocrômico no espectro de emissão. Esse fenômeno é atribuído à formação de um estado que diminui a energia do estado eletrônico excitado  $S_1$  o que facilita o processo radiativo, sendo, portanto, um mecanismo relacionado à emissão induzida por agregação (AIE)<sup>(54)</sup>. A definição dos modos de agregação para o caso do pireno pode ser vista na Figura 9.



**Figura 9.** Representação gráfica das variáveis de distância  $d$  e ângulo de agregação  $\theta$  para o pireno, em que se considera agregação quando a distância entre os anéis seja próxima de  $3,53 \text{ \AA}$ , e  $54,7^\circ \leq \theta \leq 90,0^\circ$  tem-se o tipo de agregação H e  $\theta < 54,7^\circ$  o tipo J.

Fonte: próprio autor.

A distinção entre agregados H e J pode ser inferida experimentalmente por meio da análise dos espectros de absorção e emissão, e teoricamente por simulações estruturais que indicam a geometria preferencial de empilhamento das moléculas como observado na Figura 9.

## 2.7 Referencial Teórico

Na literatura é bem conhecido e estudado a estrutura do pireno e sua fotofísica em diversos trabalhos sobre a absorção e emissão específicas do pireno que são até hoje usadas para detectar polaridade de solventes e íons metálicos<sup>(56,57)</sup>, entretanto ainda existem teorias para entender a ativação da emissão do excímero de pireno que aparece na faixa de 475 nm, entre elas existe a transferência de prótons intramoleculares no estado excitado (ESIPT, do inglês *excited-state intramolecular proton transfer*), a transferência de elétron fotoinduzida (PET, do inglês *photo-induced electron transfer*), e a RIM.

O presente trabalho adota como referencial o estudo experimental e teórico conduzido por Panda et al.<sup>(32)</sup>, no qual os autores desenvolveram uma nova sonda fluorescente baseada em pireno e quinolina, denominada PyQ. Essa sonda foi

submetida a testes em diversos solventes, revelando uma emissão característica em 509 nm exclusivamente em solução aquosa, atribuída à formação de excímeros de pireno. Contudo, a investigação teórica apresentada no estudo não aborda detalhadamente os mecanismos que promovem a agregação e subsequente emissão excimérica da PyQ em meio aquoso. Aspectos como interações intermoleculares específicas, efeitos do solvente e conformações moleculares que favorecem o empilhamento  $\pi$ - $\pi$  permanecem inexplorados, indicando a necessidade de análises teóricas mais aprofundadas para elucidar os fatores que influenciam a agregação e a emissão observada.

### 3 METODOLOGIA TEÓRICA

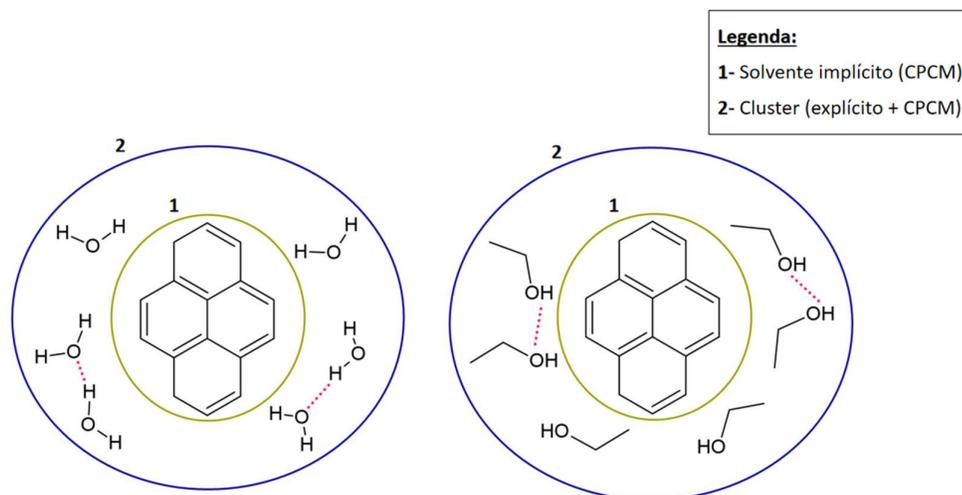
Dentro deste capítulo será abordado como foi realizado as análises e estudos teóricos para a elaboração deste trabalho. De forma geral, para os cálculos de Dinâmica Molecular foi utilizado o programa Amber 16<sup>(43)</sup> com o campo de força GAFF2<sup>(58)</sup> e TIP3P<sup>(59)</sup>, e para os cálculos de estrutura eletrônica foi utilizado o ORCA 5.0.4<sup>(60)</sup>, as geometrias otimizadas e energias foram obtidas a partir do funcional e nível de teoria B3LYP/def2-TZVP<sup>(61,62)</sup> com solvatação em água e etanol implícita e explícita pelo modelo CPCM (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*)<sup>(63)</sup> junto a correção de dispersão D4 de Grimme<sup>(64)</sup>. Este trabalho está organizado em três seções, nas quais são apresentados os estudos com uma molécula de pireno (monômero), duas moléculas de pireno (dímero) e o sensor PyQ. A mesma metodologia será empregada em todas as etapas, e eventuais exceções serão devidamente explicitadas.

#### 3.1 Otimização das geometrias dos estados fundamentais

Neste trabalho, foram utilizados dois modelos que foram aplicados para o estudo do problema, como exemplificado na Figura 10. No modelo 1 as otimizações de estrutura monômero e do dímeros do pireno bem como do sensor PyQ, foram realizadas em água e etanol com solvatação implícita CPCM<sup>(63)</sup>. E o para o modelo 2 foram utilizados os mesmos foram realizadas microsolvatações, com a adição de uma quantidade pequena de moléculas explícitas dos solventes, e todo o sistema é então imerso em um solvente contínuo CPCM para resgatar as interações de longo alcance soluto-solvente.

Para os cálculos de estrutura eletrônica do modelo 1 com solvatação implícita foi utilizado o nível de teoria B3LYP/def2-TZVP<sup>(61,65)</sup> e as estruturas iniciais foram obtidas a partir do programa gráfico Chemcraft 1.8<sup>(66)</sup> para o pireno monômero, para o dímero foi realizado um estudo de dimerização que será apresentado na próxima sessão, para o sensor PyQ empregou-se o programa Avogadro<sup>(67)</sup> para a pré-otimização geométrica, adotando o campo de força MMFF<sup>(68)</sup>, de modo a minimizar tensões e distorções iniciais. Já para os cálculos de otimização com o modelo 2, os

cálculos realizados foram com nível de teoria B3LYP/def2-SVP<sup>(61,69)</sup> com CPCM, sendo inseridas 6 moléculas de solvente em posições próximas à primeira camada de solvatação para o pireno monômero e o sensor PyQ e 12 moléculas para o dímero. A escolha das posições das moléculas explícitas do solvente foi feita a partir da função de distribuição radial  $g(r)$  que fornece informação sobre as camadas de solvatação em água e etanol, essa função está implementada em simulações de Monte-Carlo e Dinâmica Molecular. Uma representação gráfica desses modelos pode ser vista na Figura 10.



**Figura 10.** Representação gráfica dos modelos 1 e 2 propostos para se obter as geometrias finais do sistema, sendo o modelo 1 apenas com solvente implícito e o modelo 2 com moléculas explícitas de solvente junto à solvatação implícita. Fonte: próprio autor.

A partir dessas estruturas iniciais foi possível obter as geometrias finais otimizadas da superfície de energia potencial e suas frequências vibracionais, isto é, os modos normais e as energias de vibração. Todas as otimizações foram realizadas no programa de cálculo de estrutura eletrônica Orca 5.0.4<sup>(60)</sup>.

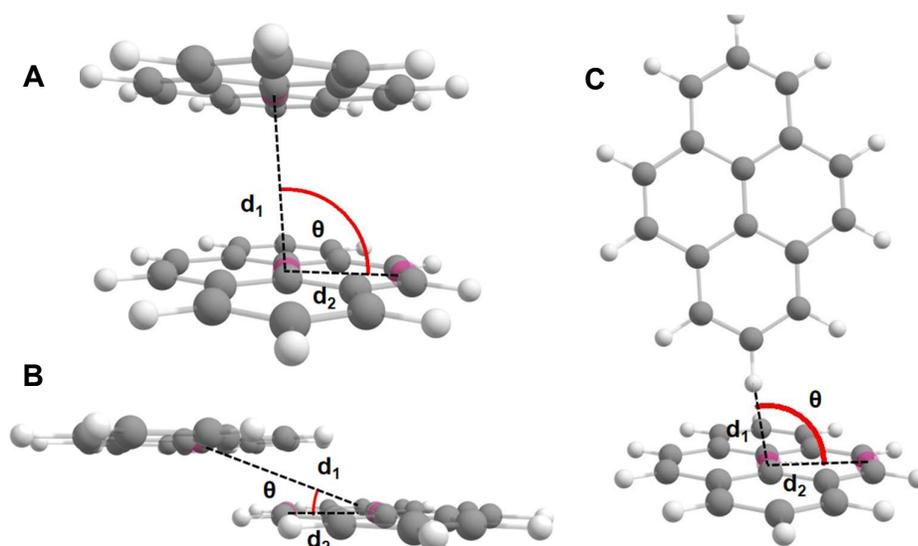
### 3.2 Otimização dos estados eletrônicos excitados

No caso da otimização do estado excitado ela se assemelha a otimização do estado fundamental com uma modificação em que o cálculo utilizado é o TD-DFT (do inglês, *Time Dependent Density Functional Theory*)<sup>(35)</sup>, dentro da aproximação da

teoria de resposta linear. Neste trabalho foram otimizados apenas os estados singletos do pireno monômero, pireno dímero e da sonda PyQ, visto que, o fenômeno de emissão induzida por agregação (AIE) ocorre majoritariamente através da dissipação de energia radiativa por fluorescência. Os cálculos de otimização e energia foram realizados no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP<sup>(61,65)</sup>, com exceção para o modelo 2, visto na Figura 10, o cluster do dímero com 12 moléculas explícitas e o sensor PyQ com 6 moléculas explícitas que foram obtidos por um nível inferior B3LYP/def2-SVP com uma base menor devido a problemas de convergência na otimização e custo computacional.

### 3.3 Dimerização do pireno

Inicialmente foram testados três tipos de empacotamento, sendo eles a)  $\pi$  stacking (*face-to-face*), b) sem  $\pi$  stacking (*side-to-side*) e c) interação  $\text{CH}\cdots\pi$  (perpendicular), como mostrado na Figura 11.



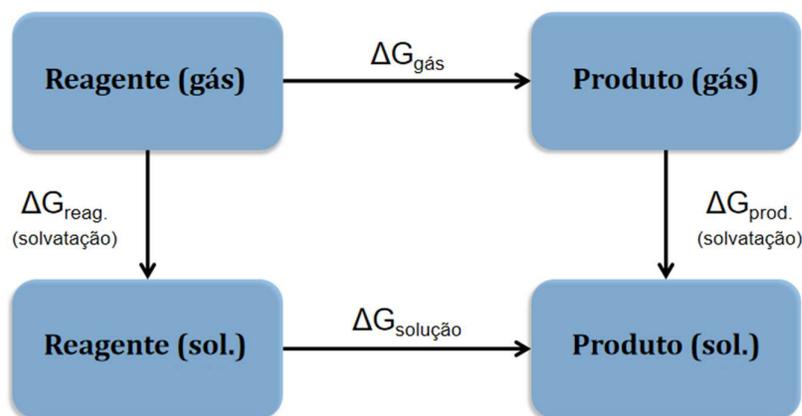
**Figura 11.** Representação das geometrias iniciais para o dímero A) face-to-face, B) side-to-side e C) perpendicular, na figura estão os parâmetros de distância entre os centros de massas  $d_1$ , distância intracíclica  $d_2$  e o ângulo entre planos representado por  $\theta$ .

Para isso, foi analisado se a agregação é termodinamicamente favorável através da análise da variação da energia livre de Gibbs associada a cada tipo de empacotamento, através da Equação 8.

$$\Delta G_{dimerização} = G_{dimer} - (2 * G_{pireno}) \quad (8)$$

Da mesma forma, foi feito o procedimento para as estruturas otimizadas em água a partir do solvente implícito CPCM, modelo 1, utilizando a mesma equação 8.

A energia livre de dimerização também foi avaliada utilizando o ciclo termodinâmico mostrado na Figura 12, onde a contribuição da energia livre de solvatação das espécies é levada em consideração. Neste contexto, é calculada a energia livre para o processo de dimerização em solução a partir da solvatação pelo modelo contínuo CPCM do reagente e produto (pireno isolado e o agregado).



**Figura 12.** Diagrama do ciclo termodinâmico. Fonte próprio autor.

$$\Delta G_{dimerização} = \Delta G_{solução} = \Delta G_{gás} + \Delta(\Delta G_{solvatação}) \quad (9)$$

Na equação 9, o  $\Delta G_{solução}$  é atribuído pela soma de  $\Delta G_{gás}$  e  $\Delta(\Delta G_{solvatação})$ , sendo  $\Delta G_{gás}$  referente a diferença de energia livre das geometrias otimizadas do reagente e produto em fase gasosa em DFT no nível B3LYP/def2-TZVP. O termo  $\Delta(\Delta G_{solvatação})$  é dado pela variação de energia livre de solvatação entre os produtos e reagentes (dímero e 2 unidades de pireno).

Para realizar esse ciclo termodinâmico usando a equação 9, foi feito um benchmark com os funcionais de densidade: GGA (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) híbrido B3LYP, híbrido meta-GGA MO6<sup>(70)</sup> e TPSSh<sup>(71)</sup>, e o GGA híbrido de longo alcance CAM-B3LYP<sup>(72)</sup> e wB97x-D3<sup>(73)</sup>. Esses cálculos foram realizados na geometria otimizada com o nível de teoria B3LYP/def2-TZVP. Além disso, foi realizado um teste com as funções de base def2-TZVP e def2-QZVPP. Assim, procede-se em encontrar a melhor representação a solvatação do processo de dimerização.

### 3.4 Dinâmica Molecular do sensor PyQ

Neste trabalho, utilizou-se a simulação de Dinâmica Molecular clássica (DM) para estudar o comportamento da molécula PyQ em água e etanol e suas conformações, e assim observar possíveis agregações e interações fracas que são difíceis de se notar em um cálculo de estrutura eletrônica. Outro motivo de uso dessa metodologia, foi pela necessidade da confirmação de uma provável agregação intramolecular que foi observada na otimização do sensor PyQ no nível B3LYP/def2-TZVP<sup>(61,65)</sup> com adição da aproximação de dispersão de Grimme D4<sup>(64)</sup>.

As simulações foram realizadas utilizando o programa Amber 16. Os parâmetros do campo de força para o soluto (PyQ) e para o etanol foram gerados com base nos campos de força GAFF2 (do inglês, *Generalized Amber Force Field 2*). Para as simulações com o solvente sendo água foi utilizado o modelo TIP3P (do inglês, *Transferable Intermolecular Potential with 3 Points*)<sup>(74)</sup>.

Antes de iniciar a simulação propriamente dita, o sistema foi previamente minimizado, empregando inicialmente o método do gradiente mais íngreme (do inglês, *steepest descent*)<sup>(75)</sup> e, em seguida, o método do gradiente conjugado (do inglês, *conjugate gradient*). Dessa forma, procedeu-se ao aquecimento gradual da configuração, elevando a temperatura de 0 K até 300 K em um ensemble canônico (NVT) controlado por termostato de Langevin<sup>(76)</sup>, ao longo de 600 ps.

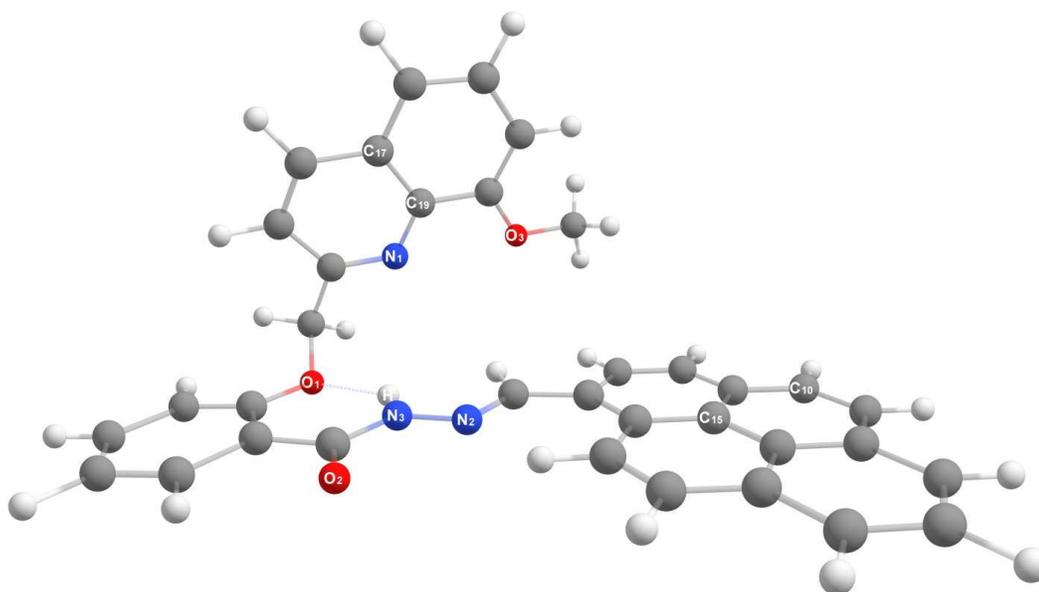
As simulações em meio aquoso, com densidade de  $0,9877 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , foram conduzidas em condições de contorno periódicas, utilizando-se uma caixa octaédrica

com um buffer de 11,29 Å de dimensão ao redor do soluto. De modo análogo, as simulações em etanol, cuja densidade do solvente foi fixada em  $0,7336 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , também ocorreram em uma caixa octaédrica com 16,0 Å de lado, devido a maior massa molecular do etanol.

A fase de equilíbrio estendeu-se por 5 ns, seguida de 5 ns de produção no ensemble NPT. A temperatura foi mantida em 300 K por meio de um termostato de Langevin, com frequência de colisão de  $1,0 \text{ ps}^{-1}$ , enquanto a pressão foi regulada em 1 bar através do barostato de Berendsen<sup>(77)</sup>, com constante de acoplamento de 2 ps.

As equações de movimento de Newton foram integradas pelo esquema Verlet leapfrog<sup>(78)</sup>, usando um passo de tempo de 0,002 ps. Para preservar como fixas, as ligações envolvendo átomos de hidrogênio, aplicou-se o algoritmo SHAKE<sup>(79)</sup>, e o raio de corte de van der Waals foi fixado em 8 Å. As interações eletrostáticas de longo alcance foram tratadas pelo método particle-mesh Ewald (PME)<sup>(80)</sup>.

A Figura 13 oferece uma representação gráfica da geometria inicial do composto PyQ.

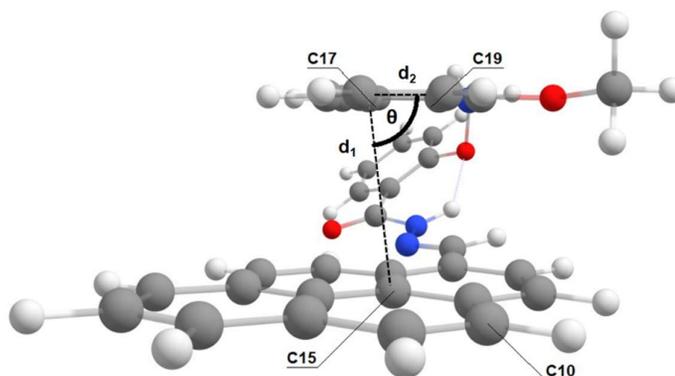


**Figura 13.** Estrutura geométrica inicial do PyQ utilizada para a dinâmica.

### 3.4.1 Análise conformacional e interações moleculares

A estrutura inicial da sonda para a simulação foi retirada de uma estrutura previamente otimizada sem dispersão de Grimme<sup>(64)</sup>, que foi chamada de conformação aberta, vista na Figura 13. O objetivo foi avaliar a possibilidade de formação de agregação intramolecular ao longo da simulação de dinâmica molecular. Para isso, foi estabelecido um critério estrutural específico com base na distância entre os átomos C15 e C17. Considerou-se que, quando a distância C15–C17 excede 10 Å, não há indícios de agregação intramolecular. Por outro lado, valores inferiores a esse limite são interpretados como indicativos positivos de aproximação entre os fragmentos, sugerindo a ocorrência de agregação intramolecular.

Além disso, as agregações encontradas foram classificadas como tipo H ou tipo J. Essa definição foi atribuída pela análise dos ângulos entre os átomos C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>-C<sub>19</sub> e o ângulo diedro formado pelos átomos C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>-C<sub>19</sub>. Com isto, as estruturas agregadas que estivessem com o ângulo entre 90 e 110° e com o ângulo diedro de 160 a 180° entre os planos a agregação foi do tipo H, exceções às condições foram adotadas agregação do tipo J. A Figura 14 apresenta uma representação gráfica para a análise realizada.



**Figura 14.** Representação gráfica frontal da molécula de PyQ e os parâmetros de agregação intramolecular, distância  $d_1$  (distância interatômica C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>), distância  $d_2$  (distância interatômica C<sub>17</sub>-C<sub>19</sub>), ângulo de agregação  $\theta$  (C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>-C<sub>19</sub>).

Para a análise das ligações de hidrogênio, foram observadas as interações entre os átomos O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub> e as moléculas de solvente (água e etanol) das simulações, visto na Figura 13.

### **3.5 Processos radiativos: excitação, emissão e constante de fluorescência ( $k_f$ )**

Neste trabalho foram realizados os cálculos de energia das três espécies, pireno isolado, pireno agregado (dímero) e sonda PyQ, para os modelos 1 e 2, solvente contínuo e cluster, em água e etanol, apresentados na Figura 10. Os cálculos no ponto (sem variação de geometria) foram obtidos a partir do método TD-DFT no nível B3LYP/def2-TZVP. O propósito destes cálculos foi comparar aos dados experimentais retirados da literatura<sup>(32)</sup> as energias de emissão e absorção entre os solventes e a presença do fenômeno AIE em água, o aumento da intensidade e deslocamento batocrômico da emissão de fluorescência.

Esses cálculos foram obtidos com base nas geometrias otimizadas do estado fundamental e estado excitado  $S_1$  de cada espécie. No total foram feitos 30 cálculos de otimização de geometria nos estados fundamentais e excitados, e 20 cálculos no ponto para os dados de energia. É importante mencionar que cada cálculo pode se estimar em uma duração de 1h à 168h (sete dias) a depender das configurações de processamento da máquina utilizada e a complexidade do sistema.

Além disso foram calculadas as constantes de fluorescência para cada modelo em água e etanol, a fim de se analisar a probabilidade de ocorrência da emissão radiativa. Essas constantes foram calculadas a partir da equação 6 associada aos coeficientes de Einstein e a variação de energia e o momento dipolo de transição dos estados excitado  $S_1$  e estado fundamental  $S_0$ .

## 4 RESULTADOS

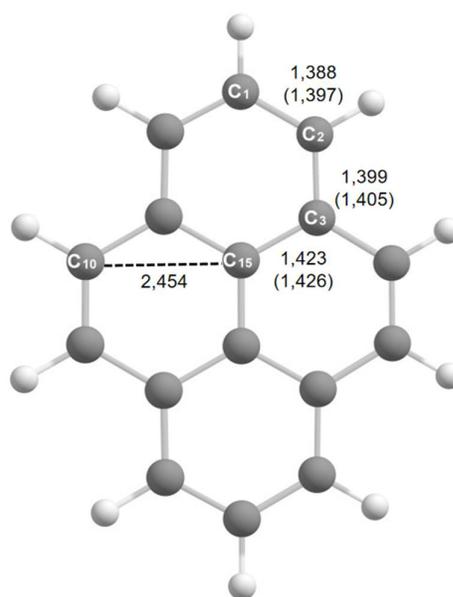
Neste capítulo, os resultados serão apresentados em três partes, sendo a primeira parte os resultados obtidos para o pireno isolado (monômero), pireno dímero e por fim para o sensor PyQ.

### 4.1 Pireno Monômero

O pireno é um hidrocarboneto aromático policíclico composto por quatro anéis benzênicos fundidos em uma estrutura planar, com a fórmula molecular  $C_{16}H_{10}$ . O pireno é muito conhecido por suas propriedades fotofísicas como o tempo de vida de fluorescência de 343 ns e o alto rendimento quântico ( $\Phi=0,64$ ) e sua sensibilidade ao meio. Devido as suas propriedades únicas de fluorescência citadas anteriormente, o pireno tem sido usado como sonda em diversos analitos como íons metálicos, ânions e até gases<sup>(81)</sup>.

#### 4.1.1 Otimização do estado fundamental

A otimização DFT do pireno isolado composta por apenas 26 átomos ( $C_{16}H_{10}$ ), foi realizada de forma eficiente tanto para o estado fundamental quanto para os estados excitados. Utilizou-se como ponto de partida uma geometria disponível na biblioteca do Chemcraft 1.8<sup>(66)</sup>. Em todos os casos, o processo convergiu em poucos ciclos iterativos SCF, empregando o nível de teoria B3LYP/def2-TZVP e o modelo de solvatação implícita CPCM, considerando água e etanol como solventes (conforme ilustrado no Modelo 1). A geometria final obtida encontra-se representada na Figura 15.



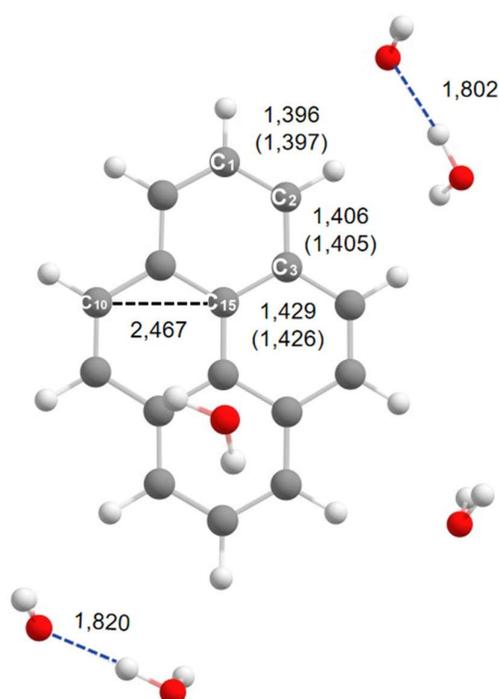
**Figura 15.** Representação da geometria otimizada do estado fundamental do pireno isolado, obtida no nível teórico B3LYP/def2-TZVP, em projeção isométrica. Os principais parâmetros estruturais, incluindo os comprimentos de ligação e as distâncias internucleares, estão indicados na figura. Os valores experimentais correspondentes são apresentados entre parênteses<sup>(82)</sup>. Os átomos de carbono são representados na cor cinza, enquanto os átomos de hidrogênio aparecem em branco.

As geometrias para o modelo 2, foram obtidas da otimização da estrutura de pireno previamente otimizada pelo modelo 1 e inserido 6 moléculas de solvente explícito (água e etanol), as posições dessas moléculas foram retiradas de uma simulação de mecânica estatística Monte-Carlo (MC) utilizando o programa DICE<sup>(83)</sup>, em condições de ensemble NVT com temperatura de 298 K e 1 atm, a simulação foi composta de uma molécula de soluto (pireno monômero) e 512 moléculas de solvente (etanol e água) em uma caixa cúbica com 24,86 Å de lado, densidades de 0,997 g/cm<sup>-3</sup> e 0,789 g/cm<sup>-3</sup> para água e etanol, respectivamente.

A simulação ocorreu com 100.000 passos para a termalização, seguido de 100.000 passos para a equilibração. As moléculas de água foram descritas pelo campo de força TIP3P<sup>(84)</sup>, mesmo campo utilizado na DM, e para as moléculas de pireno e o etanol utilizou-se o campo de força OPLS<sup>(44)</sup>. A partir da simulação foi obtido a função de distribuição radial  $g(r)$  que fornece informação sobre as camadas de

solvatação em água e etanol. Com isso, a primeira camada de solvatação da água é representada pelo ombro de um pico finalizado em um vale em 4,35 Å, em etanol o vale está em 4,75 Å. A integração de  $g(r)$  gera a quantidade de moléculas presentes na primeira camada. Para a água existem 4 moléculas e em etanol 2 moléculas.

Como a quantidade de moléculas é relativamente baixa foram utilizadas as seis moléculas mais próximas ao soluto a fim de representar melhor as interações intermoleculares, a Figura 16 apresenta a geometria do cluster para o pireno em água.



**Figura 16.** Representação da geometria do cluster de pireno solvatado em seis moléculas de água. Na figura em cinza estão representados os átomos de carbono, em branco os átomos de hidrogênio e em vermelho os átomos de oxigênio. Os principais parâmetros estruturais, incluindo os comprimentos de ligação e a distância intercíclica (C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>), estão indicados na figura. Os valores experimentais correspondentes são apresentados entre parênteses<sup>(82)</sup>.

Os resultados obtidos a partir das otimizações com solvente explícito sugerem que as interações entre soluto e solvente se restringem predominantemente às forças de dispersão de London, visto que não há ligações de hidrogênio entre soluto-

solvente. Essas forças são um tipo de interação intermolecular fraca, originada da flutuação temporária na distribuição eletrônica das moléculas, que induz dipolos instantâneos e dipolos induzidos em moléculas vizinhas, permitindo uma atração mútua mesmo entre espécies apolares. Isso indica que as moléculas de solvente tendem a formar ligações de hidrogênio preferencialmente entre si, como pode ser observado na Figura 16. Esse comportamento pode ser explicado pela estrutura eletrônica e molecular do pireno, que apresenta uma geometria plana e apolar. Trata-se de um hidrocarboneto aromático com um sistema  $\pi$ -conjugado, no qual a nuvem de densidade eletrônica está deslocalizada de forma simétrica, o que justifica a baixa polaridade da molécula e a predominância das forças de dispersão de London nas interações com o solvente.

#### 4.1.2 Otimização e energia dos estados excitados

As geometrias dos estados excitados  $S_1$  e  $S_2$  foram otimizadas para os dois modelos 1 e 2 (Figura 10). Foram obtidos os orbitais envolvidos nas transições eletrônicas e as energias envolvidas em água e etanol, como mostrado na Tabela 1:

**Tabela 1.** Estados eletrônicos e orbitais envolvidos nas excitações do estado fundamental para os estados excitados  $S_1$  e  $S_2$ , com a energia dada em eV.

Estados eletrônicos	Orbitais	Vácuo	H <sub>2</sub> O	Etanol	Energia (eV) (Vácuo)	Energia (eV) (H <sub>2</sub> O)	Energia (eV) (Etanol)
$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO-1→LUMO	44%	43%	43%	4,09	3,77	3,77
	HOMO→LUMO+1	52%	57%	57%	(4,5x10 <sup>-4</sup> )	(1,85x10 <sup>-3</sup> )	(1,85x10 <sup>-3</sup> )
$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO→LUMO	81%	86%	86%	4,27	3,79	3,78
					(0,3802)	(0,4653)	(0,4787)

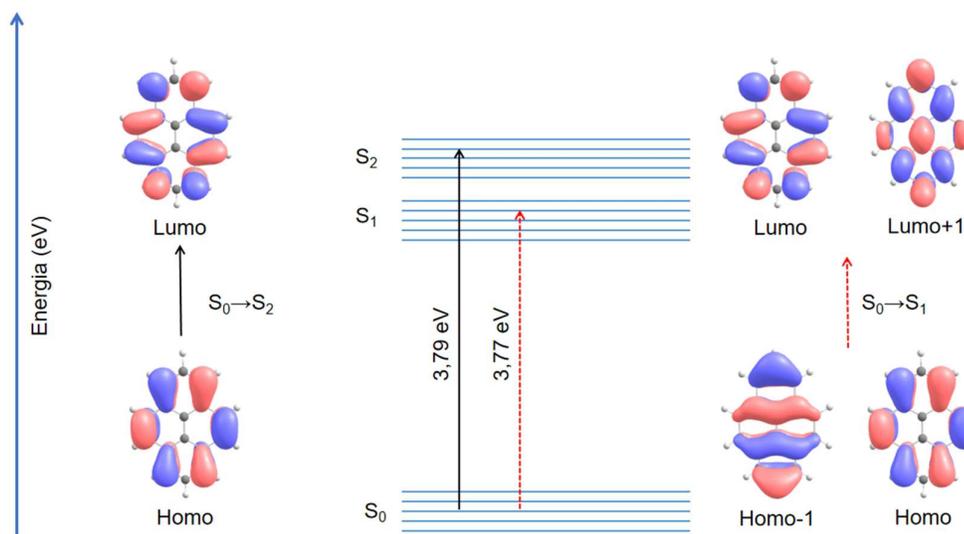
\*Valores entre parênteses indicam a força de oscilador associada a transição eletrônica.

Fonte: próprio autor.

Vale destacar que como os orbitais participantes das transições eletrônicas para o cluster do modelo 2 foram os mesmos para o modelo 1 (solvente contínuo

CPCM), o que era esperado, os resultados da Tabela 1 são suficientes para representar as excitações.

Os orbitais envolvidos nas transições eletrônicas do estado fundamental  $S_0$  para os estados excitados  $S_1$  e  $S_2$  podem ser observados Figura 17 a seguir:

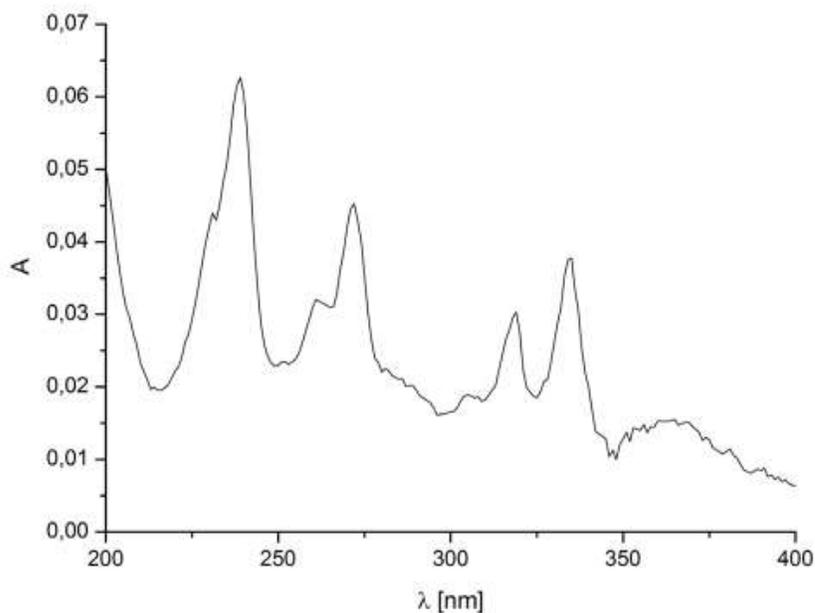


**Figura 17.** Diagrama de Jablonski simplificado representando as energias de excitação do estado fundamental para os estados excitados  $S_1$  e  $S_2$  e os orbitais envolvidos.

A partir da Figura 17 e Tabela 1 permite-se discutir sobre a transição fracamente permitida do estado fundamental  $S_0$  para o estado  $S_1$ , visto que a força de oscilador é quase nula, o que representa uma intensidade muito fraca com o valor de 0,00045 em vácuo e 0,00185 em água e etanol. Enquanto a transição  $S_0 \rightarrow S_2$  possui valores superiores de força de oscilador em relação a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , isso infere a possibilidade de que excitação para o caso do pireno isolado ocorra primeiramente com uma excitação para o segundo estado excitado  $S_2$  e pela regra de Kasha haja o relaxamento não-radiativo para o  $S_1$  para que então ocorra a fluorescência.

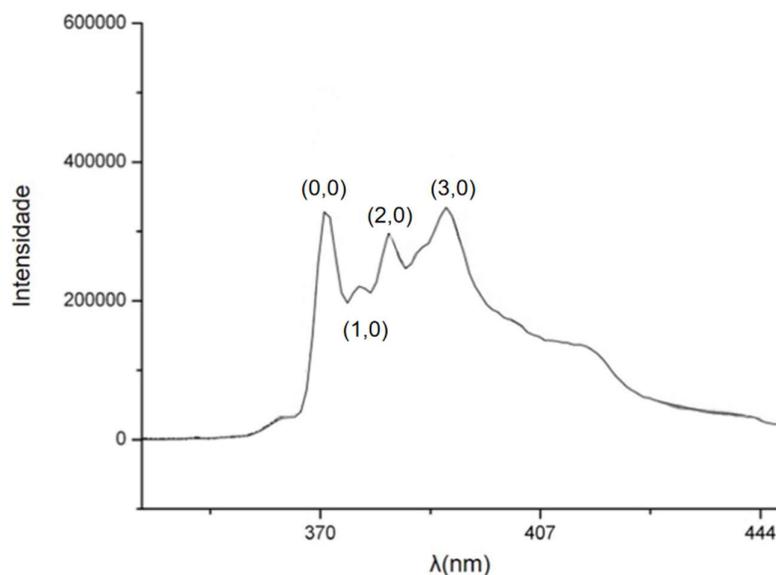
Outro fator a ser notado é a proximidade de valores de energia de excitação para o estado excitado  $S_1$  e  $S_2$ , com variação de apenas 0,02 eV o que facilitaria a ocorrência de absorção do estado fundamental para o segundo estado excitado singlete  $S_0 \rightarrow S_2$ , como já observado por outros trabalhos<sup>(85,86)</sup>.

A absorção do pireno se apresenta na faixa do espectro ultravioleta próximo 243-372 nm apresentando 4 bandas de transições, sendo elas  $S_0 \rightarrow S_4$  (242 nm),  $S_0 \rightarrow S_3$  (272 nm),  $S_0 \rightarrow S_2$  (320 nm) e  $S_0 \rightarrow S_1$  (336 nm), como visto na Figura 18.



**Figura 18.** Espectro experimental de absorção do pireno ( $2 \mu\text{mol/L}$ ) em água. Adaptado de GALISINOVA, J. (2013, p. 162)<sup>(87)</sup>.

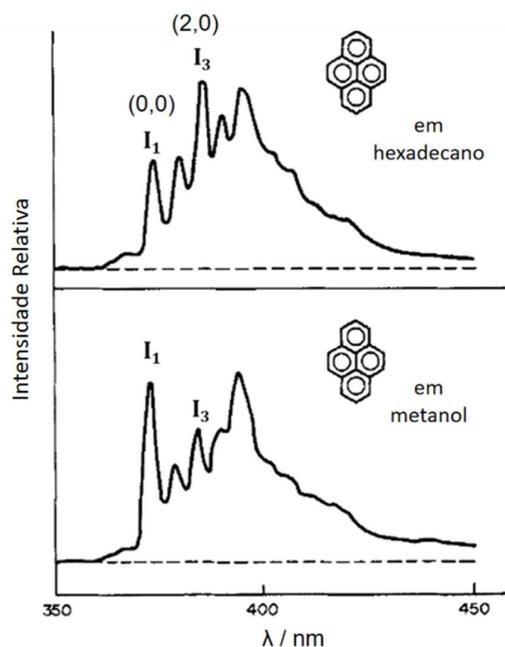
A transição  $S_0 \rightarrow S_1$  é uma excitação vibrônica, isto é, vibracional e eletrônica, fracamente permitida. A excitação vibrônica ocorre porque, durante a absorção de um fóton, a molécula não sofre apenas uma transição eletrônica, mas também uma alteração na configuração vibracional. Isso se deve ao fato de que as geometrias de equilíbrio nuclear dos estados  $S_0$  e  $S_1$  não coincidem completamente, resultando em um deslocamento nas posições de equilíbrio dos núcleos após a excitação eletrônica.



**Figura 19.** Espectro experimental de emissão do pireno ( $2 \mu\text{mol/L}$ ) em água. Em parênteses tem-se as transições vibrônicas associadas a fluorescência do pireno monômero. Adaptado de GALISINOVA, J. (2013, p. 162)<sup>(87)</sup>.

O espectro de emissão do pireno é composto de uma estrutura fina bem definida apresentando 4 bandas em 373, 379, 383 e 393 nm (Figura 19). A emissão do pireno é sensível ao microambiente, especialmente às alterações no solvente. A primeira banda de maior energia no espectro de emissão corresponde à transição vibrônica (0,0), ou seja, ocorre a partir do estado vibracional fundamental ( $\nu=0$ ) do estado eletrônico excitado  $S_1$  para o estado vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental  $S_0$ . As demais bandas, denominadas (1,0), (2,0) e (3,0), respectivamente da esquerda para a direita no espectro, correspondem a transições para níveis vibracionais excitados do estado eletrônico fundamental  $S_0$ . Variações no microambiente, como a mudança do solvente, afetam as intensidades relativas entre essas bandas, modificando a razão entre elas e, conseqüentemente, o formato geral do espectro de emissão. Vários artigos utilizaram desse recurso como metodologia para avaliar a polaridade do meio<sup>(80-86)</sup>.

Dong em 1984<sup>(95)</sup>, apresentou a “escala Py” que consistia em avaliar as intensidades relativas das bandas vibrônicas  $I_1/I_3$  do pireno em 94 solventes e assim associando à polaridade de solvente.



**Figura 20.** Espectro de fluorescência do pireno em hexadecano e metanol mostrando a mudança de intensidade da banda  $I_1$  na estrutura fina do espectro pela mudança de solvente. Adaptado de DONG, D. (1982, pág. 16)<sup>(96)</sup>

Na Figura 20 é possível observar a diferença entre a intensidade dos espectros de emissão do pireno pela mudança de solvente, e pela intensidade relativa é visto que o valor  $P_y$  de polaridade ( $I_1/I_3$ ) para o hexadecano e metanol são, 0,59 e 1,35, respectivamente. Ou seja, como visto acima, existe uma relação de dependência entre a intensidade da primeira banda  $I_1$  do espectro de emissão do pireno à mudança de solvente, quanto mais polar o solvente maior a intensidade dessa banda, possibilitando a utilização dessa metodologia.

Com base nos valores experimentais de absorção e emissão do pireno<sup>(88,79)</sup>, apresentados nas Figura 18 e Figura 19, realizou-se uma comparação com os resultados teóricos obtidos para as energias de excitação de máxima absorção e fluorescência do monômero de pireno. Os cálculos de TD-DFT<sup>(35)</sup> foram conduzidos no nível B3LYP/def2-TZVP<sup>(61,65)</sup>, utilizando o modelo de solvatação contínua CPCM

para água e etanol, além da inclusão da correção de dispersão de Grimme D4<sup>(64)</sup>, aplicados aos modelos 1 e 2, conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores de absorção e emissão máxima para o pireno monômero em água e etanol nos modelos 1 e 2.

Solvente	Modelo	$\lambda_{\text{abs}}_{\text{máx}}$ (nm) / fosc	$\lambda_{\text{em}}_{\text{máx}}$ (nm) / fosc
H <sub>2</sub> O	Implícito (1)	329,0 (0,0019)	352,3 (0,6427)
	Cluster (2)	335,7 (0,0135)	354,0 (0,6572)
	Experimental*	336	373
Etanol	Implícito (1)	329,1 (0,0019)	352,9 (0,6553)
	Cluster (2)	331,2 (0,3069)	357,9 (0,6094)
	Experimental*	336	373

\*Os valores experimentais foram retirados do artigo de Galisnova (2013, p. 162)<sup>(87)</sup>. Em parênteses estão representadas as forças do oscilador associadas às transições. Fonte: próprio autor.

Nota-se na Tabela 2, que os valores de comprimento de onda de emissão e absorção obtidos utilizando o modelo 1 implícito apresentaram os mesmos resultados em água e etanol, o que mostrou a necessidade de se realizar os cálculos em cluster (modelo 2) para se obter valores distinguíveis entre os solventes. Primeiramente, ao analisar os resultados obtidos para o pireno em água, vê-se que para a absorção os modelos 1 e 2 mostraram valores, 329,0 e 335,7 nm, respectivamente, próximos ao resultado experimental da literatura de 336 nm e ainda possuem intensidades fracas, o que também é notado ao se analisar a força de oscilador para ambos os modelos 1 e 2, com os valores de 0,0019 e 0,0135, respectivamente.

No caso da emissão, a utilização do cluster com a adição das moléculas explícitas de água não mudou consideravelmente ao se comparar com o modelo 1 de solvatação CPCM. Os valores encontrados para a fluorescência nos modelos 1 e 2 foram de 352,3 e 354,0 nm, respectivamente, com forças de oscilador na mesma grandeza com valores de 0,6427 e 0,6572, o que está de acordo com a regra de Kasha<sup>(45)</sup> citada anteriormente, implicando na predominância de ocupação do estado excitado de menor energia S<sub>1</sub> como o principal para que ocorra a fluorescência.

Analisando os resultados obtidos para o pireno em etanol, têm-se as absorções máximas para o modelo 1 e 2 com valores de 329,1 e 331,2 nm. Neste caso, ao contrário do que é observado em água, é observado uma diferença de duas ordens

de magnitude na força do oscilador do modelo 2 para o modelo 1, 0,3069 e 0,0019, respectivamente. Esta variação pode ter ocorrido pela adição de moléculas de etanol que possivelmente quebrou a simetria do pireno, ativando uma transição fraca como a excitação do pireno diretamente pelo estado excitado  $S_1$ . Para a emissão em etanol, o resultado obtido pelo modelo 2 de 357,9 nm apresentou o valor mais próximo ao experimental com um desvio de 15 nm e ao comparar com o resultado do modelo 1, é observado uma baixa variação entre os resultados.

De maneira geral, ao analisar os resultados para água e etanol tanto em absorção quanto fluorescência, observou-se que não há diferença entre os valores obtidos. A aproximação do solvente contínuo CPCM (modelo 1) não foi suficiente para representar o meio, dessa forma, vê-se a importância de se representar os solventes explicitamente.

## 4.2 Dimerização do Pireno

Como descrito anteriormente na metodologia, foram utilizados 3 modos de empacotamento no intuito de encontrar aquele termodinamicamente estável para realizar os estudos posteriores com a unidade dimérica. Os valores para a energia de dimerização do pireno em fase gasosa são apresentados na Tabela 3.

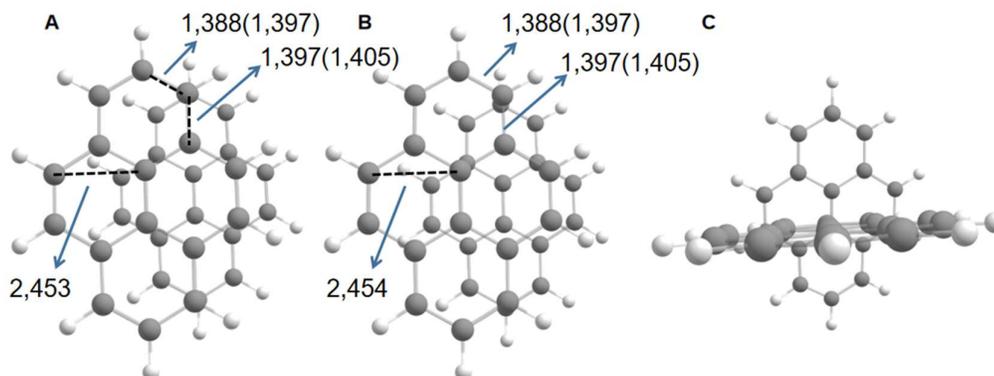
**Tabela 3.** Variações da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a dimerização do Pireno utilizando os modelos de agregado A, B e C.

	Dímero A	Dímero B	Dímero C
$\Delta G$ (kcal/mol) *	0,82	1,77	10,04

\*Os valores para o  $\Delta G$  foram obtidos pela diferença entre duas unidades de pireno e o dímero proposto. Fonte: Próprio autor.

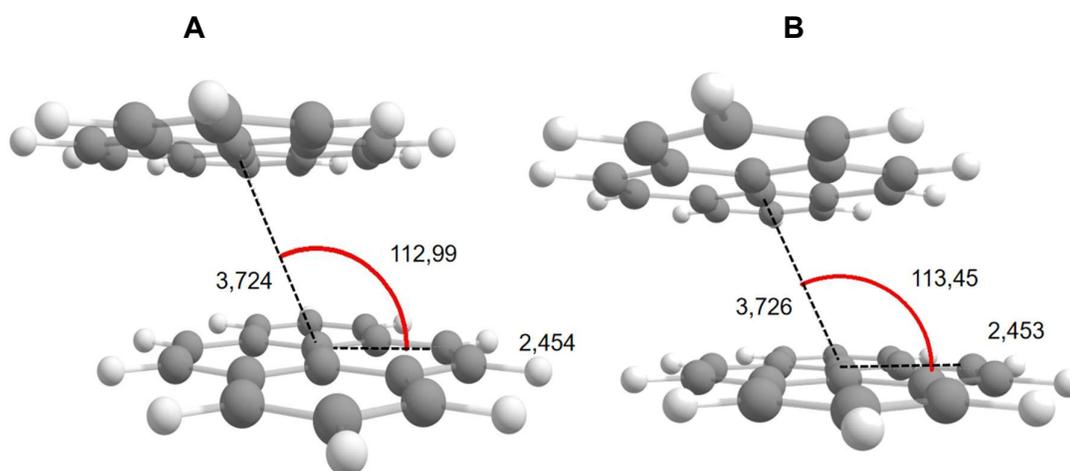
Os dímeros otimizados em vácuo apresentaram em todos os três tipos de empacotamento uma variação da energia livre de Gibbs positiva, ou seja, representa processo termodinâmico não espontâneo, com os valores de 0,82 kcal/mol para o dímero A, 1,77 kcal/mol para o B e 10,04 kcal/mol para o C. Essas variações de energia foram calculadas a partir da Equação 8. As variações de energia livre de

dimerização  $\Delta G_{dimerização}$  são apresentadas na Tabela 3 e as geometrias otimizadas na Figura 21.



**Figura 21.** Geometrias otimizadas dos modos de empacotamento A, B e C. Na figura em cinza estão representados os átomos de carbono, em branco os átomos de hidrogênio. As distâncias de ligação e a distância intercíclica (C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>), estão indicados na figura. Os valores experimentais correspondentes são apresentados entre parênteses<sup>(82)</sup>.

Ao analisar os três modos de empacotamento é notável que não houve mudança no estiramento de ligações entre eles (Figura 21). O dímero C foi descartado como possível agregado devido ao seu resultado de não espontaneidade apresentado na Tabela 3. É notável que as estruturas A e B otimizaram para conformações semelhantes com valores aproximados de distância entre os centros de massa ( $d_1$ ) e angulação entre os planos( $\theta$ ), esse resultado representa uma agregação H pela teoria de McRae<sup>(54)</sup>, o qual considera  $54,7^\circ \leq \theta \leq 90,0^\circ$ , como mostrado na Figura 22.



**Figura 22.** Ângulos entre os planos ( $\theta$ ) e distância entre centro de massas das agregações ( $d_1$ ), distancia interatômica ( $d_2$ ) do dímero A e B, se considerada a teoria de McRae, os ângulos equivalentes aos dímeros A e B são  $\theta' = 180^\circ - \theta = 66,55^\circ$  e  $\theta' = 67,01^\circ$ , respectivamente.

A não espontaneidade para as variações de energia de dimerização positivas ( $\Delta G_{dimerização} > 0$ ) para os modos testados podem ser explicadas a partir da otimização ter sido realizada primeiramente em fase gasosa. Dessa forma, como o agregado A obteve o menor valor positivo mais próximo de zero, sua geometria foi utilizada para a dimerização com a adição da solvatação em solvente contínuo por CPCM.

Conforme descrito na seção de metodologia, foi realizado um benchmark com diferentes funcionais de densidade a fim de investigar a hipótese de que a escolha do funcional estaria contribuindo para o erro observado na variação da energia de dimerização em meio aquoso. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4:

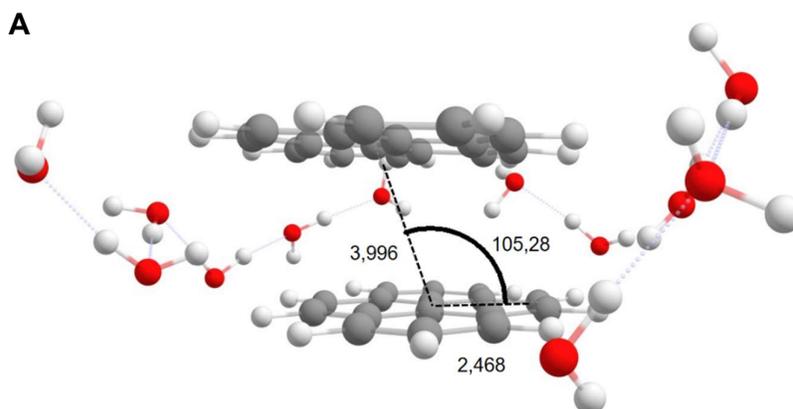
**Tabela 4.** Variação de energia livre de dimerização do dímero A utilizando diferentes funcionais (Valores em kcal/mol).

Funcional	$\Delta G_{gas}$	$\Delta G_{solv,}$	$\Delta G_{dimerização}$
B3LYP	0,82	-0,45	0,37
wB97x-D3	6,64	-1,08	5,56
M06	10,46	-0,96	9,50
TPSSh	5,06	-0,96	4,10
CAM-B3LYP	7,31	-0,52	6,79

Fonte: próprio autor.

Com base nos resultados do benchmark apresentado na Tabela 4, o funcional híbrido B3LYP apresentou o menor valor de energia de dimerização, revelando-se adequado para este estudo. Além disso, trata-se de um funcional amplamente empregado na literatura em estudos envolvendo pireno, compostos orgânicos e sensores de modo geral(97,98,99). Mesmo em comparação com funcionais híbridos de longo alcance (CAM-B3LYP e wB97x-D3), o B3LYP obteve o melhor desempenho, com uma variação de energia livre de dimerização,  $\Delta G_{dimerização}$  de 0,37 kcal/mol. No entanto, como observado, a dimerização permanece termodinamicamente desfavorável ( $\Delta G_{dimerização} > 0$ ) com a inclusão dos efeitos de solvatação implícita por meio do modelo CPCM.

Diante disso, de forma análoga ao procedimento adotado para o monômero de pireno, foi proposto um modelo de dímero com a inclusão explícita de 12 moléculas de água (Figura 23), na tentativa de contornar a limitação termodinâmica observada. Essa abordagem justifica-se pelo fato de que, conforme indicado pelo benchmark, tanto a mudança de funcional quanto a aplicação do modelo de solvatação implícita CPCM não foram suficientes para representar adequadamente o sistema.



**Figura 23.** Representação do modelo 2 para o dímero A, cluster do agregado de pireno com 12 moléculas explícitas e solvatação implícita de água em CPCM. Ângulos entre os planos ( $\theta$ ) em graus e distância entre centro de massas das agregações ( $d_1$ ), distancia interatômica ( $d_2$ ) do dímero A em angstroms.

A partir da equação 8 foi realizado o cálculo de dimerização para o cluster mostrado na Figura 23 para encontrar o valor de  $\Delta G_{dimerização}$  com a adição de 12 moléculas da primeira camada de solvatação (Tabela 5).

**Tabela 5.** Valor para a variação da energia livre de Gibbs para o cluster do dímero com 12 águas explícitas.

<b>Dímero A • 12 H<sub>2</sub>O</b>	
$\Delta G$ (kcal/mol)	-22,56

\*O valor para o  $\Delta G$  foi obtido pela diferença entre duas unidades de pireno e o dímero A com as moléculas de solvente explícitas. Fonte: Próprio autor.

A Tabela 5 apresenta o  $\Delta G_{dimerização}$  de -22,56 kcal/mol, indicando que a inclusão de moléculas de solvente de forma explícita permitiu uma representação mais adequada do sistema, tornando a formação do dímero A termodinamicamente favorável em água. A presença dessas moléculas de água pode ter contribuído para a viabilização da dimerização, uma vez que o pireno, bem como seu agregado, interage muito fracamente com o solvente por meio de forças de dispersão. Nesse contexto, as interações predominantes no sistema são ligações de hidrogênio estabelecidas entre as próprias moléculas de água, um fator observado ao se adicionar as moléculas explicitamente foi a diminuição da entalpia que influencia no valor final para a variação de  $\Delta G_{dimerização}$ , tornando o processo como espontâneo.

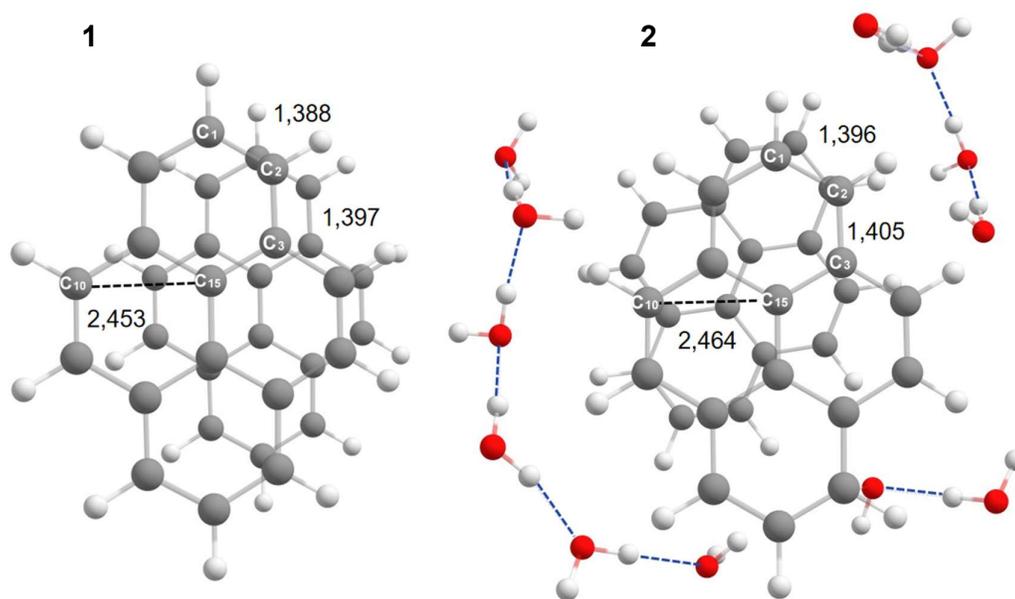
### 4.3 Cálculos com o Pireno Dímero

#### 4.3.1 Otimização do estado fundamental

Os cálculos realizados para o dímero de pireno seguiram a mesma abordagem metodológica aplicada ao monômero. As otimizações geométricas no estado fundamental foram conduzidas no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP para o modelo 1, utilizando o modelo de solvatação implícita CPCM, e no nível B3LYP/def2-SVP para o modelo 2. A adoção de uma base menos extensa no segundo modelo justifica-se pela maior demanda computacional imposta pelo sistema dimérico, cuja duplicação no número de átomos elevou consideravelmente o tempo de convergência e o

consumo de recursos, tornando inviável o uso da base def2-TZVP nesse caso específico.

Como visto na seção 4.2, o dímero A (Figura 21) foi escolhido como base para os cálculos de estrutura eletrônica de estado excitado e energia. As geometrias otimizadas do estado fundamental de mínimo de energia para o modelo 1 e 2 podem ser vistas na Figura 24.



**Figura 24.** Representação das geometrias otimizadas do estado fundamental do cluster de dímero com 12 moléculas explícitas de água e etanol, modelos 1 e 2, respectivamente. Na figura em cinza estão representados os átomos de carbono, em branco os átomos de hidrogênio e em vermelho os átomos de oxigênio. Os parâmetros estruturais, comprimentos de ligação e a distância intercíclica (C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>), estão indicados na figura.

#### 4.3.2 Otimização e energias dos estados excitados

Para o cálculo das geometrias para os estados excitados foi utilizado as geometrias do estado fundamental otimizadas previamente. Dessa forma, foi possível se obter as energias destes estados e também os orbitais envolvidos nas transições

eletrônicas. A contribuição dos orbitais e as transições eletrônicas para a excitação são apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Estados eletrônicos e orbitais envolvidos nas excitações do estado fundamental para os estados excitados  $S_1$  e  $S_2$  para o dímero.

Estados eletrônicos	Orbitais	Vácuo	H <sub>2</sub> O	Etanol	Energia (eV) (Vácuo)	Energia (eV) (H <sub>2</sub> O)	Energia (eV) (Etanol)
$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO-1→LUMO+1	23%	20%	20%	3,17	3,18	3,18
	HOMO→LUMO	75%	78%	78%	(2,3x10 <sup>-8</sup> )	(2,3x10 <sup>-8</sup> )	(2,8x10 <sup>-8</sup> )
$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1→LUMO	56%	58%	58%	3,24	3,25	3,25
	HOMO→LUMO+1	43%	41%	41%	(0,0062)	(0,0120)	(0,0126)

Fonte: próprio autor.

Nota-se ao comparar com os resultados obtidos para o pireno monômero, que os orbitais contribuintes mudaram sendo presente os orbitais HOMO e LUMO na transição para o primeiro estado eletrônico excitado, o que para o pireno era observado na transição para o segundo estado excitado  $S_2$ . As forças de oscilador foram baixas em todos os ambientes, vácuo, água e etanol, o que pode ser descrito como uma transição eletrônica de baixa intensidade.

A partir das energias obtidas para os estados excitados, foi possível realizar os cálculos de TD-DFT referentes aos espectros de absorção e emissão do dímero de pireno. Os resultados teóricos foram comparados aos dados experimentais disponíveis no artigo de referência da sonda PyQ<sup>(32)</sup>, uma vez que não foram encontrados na literatura espectros de absorção ou emissão para agregados simples de pireno sem grupos substituintes.

**Tabela 7.** Valores de absorção e emissão máxima para o pireno dímero em água e etanol nos modelos 1 e 2 apresentados na Figura 7.

Solvente	Modelo	$\lambda_{abs}$ (nm) / (fosc)	$\lambda_{em}$ (nm) / (fosc)
H <sub>2</sub> O	Implícito (1)	382,1 (0,0120)	555,3 (0,0000)
	Cluster (2)	397,7 (0,0105)	483,9 (0,0025)
	Experimental*	411	510
Etanol	Implícito (1)	329,1 (0,0019)	556,0 (0,0000)
	Cluster (2)	331,2 (0,3069)	619,2 (0,0221)
	Experimental*	377	440

Fonte: próprio autor. \*Valor experimental retirado do artigo referência<sup>(32)</sup>.

Os dados obtidos para a absorção em água foram de 382,1 nm para o modelo 1 e 397,7 para o modelo 2, não houve um aumento na intensidade com o uso do cluster ao se comparar com a resposta para o modelo implícito, visto que apresentaram valores próximos com mesma grandeza, 0,0105 e 0,0120, respectivamente. Para a fluorescência, os resultados de intensidade da transição foram significativamente baixos, com 555,3 nm de comprimento de onda e força do oscilador nula para o modelo 1, 483,9 nm e 0,0025 de força do oscilador para o modelo 2.

Da mesma forma os valores obtidos para a força de oscilador da absorção em etanol foram os mesmos em água para do modelo 1, a solvatação apenas com CPCM não diferencia as propriedades do etanol e da água, como visto na seção 4.2 sobre o processo de dimerização (Figura 21). A emissão em etanol, também apresentou nenhuma intensidade para o modelo 1, já para o modelo 2, obteve-se uma intensidade um pouco maior de 0,0221. Entretanto, o cluster superestimou o valor experimental com um desvio de 41% aproximadamente.

Com base na teoria de McRae<sup>(54)</sup>, propõe-se que a forma de agregação final do dímero seja do tipo-H e que, adicionalmente, o agregado de pireno exiba quenching da fluorescência (ACQ). Essa agregação tipo H está associada a forças de oscilador significativamente reduzidas, que foram observadas nas geometrias finais para o dímero, o que favorece transições não-radiativas e reforça o efeito de quenching da emissão<sup>(54,100)</sup>.

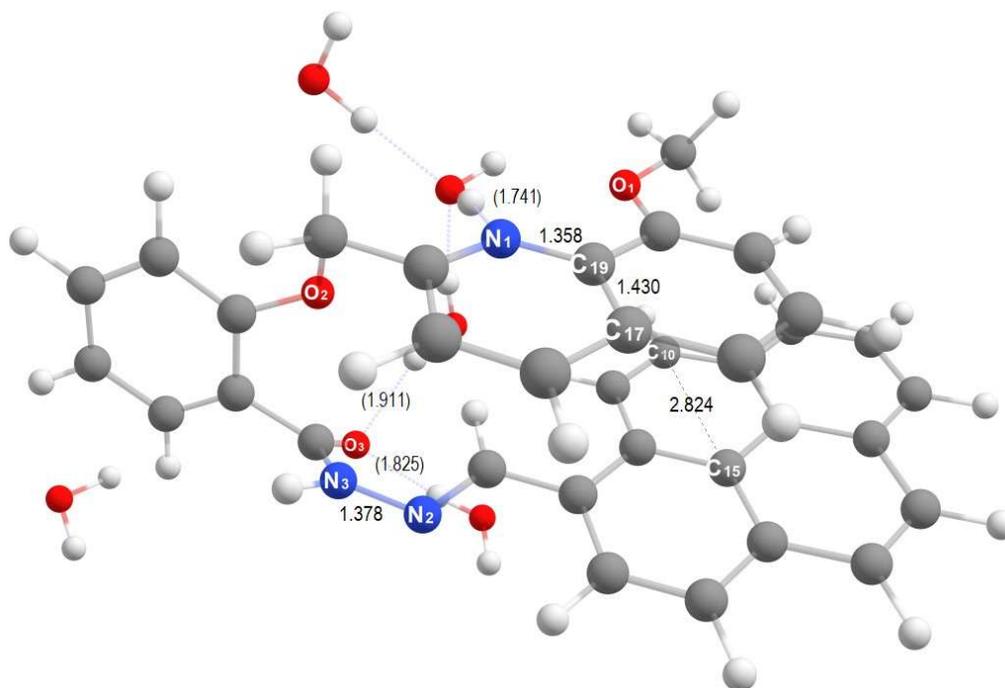
## 4.4 Sonda fluorescente de derivado de pireno PyQ

### 4.4.1 Otimização do estado fundamental

A geometria inicial para a otimização do estado fundamental foi gerada a partir da estrutura molecular do PyQ retirada do artigo referencial de Panda et al<sup>(32)</sup>. Como dito na metodologia, para os cálculos de estado fundamental com PyQ também seguiram o mesmo nível de teoria B3LYP/Def2-TZVP<sup>(61,65)</sup> com dispersão D4<sup>(64)</sup> e CPCM. Essa geometria de partida pode ser vista na Figura 13.

A molécula do sensor PyQ é composta por 66 átomos e apresenta uma ponte de benzohidrazida que conecta as unidades de pireno e quinolina. Trata-se de uma estrutura com alto grau de liberdade conformacional, o que gerou incertezas quanto à convergência para a geometria de mínimo energético durante a etapa de otimização. Isso se deve, em parte, à interação do tipo  $\pi\backslash\rho\pi\pi\dots\pi\backslash\rho\pi\pi$  observada entre os orbitais das unidades de pireno e quinolina, indicando uma possível agregação intramolecular.

Considerando que a aproximação para correção de dispersão de Grimme pode, em alguns casos, subestimar a energia da interação, forçando artificialmente uma aproximação entre os anéis aromáticos, optou-se por realizar simulações de dinâmica molecular com a molécula PyQ. Ao contrário do comportamento observado para o pireno monomérico e seu dímero, a formação de um agregado intramolecular será discutida com base nos resultados da dinâmica molecular, antecedendo a análise da otimização do estado excitado. É apresentado na Figura 25 a geometria do sensor PyQ com agregação intramolecular.



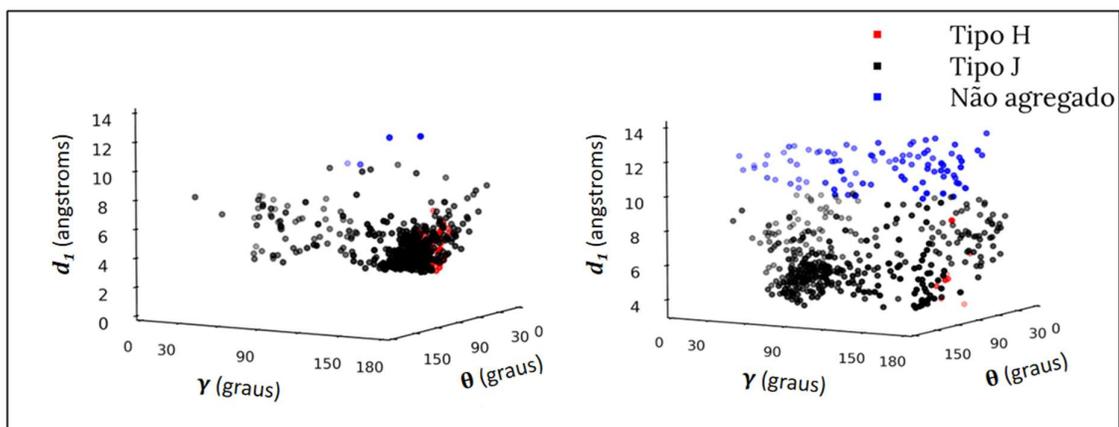
**Figura 25.** Representação gráfica da geometria final do PyQ modelo 2, apresentando agregação intramolecular entre os grupos pireno e quinolina, e as ligações de hidrogênio soluto-solvente. Os parâmetros de distância interatômica são apresentados na figura. Valores em parênteses são distâncias de ligações de hidrogênio entre moléculas explícitas de H<sub>2</sub>O e os átomos O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>1</sub>.

#### 4.4.2 Dinâmica Molecular da sonda PyQ

As simulações, compostas por 500 frames, foram realizadas com o objetivo de analisar a formação de agregados intramoleculares do composto PyQ em meio aquoso e etanólico. Inicialmente, observou-se a ocorrência de interações entre os anéis de pireno e a quinolina em ambos os solventes. As configurações foram posteriormente analisadas estatisticamente, a fim de se determinar a frequência relativa de cada tipo de agregação, classificadas como tipo H ou tipo J (conforme ilustrado na Figura 14).

Em meio aquoso, foi observada a formação de estruturas agregadas em 99 % das configurações simuladas, das quais 84 % correspondem ao tipo J. Em etanol, a

ocorrência de agregados foi ligeiramente menor, com 80 % das configurações apresentando agregação, sendo apenas 2 % do tipo H. Em ambos os solventes, a agregação tipo J foi predominante; no entanto, nota-se uma maior incidência de agregados tipo H em água quando comparado ao etanol, conforme apresentado na Tabela 8 e Figura 26.



**Figura 26.** Representação gráfica da distribuição de agregações do tipo H, tipo J e não agregados das 500 configurações analisadas. Fonte: próprio autor.

**Tabela 8.** Frequência do tipo de agregação das simulações da sonda PyQ em água e etanol de 500 configurações obtidas na simulação.

<b>Tipo de agregação</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Etanol</b>
Não agregado	1 %	18 %
Tipo H	15 %	2 %
Tipo J	84 %	80 %

Fonte: próprio autor.

As ligações de hidrogênio também foram analisadas em conjunto com o tipo de agregação, considerando-se as 500 configurações obtidas em cada simulação para água e etanol. Observou-se que as interações soluto-solvente são mais recorrentes em água do que em etanol. As pontes de hidrogênio envolveram os átomos O<sub>2</sub>, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> do soluto e o grupo hidroxila (O–H) dos solventes, além de conexões intramoleculares entre O<sub>3</sub>, O<sub>1</sub> e o hidrogênio ligado a N<sub>3</sub>.

Essas interações sugerem que, em água, as moléculas tendem a se estabilizar por meio de fortes ligações de hidrogênio, enquanto em etanol esse efeito é relativamente menor. Como resultado, acredita-se que a conformação final tenha sido favorecida pela restrição da movimentação intramolecular: por um lado, as ligações de hidrogênio intramoleculares atuam como uma rigidez pontual, restringindo rotações e vibrações internas; por outro, a agregação entre os núcleos de pireno e quinolina promove empacotamento mais compacto, dificultando o livre movimento dos fragmentos aromáticos. Esse duplo mecanismo hidratação seletiva em água e agregação direcionada entre pireno e quinolina contribui para reduzir canais de relaxamento não radiativo, o que pode explicar o aumento de rigidez molecular observado nas simulações.

Os fatores analisados, como a frequência de ocorrência da agregação do tipo J e a presença de ligações de hidrogênio intramoleculares, indicam a formação preferencial de agregados em meio aquoso. Esse resultado está de acordo com o artigo de revisão de Feng<sup>(101)</sup>, que reúne estudos sobre a conversão de moléculas com comportamento de *quenching* por agregação (ACQ) para emissão induzida por agregação (AIE), por meio da substituição do pireno na posição 2. Nesse trabalho, foi observado que as ligações de hidrogênio formadas contribuem para a restrição da rotação intramolecular, favorecendo a emissão no estado agregado.

#### 4.4.3 Otimização e energias dos estados excitados

Com o estado fundamental otimizado e avaliado pelas simulações em dinâmica molecular, foi escolhido a geometria otimizada para o estado fundamental com a interação  $\pi$  entre os anéis aromáticos do pireno e quinolina (Figura 25). As otimizações para a sonda PyQ do modelo 2 precisaram de um nível de teoria menor B3LYP/def2-SVP devido ao custo computacional para convergir as geometrias de mínimo de energia e da mesma forma demandou período extenso de processamento. Com as geometrias de estado excitado otimizadas foi possível observar os orbitais envolvidos nas excitações e emissões do sensor PyQ a partir da Tabela 9.

**Tabela 9.** Estados eletrônicos e orbitais envolvidos nas excitações do estado fundamental para os estados excitados  $S_1$  e  $S_2$  para o PyQ.

Estados eletrônicos	Orbitais	Vácuo	H <sub>2</sub> O	Etanol	Energia (eV) (Vácuo)	Energia (eV) (H <sub>2</sub> O)	Energia (eV) (Etanol)
$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO-1→LUMO	55%	37%	33%	3,04	2,98	2,98
	HOMO→LUMO	39%	75%	61%	(0,1769)	(0,3864)	(0,4217)
$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO→LUMO+1	73%	87%	87%	3,13	3,35	3,35
					(0,1806)	(0,0995)	(0,0993)

\*Valores entre parênteses indicam a força de oscilador associada a transição eletrônica. Fonte: próprio autor.

As transições para o estado excitado  $S_1$  partiram dos orbitais moleculares Homo-1 e HOMO para o LUMO, respectivamente. E para o estado  $S_2$  os orbitais contribuintes foram HOMO e LUMO. Comparado aos resultados do pireno monômero e dímero, a diferença de energia entre os estados  $S_2$  e  $S_1$  é maior. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que a substituição do pireno com -NH<sub>2</sub>, por exemplo, quebra a simetria permitindo acoplamentos vibracionais mais eficientes facilitando a excitação para o estado  $S_1$ .

**Tabela 10.** Valores de absorção e emissão máxima para a sonda PyQ em água e etanol nos modelos 1 e 2 apresentados na Figura 10.

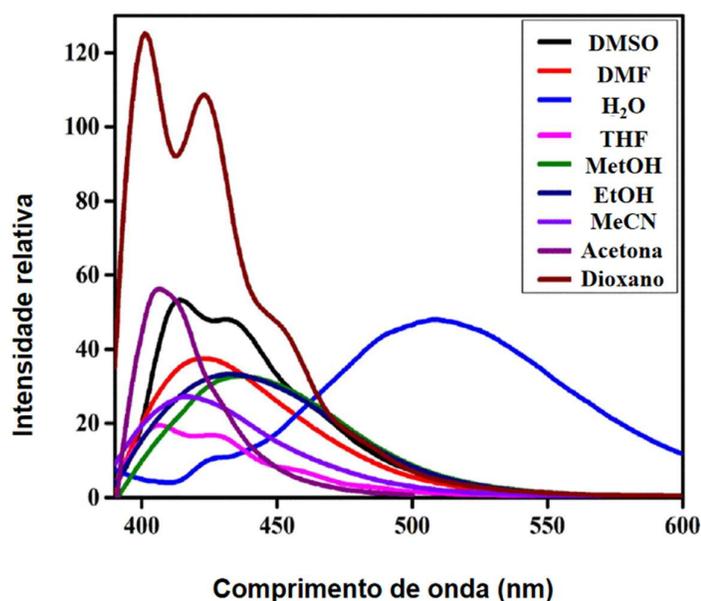
Solvente	Modelo	$\lambda_{abs}$ (nm) / (fosc)	$\lambda_{em}$ (nm) / (fosc)
H <sub>2</sub> O	Implícito (1)	416,8 (0,3864)	479,5 (0,5987)
	Cluster (2)	406,7 (0,4067)	498,9 (0,0011)
	Experimental*	411	510
Etanol	Implícito (1)	417,0 (0,4217)	445,3 (0,7608)
	Cluster (2)	427,3 (0,7737)	479,9 (1,2037)
	Experimental*	377	440

\*Valor experimental retirado do artigo referência<sup>(32)</sup>. Fonte: próprio autor.

A Tabela 10 apresenta os dados gerados para a absorção e emissão em água e etanol nos modelos 1 e 2. Primeiramente, analisando os resultados obtidos para a água, a absorção pelo cluster (modelo 2) demonstrou um menor erro de desvio padrão 4,6 nm do valor experimental de 411 nm, enquanto o modelo 1 apresentou desvio de 10,1 nm. As intensidades foram próximas. Para a emissão, os valores encontrados

foram de 479,5 nm e 498,9 nm para os modelos 1 e 2, respectivamente, que indica o deslocamento batocrômico observado no espectro experimental e além disso, evidencia a presença do efeito solvente presente na interação com a sonda PyQ.

O modelo 2 apesar de ter se aproximado do valor experimental de 511 nm para a fluorescência do sensor, a intensidade fraca representada pela força de oscilador com valor de 0,001133, pode ser associado a representação do sistema com poucas moléculas do solvente na primeira camada de solvatação. De modo que, se comparado ao espectro de fluorescência do artigo referência<sup>(32)</sup> o sensor em água possui uma intensidade alta (Figura 27).



**Figura 27.** Espectro de emissão do PyQ (10 µM) em diferentes solventes. Adaptado do artigo referencial de PANDA, S. (2023,pág. 4)<sup>(32)</sup>.

Os dados obtidos para o solvente etanol no espectro de absorção indicam uma subestimação da energia de transição eletrônica em ambos os modelos teóricos avaliados. Experimentalmente, o composto PyQ apresenta absorção em 377 nm em solventes orgânicos, enquanto os valores calculados foram de 417 nm para o modelo 1 e 427,3 nm para o modelo 2. Apesar desse desvio em relação ao valor experimental, as forças de oscilador associadas às transições são relativamente elevadas, indicando

que, embora a posição da banda esteja deslocada, a intensidade das transições é bem representada.

Em relação à emissão em etanol, os resultados diferem do comportamento observado em água. Embora a energia de emissão tenha sido superestimada (com valor calculado de 479,9 nm), a força de oscilador obtida para o modelo 2 foi consideravelmente alta (1,2037), sugerindo uma boa descrição da intensidade de fluorescência observada experimentalmente para o PyQ neste solvente (Figura 27).

Vale destacar que os espectros obtidos teoricamente por meio de cálculos TD-DFT representam as transições puramente eletrônicas, desconsiderando as contribuições vibrônicas que estão presentes nos espectros experimentais. Essa limitação pode afetar significativamente a correspondência à intensidade das bandas espectrais e além disso, a simplificação do modelo 2 para a sonda PyQ referente a quantidade de moléculas de solvente explícitas, possa não ter sido suficiente para representar de forma adequada o sistema. Desse modo, a correta representação da intensidade em um espectro continua sendo um dos principais desafios em modelagem teórica.

Outra análise relevante refere-se ao momento dipolar total das espécies avaliadas. Conforme apresentado na Tabela 11, apenas o sensor PyQ apresenta um momento dipolar total distinto de zero, enquanto o pireno monomérico e seu dímero exibem momentos dipolares nulos devido à elevada simetria molecular.

**Tabela 11.** Momento dipolo total dos estados  $S_0$  e  $S_1$  para todas as espécies.

	<b>Estado</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
Monômero	$S_0$	0,0000	0,0000	0,0000
	$S_1$	0,0000	0,0000	0,0000
Dímero	$S_0$	0,0001	0,0002	0,0004
	$S_1$	0,0017	0,0000	0,0000
Sensor	$S_0$	-1,1158	0,4123	2,1970
	$S_1$	-1,2912	3,2130	4,0013

Fonte: próprio autor.

A presença de um momento dipolar não nulo na sonda PyQ está associada a uma distribuição eletrônica assimétrica no estado fundamental, o que favorece transições eletrônicas com caráter de redistribuição de carga. Essa assimetria contribui diretamente para o aumento da intensidade das transições ópticas.

#### 4.5 Constante de fluorescência

As constantes de fluorescência  $k_f$  representam a taxa de emissão espontânea de fótons durante a transição do estado excitado  $S_1$  para o estado fundamental  $S_0$ , sendo diretamente relacionadas à probabilidade de ocorrência de fluorescência. Em outras palavras, valores mais altos de  $k_f$  indicam maior eficiência na emissão de luz. Esses valores foram calculados com base nas geometrias otimizadas dos estados excitados, utilizando o procedimento dos coeficientes de Einstein. A Tabela 12 representa os valores obtidos para todas as espécies estudadas em cada modelo (1 e 2).

**Tabela 12.** Constantes de fluorescência para todas espécies nos modelos 1 e 2 em vácuo, água e etanol.

	<b>Modelo</b>	$k_{f(vácuo)}/s^{-1}$	$k_{f(H_2O)}/s^{-1}$	$k_{f(EtOH)}/s^{-1}$
Monômero	Implícito (1)	$2,38 \times 10^5$	$1,34 \times 10^6$	$1,33 \times 10^6$
	Cluster (2)	-	$6,92 \times 10^8$	$6,53 \times 10^8$
Dímero	Implícito (1)	$6,67 \times 10^5$	$6,10 \times 10^5$	$6,12 \times 10^5$
	Cluster (2)	-	$2,13 \times 10^6$	$5,46 \times 10^6$
Sensor	Implícito (1)	$2,10 \times 10^8$	$2,48 \times 10^8$	$3,61 \times 10^8$
	Cluster (2)	-	$4,81 \times 10^5$	$5,05 \times 10^8$

Fonte: próprio autor.

Em vácuo, o monômero exibe valor de  $k_f$  relativamente baixo ( $2,38 \times 10^5 s^{-1}$ ), enquanto o dímero e o sensor alcançam  $6,67 \times 10^5 s^{-1}$  e  $2,10 \times 10^8 s^{-1}$ , respectivamente.

No meio aquoso e em etanol, o modelo implícito provoca um aumento moderado em  $k_f$  para o monômero ( $1,34 \times 10^6 s^{-1}$ ), mas pouco altera o valor no dímero

$6,12 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Já o sensor, em etanol, tem seu valor elevado para  $3,61 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , contra  $2,48 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  em água.

Quando a solvatação é tratada por *cluster*, observa-se o monômero com coeficientes de  $6,92 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  e  $6,53 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  em água e etanol, respectivamente. Para o dímero, em água o valor de  $k_f$  é de  $2,13 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , enquanto em etanol esse valor aumenta para  $5,46 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . No caso do sensor, o coeficiente em etanol mantém a mesma ordem de grandeza observada na solvatação implícita ( $5,05 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ), contudo em meio aquoso  $k_f$  decai de forma expressiva, atingindo  $4,81 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Esse resultado, quando comparado à intensidade da banda observada no espectro experimental do sensor em água, indicaria a ausência de emissão. Supõe-se que essa discrepância seja atribuída à contribuição vibracional, a qual não é considerada nos cálculos teóricos, mas que pode desempenhar um papel significativo no espectro experimental do PyQ em meio aquoso. Esperava-se, portanto, uma intensidade maior em água do que em etanol.

É notável a dependência do momento de dipolo de transição (relacionado à força de oscilador) no cálculo teórico de  $k_f$ , derivado a partir dos coeficientes de Einstein<sup>(38)</sup>. Como mencionado anteriormente, os cálculos baseados em TD-DFT consideram exclusivamente as transições eletrônicas, desconsiderando as contribuições vibracionais que, por sua vez, estão presentes nos espectros experimentais.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizada uma investigação teórico-computacional de uma sonda fluorescente baseada em pireno funcionalizado com uma ponte benzohidrazida e quinolina (PyQ), com foco no fenômeno de emissão induzida por agregação. Foram empregados cálculos de TD-DFT e simulações de dinâmica molecular para avaliar os efeitos do solvente e da agregação sobre as propriedades ópticas da sonda.

Os resultados demonstraram que o modelo de solvatação explícita foi capaz de diferenciar efetivamente os efeitos dos solventes água e etanol, o que não foi observado com o modelo de solvatação implícita. Tanto os espectros de absorção quanto de emissão apresentaram deslocamentos para o dímero e para a sonda isolada. Para o dímero, as forças de oscilador associadas à emissão foram próximas de zero em ambos os modelos de solvatação.

A análise do momento de dipolo indicou que apenas a sonda PyQ isolada apresentou um momento dipolar total distinto de zero nas três direções espaciais, enquanto a dinâmica molecular revelou que, em água, houve formação de 99% de agregados, com 85% apresentando empilhamento do tipo J, o que fortalece a emissão por agregação em água. As emissões calculadas para a sonda PyQ mostraram uma leve superestimação dos comprimentos de onda. Observou-se ainda que, no modelo cluster em água, a constante de fluorescência foi subestimada, enquanto nos demais casos (mas também em solvente explícito) foi superestimada.

Conclui-se que a agregação promove um aumento na emissão da sonda. No entanto, a abordagem baseada no modelo *cluster*, composta por seis moléculas, mostrou-se limitada para representar adequadamente a intensidade do processo de agregação, uma vez que, experimentalmente, este envolve a formação de agregados supramoleculares mais representativos, bem como uma quantidade significativamente maior de moléculas na primeira camada de solvatação.

Vale ressaltar que, devido às limitações de tempo do mestrado, estão sendo elaboradas metodologias para estudos futuros que visem uma melhor representação do sistema por meio da análise da mistura etanol-água.

Cabe destacar que dois artigos relacionados a esta pesquisa serão submetidos para publicação em breve. O primeiro propõe uma nova metodologia para a modelagem de moléculas sensíveis ao meio solvente, utilizando uma combinação de modelos com solvatação explícita e implícita, com o objetivo de representar de forma mais precisa sistemas experimentais de moléculas fluorescentes. O segundo artigo aprofundará o estudo dos agregados formados pela sonda PyQ, com base em simulações preliminares que já indicam a formação de diversos tipos de agregados entre as unidades moleculares da sonda.

## REFERÊNCIAS

- [1] SANDERS, J. K. M.; JACKSON, S. E. The discovery and development of the green fluorescent protein, GFP. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 10, p. 2821–2822, 2009.
- [2] BRUCHEZ, M. et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. **Science**, v. 281, n. 5385, p. 2013–2016, 25 set. 1998.
- [3] MEDINTZ, I. L. et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. **Nature Materials**, v. 4, n. 6, p. 435–446, 1 jun. 2005.
- [4] EBE, T. Green fluorescent protein as a marker gene expression. **Tanpakushitsu kakusan koso. Protein, nucleic acid, enzyme**, v. 52, n. 13 Suppl, p. 1766–1767, 11 fev. 2007.
- [5] SHIRASAKI, Y. et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. **Nature Photonics**, v. 7, n. 1, p. 13–23, 27 jan. 2013.
- [6] REN, S. et al. Highly bright carbon quantum dots for flexible anti-counterfeiting. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 10, n. 31, p. 11338–11346, 2022.
- [7] LEVINE, M. Fluorescence-Based Sensing of Pesticides Using Supramolecular Chemistry. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 16 abr. 2021.
- [8] DE ACHA, N. et al. Fluorescent sensors for the detection of heavy metal ions in aqueous media. **Sensors (Switzerland)**, v. 19, n. 3, p. 599, 31 jan. 2019.
- [9] TO, D. T. H. et al. Nanocrystalline ZnO quantum dot-based chemiresistive gas sensors: Improving sensing performance towards NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S by optimizing operating temperature. **Sensors and Actuators Reports**, v. 6, p. 100166, dez. 2023.
- [10] SMITH, A. M.; MANCINI, M. C.; NIE, S. Bioimaging: Second window for in vivo imaging. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 11, p. 710–711, nov. 2009.
- [11] CZARNIK, A. W. Supramolecular Chemistry, Fluorescence, and Sensing. In: **Sustainability (Switzerland)**. [s.l.: s.n.]. v. 11p. 1–9.
- [12] MAO, L. et al. Recent advances and progress of fluorescent bio-/chemosensors based on aggregation-induced emission molecules. **Dyes and Pigments**, v. 162, p. 611–623, mar. 2019.
- [13] WU, D. et al. Fluorescent chemosensors: The past, present and future. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 23, p. 7105–7123, 2017.
- [14] LEE, S. et al. Intramolecular charge transfer of a push-pull chromophore with restricted internal rotation of an electron donor. **Physical Chemistry Chemical**

**Physics**, v. 24, n. 10, p. 5794–5802, 2022.

- [15] MULLIKEN, R. S. Molecular Compounds and their Spectra. II. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 3, p. 811–824, fev. 1952.
- [16] DE SILVA, A. P.; RUPASINGHE, R. A. D. D. A new class of fluorescent pH indicators based on photo-induced electron transfer. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 23, p. 1669, 1985.
- [17] LUO, J. et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. **Chemical Communications**, v. 18, n. 18, p. 1740–1741, 2001.
- [18] HONG, Y.; LAM, J. W. Y.; TANG, B. Z. Aggregation-induced emission. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 11, p. 5361–5388, 2011.
- [19] MEI, J. et al. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! **Chemical Reviews**, v. 115, n. 21, p. 11718–11940, 11 nov. 2015.
- [20] ZYCH, D. et al. Fine-Tuning Photophysical Properties in Pyrene Derivatives: Unravelling the Impact of Substitution Patterns with Incorporation of a Strong Electron-Donating Group. **Dyes and Pigments**, v. 229, p. 112285, out. 2024.
- [21] HONG, Y.; LAM, J. W. Y.; TANG, B. Z. Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications. **Chemical Communications**, n. 29, p. 4332–4353, 2009.
- [22] SACHS, I. A revolução energética do século XXI. **Estudos Avancados**, v. 21, n. 59, p. 21–38, abr. 2007.
- [23] GASPARINI, A. **A urgência e os desafios da transição energética justa**. Acesso em 15 de maio de 2025. Disponível em: < <https://cee.fiocruz.br/?q=a-urgencia-e-os-desafios-da-transicao-energetica-justa-artigo-de-alexandre-gaspari>>.
- [24] KEELING, RALPH F; KEELING, C. D. **Atmospheric Monthly In Situ CO2 Data - Mauna Loa Observatory, Hawaii**. In **Scripps CO2 Program Data**. San DiegoUC San Diego Library Digital Collections, , 2017.
- [25] SORDI, A. et al. Hydrogen from biomass gas steam reforming for low temperature fuel cell: Energy and exergy analysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 159–169, mar. 2009.
- [26] ABREU, R. E. L. et al. Ethanol fuel adulteration with methanol assessed by cyclic voltammetry and multivariate calibration. **Fuel**, v. 156, p. 20–25, 2015.
- [27] KIM, B. C.; YAMAMOTO, T.; KIM, Y. H. In-Line Measurement of Water Content in Ethanol Using a PVA-Coated Quartz Crystal Microbalance. **Sensors**, v. 14, n. 1, p. 1564–1575, 2014.

- [28] FIGUEIREDO, M. K. K. et al. Biofuel ethanol adulteration detection using an ultrasonic measurement method. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 209–212, 2012.
- [29] FONSECA, R. R. F. et al. Photoluminescent Tb 3+ -based metal-organic framework as a sensor for detection of methanol in ethanol fuel. **Journal of Rare Earths**, v. 37, n. 3, p. 225–231, 2019.
- [30] LATHA, M. et al. N-doped oxidized carbon dots for methanol sensing in alcoholic beverages. **RSC Advances**, v. 10, n. 38, p. 22522–22532, 2020.
- [31] NAZRI, N. A. A. et al. Carbon quantum dots for optical sensor applications: A review. **Optics and Laser Technology**, v. 139, p. 106928, 2021.
- [32] PANDA, S. K.; SINGH, A. K. Combined experimental and TD-DFT study of a highly sensitive AIE-based probe for the detection of water in organic solvents and its application in inkless writing. **Journal of Molecular Liquids**, v. 375, p. 121381, 2023.
- [33] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964.
- [34] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.
- [35] RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p. 997–1000, mar. 1984.
- [36] FEYNMAN, R. **Quantum Mechanics And Path Integrals**. [s.l.] Dover Publications; Emended Editon edition (July 21, 2010), 1965.
- [37] R. A. MARCUS. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 24, n. 5, p. 966–978, 1956.
- [38] EINSTEIN, A. Emission and Absorption of Radiation in Quantum Theory. **Deutsche Physikalische Gesellschaft**, v. 18, 1916.
- [39] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 14 jan. 1927.
- [40] KIER, L. B. **Molecular Modeling: Principles and Applications** By Andrew Leach. Longman, Edinburgh. 1996. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 40, n. 18, p. 2969–2969.
- [41] MACKERELL, A. D. et al. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 18, p. 3586–3616, 1998.

- [42] SCHMID, N. et al. Definition and testing of the GROMOS force-field versions 54A7 and 54B7. **European Biophysics Journal**, v. 40, n. 7, p. 843–856, 2011.
- [43] CASE, D. A. et al. AmberTools. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 63, n. 20, p. 6183–6191, 23 out. 2023.
- [44] JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 6, p. 1657–1666, 1998.
- [45] KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. **Discussions of the Faraday Society**, v. 9, p. 14–19, 1950.
- [46] JABŁOŃSTSKI, A. Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes [6]. **Nature**, v. 131, n. 3319, p. 839–840, jun. 1933.
- [47] FÖRSTER, T.; KASPER, K. (EDS.). Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 1, n. 5\_6, p. 275–277, 1954.
- [48] VOSKUHL, J.; GIESE, M. Mesogens with aggregation-induced emission properties: Materials with a bright future. **Aggregate**, v. 3, n. 1, fev. 2022.
- [49] LEUNG, N. L. C. et al. Restriction of intramolecular motions: The general mechanism behind aggregation-induced emission. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 47, p. 15349–15353, 17 nov. 2014.
- [50] ZENG, J. et al. Steric influences on the photophysical properties of pyrene-based derivatives; mechanochromism and their pH-responsive ability. **Dyes and Pigments**, v. 200, p. 110123, 2022.
- [51] CRAWFORD, A. G. et al. Experimental and theoretical studies of the photophysical properties of 2- and 2,7-functionalized pyrene derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 34, p. 13349–13362, 2011.
- [52] FENG, X. et al. Aggregation behaviour of pyrene-based luminescent materials, from molecular design and optical properties to application. **Chemical Society Reviews**, v. 52, n. 19, p. 6715–6753, 2023.
- [53] CAI, X.-M. et al. **Pyrene-Based AIE System: A Bridge Model to Regulate Aggregate Structures**. **ChemRxiv**, 27 mar. 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-xrtp1>>.
- [54] MCRAE, E. G.; KASHA, M. Enhancement of phosphorescence ability upon aggregation of dye molecules [6]. **The Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 4, p. 721–722, 1958.
- [55] KASHA, M. Relation between exciton bands and conduction bands in

- molecular lamellar systems. **Reviews of Modern Physics**, v. 31, n. 1, p. 162–169, jan. 1959.
- [56] CHAO, J. BIN et al. A simple fluorescent pH probe and its application in cells. **Chemical Papers**, v. 73, n. 6, p. 1481–1488, jun. 2019.
- [57] AHN, T. et al. Development of peptide substrates for trypsin based on monomer/excimer fluorescence of pyrene. **Analytical Biochemistry**, v. 306, n. 2, p. 247–251, jul. 2002.
- [58] HE, X. et al. A fast and high-quality charge model for the next generation general AMBER force field. **The Journal of Chemical Physics**, v. 153, n. 11, 21 set. 2020.
- [59] JORGENSEN, W. L. Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 10. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 2, p. 335–340, 1981.
- [60] NEESE, F. **Software update: The ORCA program system—Version 5.0. WIREs Computational Molecular Science**, 7 set. 2022. Disponível em: <<https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wcms.1606>>.
- [61] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
- [62] SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 4, p. 2571–2577, 15 ago. 1992.
- [63] KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1 fev. 1995.
- [64] CALDEWEYHER, E. et al. Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 16, p. 8499–8512, 2020.
- [65] SCHÄFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 8, p. 5829–5835, 15 abr. 1994.
- [66] ZHURKO, G. A.; ZHURKO, D. A. **Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations.** , [s.d.].
- [67] HANWELL, M.; HUTCHISON, G. **Avogadro.** , [s.d.]. Disponível em: <<https://github.com/openchemistry/avogadrolibs>>.

- [68] HALGREN, T. A. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. **Journal of Computational Chemistry**, v. 17, n. 5–6, p. 490–519, abr. 1996.
- [69] SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 4, p. 2571–2577, ago. 1992.
- [70] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 12 maio 2008.
- [71] STAROVEROV, V. N. et al. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 23, p. 12129–12137, 15 dez. 2003.
- [72] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 1–3, p. 51–57, 2004.
- [73] LIN, Y.-S. et al. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 1, p. 263–272, 8 jan. 2013.
- [74] JORGENSEN, W. L. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 2, p. 926–935, 15 jul. 1983.
- [75] ALEXANDER, S. T. The Method of Steepest Descent. **Adaptive Signal Processing**, p. 46–67, 1986.
- [76] SCHNEIDER, T.; STOLL, E. Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. **Physical Review B**, v. 17, n. 3, p. 1302–1322, 1978.
- [77] BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 15 out. 1984.
- [78] VERLET, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Physical Review**, v. 159, n. 1, p. 98–103, 5 jul. 1967.
- [79] RYCKAERT, J.-P.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H. J. . Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. **Journal of Computational Physics**, v. 23, n. 3, p. 327–341, mar. 1977.

- [80] DARDEN, T.; YORK, D.; PEDERSEN, L. Particle mesh Ewald: An  $N \cdot \log(N)$  method for Ewald sums in large systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 12, p. 10089–10092, 15 jun. 1993.
- [81] MERZ, V. et al. Pyrene-Based “Turn-Off” Probe with Broad Detection Range for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  Ions. **Chemistry - A European Journal**, v. 27, n. 31, p. 8118–8126, jun. 2021.
- [82] HERBSTEIN, F. H.; MARSH, R. E.; SAMSON, S. X-ray diffraction study of the crystal structure of the  $\pi$ -molecular compound pyrene ... pyromellitic dianhydride at 19 K. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 50, n. 2, p. 174–181, abr. 1994.
- [83] CEZAR, H. M.; CANUTO, S.; COUTINHO, K. DICE: A Monte Carlo Code for Molecular Simulation Including the Configurational Bias Monte Carlo Method. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 60, n. 7, p. 3472–3488, jul. 2020.
- [84] JORGENSEN, W. L. Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 10. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 2, p. 335–340, 1981.
- [85] MANGAN, D. et al. A novel enzymatic method for the measurement of lactose in lactose-free products. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 2, p. 947–956, 2019.
- [86] BABA, H.; AOI, M. Vapor-phase fluorescence spectra from the second excited singlet state of pyrene and its derivatives. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 46, n. 2, p. 214–222, 1973.
- [87] GALISINOVA, J. Study of Local Anaesthetics. Part 203\*. Micellization of Heptacainium Chloride Studied By Spectral Methods in Aqueous Solution. **Journal of Bioequivalence & Bioavailability**, v. 05, n. 04, 2013.
- [88] BRUCE, A. C.; KLEIN, J. J.; SAHYUN, M. R. V. Unique solvent properties of straight-chain carboxylic acids for electron-transfer photoreactions. **JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY**, v. 131, n. 1–3, p. 27–31, fev. 2000.
- [89] STREET, K. W.; ACREE, W. E. THE PY SOLVENT POLARITY SCALE - BINARY SOLVENT MIXTURES USED IN REVERSED-PHASE LIQUID-CHROMATOGRAPHY. **JOURNAL OF LIQUID CHROMATOGRAPHY**, v. 9, n. 13, p. 2799–2808, 1986.
- [90] ZOU, J. W.; YU, Q. S.; SHANG, Z. C. Correlation between empirical solvent polarity scales and computed quantities derived from molecular surface electrostatic potentials. **JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-PERKIN**

**TRANSACTIONS 2**, n. 8, p. 1439–1443, 2001.

- [91] ZOU, J. W.; YU, Q. S.; SHANG, Z. C. Theoretical analysis of solvatochromic polarity scales on alcoholic solvents. **ACTA CHIMICA SINICA**, v. 58, n. 10, p. 1247–1253, 2000.
- [92] KARPOVICH, D. S.; BLANCHARD, G. J. Relating the polarity-dependent fluorescence response of pyrene to vibronic coupling. Achieving a fundamental understanding of the py polarity scale. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 12, p. 3951–3958, 1995.
- [93] PRADO, E. A. et al. Static and dynamic fluorescence of pyrene as probes of site polarity and morphology in ethylene-co-(vinyl acetate) (Eva) films. **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B**, v. 104, n. 25, p. 5905–5914, jun. 2000.
- [94] MAZOR, S.; VANOUNOU, S.; FISHOV, I. Pyrene as a membrane depth gauge: Wavelength selective fluorescence approach to monitor pyrene localizations in the membrane. **CHEMISTRY AND PHYSICS OF LIPIDS**, v. 165, n. 1, p. 125–131, jan. 2012.
- [95] DONG, D. C.; WINNIK, M. A. The Py scale of solvent polarities. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 62, n. 11, p. 2560–2565, 1 nov. 1984.
- [96] DONG, D. C.; WINNIK, M. A. THE P y SCALE OF SOLVENT POLARITIES. SOLVENT EFFECTS ON THE VIBRONIC FINE STRUCTURE OF PYRENE FLUORESCENCE and EMPIRICAL CORRELATIONS WITH E T and Y VALUES. **Photochemistry and Photobiology**, v. 35, n. 1, p. 17–21, jan. 1982.
- [97] PARAC, M.; GRIMME, S. A TDDFT study of the lowest excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemical Physics**, v. 292, n. 1, p. 11–21, jul. 2003.
- [98] AL-DAHASH, G. et al. Study of the Electronic and Spectroscopic Properties for Pyrene: B3LYP / DFT Calculations. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 8, p. 138–148, 1 set. 2014.
- [99] GAJDA, Ł. et al. Method and basis set dependence of the NICS indexes of aromaticity for benzene. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 265–275, 8 abr. 2018.
- [100] FENG, X. et al. Aggregation behaviour of pyrene-based luminescent materials, from molecular design and optical properties to application. **Chemical Society Reviews**, v. 52, n. 19, p. 6715–6753, 2023.
- [101] ISLAM, M. M. et al. Pyrene-based aggregation-induced emission luminogens and their applications. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 3, n. 5, p. 762–781, 2019.

## APÊNDICE A – COORDENADAS CARTESIANAS

Neste apêndice serão apresentadas as coordenadas cartesianas obtidas das otimizações de geometrias do estado fundamental  $S_0$  relativas ao pireno monômero, dímero e sensor nos modelos 1 e 2 que foram utilizadas na elaboração do trabalho.

### A1. Pireno Monômero – Modelo 1

6	0.410460000	-0.004038000	-2.441985000
6	0.410460000	-1.048165000	-1.461213000
6	0.410460000	1.302404000	-2.081028000
6	0.410460000	-0.689213000	-0.084693000
6	0.410460000	1.694953000	-0.703407000
6	0.410460000	0.680164000	0.293581000
1	0.410459000	-0.282992000	-3.488903000
6	0.410460000	-2.402744000	-1.809035000
6	0.410460000	-1.704003000	0.912295000
6	0.410460000	1.039116000	1.670100000
6	0.410460000	-3.045008000	0.515624000
6	0.410460000	-3.386847000	-0.829895000
1	0.410461000	-2.678661000	-2.856630000
6	0.410460000	-1.311453000	2.289916000
1	0.410460000	-3.819180000	1.273339000
1	0.410460000	-4.430325000	-1.118392000
6	0.410460000	3.035959000	-0.306736000
6	0.410461000	2.393694000	2.017922000
6	0.410459000	3.377797000	1.038783000
1	0.410459000	2.079335000	-2.836171000
6	0.410460000	-0.005011000	2.650873000
1	0.410459000	-2.088385000	3.045059000
1	0.410460000	2.669611000	3.065518000
1	0.410461000	4.421276000	1.327280000
1	0.410460000	0.273943000	3.697791000
1	0.410460000	3.810131000	-1.064450000

**A2. Pireno Monômero – Modelo 2**

6	0.552130000	2.499917000	-1.690822000
6	1.133721000	1.183442000	-1.652859000
6	-0.604255000	2.783481000	-1.023012000
6	0.474038000	0.165498000	-0.896091000
6	-1.288666000	1.777620000	-0.253876000
6	-0.733858000	0.461714000	-0.198251000
1	1.061561000	3.275123000	-2.270005000
6	2.326919000	0.867602000	-2.328866000
6	1.029795000	-1.149498000	-0.835176000
6	-1.384159000	-0.554909000	0.567039000
6	2.223053000	-1.422124000	-1.528388000
6	2.861582000	-0.421409000	-2.263806000
1	2.832060000	1.646833000	-2.906327000
6	0.353891000	-2.156396000	-0.058374000
1	2.647743000	-2.424296000	-1.479165000
1	3.790942000	-0.656138000	-2.789666000
6	-2.472889000	2.047781000	0.454072000
6	-2.567848000	-0.240836000	1.262093000
6	-3.102463000	1.049761000	1.204073000
1	-1.033443000	3.788619000	-1.058357000
6	-0.799887000	-1.869936000	0.612331000
1	0.803166000	-3.152301000	-0.021399000
1	-3.049453000	-1.026303000	1.850712000
1	-4.015962000	1.302745000	1.748293000
1	-1.311432000	-2.629817000	1.206493000
1	-2.904525000	3.049929000	0.428922000
8	-4.591316000	4.748083000	1.195113000
1	-4.568913000	4.779050000	0.226292000
1	-3.702000000	5.031365000	1.457760000
8	-0.055172000	1.548371000	2.829661000
1	0.147279000	2.189202000	2.133012000
1	-0.991971000	1.357847000	2.671906000
8	2.415645000	-4.859945000	-0.695798000
1	3.255859000	-4.480359000	-1.036534000
1	1.841202000	-4.840781000	-1.475334000
8	-5.863191000	2.556777000	2.389454000
1	-6.220758000	2.093973000	1.617216000
1	-5.391766000	3.316241000	1.984499000
8	4.697672000	-3.691987000	-1.776258000
1	5.073372000	-4.295733000	-2.436500000
1	5.397861000	-3.621233000	-1.107673000

8	-3.295954000	-3.212405000	2.764454000
1	-2.449265000	-3.387037000	3.202785000
1	-3.271933000	-3.808112000	2.000176000

### A3. Pireno Dímero – Modelo 1

6	1.765377000	-0.063191000	-1.341579000
6	1.867485000	-1.111117000	-0.368442000
6	1.711991000	1.240060000	-0.970432000
6	1.907271000	-0.759466000	1.009769000
6	1.752171000	1.624367000	0.409514000
6	1.848494000	0.605769000	1.398080000
1	1.728486000	-0.338155000	-2.389233000
6	1.925657000	-2.462048000	-0.726648000
6	2.001819000	-1.777351000	1.998725000
6	1.879594000	0.956138000	2.776242000
6	2.059371000	-3.115047000	1.593057000
6	2.021997000	-3.449983000	0.246180000
1	1.892060000	-2.731565000	-1.775663000
6	2.026965000	-1.393778000	3.378237000
1	2.121318000	-3.890592000	2.346864000
1	2.062071000	-4.491083000	-0.049391000
6	1.690431000	2.960678000	0.815658000
6	1.814738000	2.306912000	3.135177000
6	1.721039000	3.293888000	2.164142000
1	1.627158000	2.020963000	-1.716996000
6	1.968690000	-0.090962000	3.749217000
1	2.079407000	-2.175627000	4.126437000
1	1.823731000	2.574291000	4.184566000
1	1.656561000	4.332769000	2.461401000
1	1.974330000	0.182833000	4.797065000
1	1.602738000	3.736321000	0.064358000
6	-1.650629000	0.447257000	0.045320000
6	-1.561877000	-0.599822000	1.018340000
6	-1.708880000	1.750081000	0.416268000
6	-1.530829000	-0.249408000	2.396496000
6	-1.684118000	2.133690000	1.795766000
6	-1.589645000	1.115841000	2.784769000
1	-1.656454000	0.173433000	-1.002513000
6	-1.496668000	-1.950584000	0.659440000
6	-1.434436000	-1.267983000	3.385081000
6	-1.549794000	1.467530000	4.162971000
6	-1.372726000	-2.604313000	2.978969000

6	-1.403184000	-2.937556000	1.630491000
1	-1.505880000	-2.218005000	-0.389932000
6	-1.394278000	-0.883651000	4.765006000
1	-1.285094000	-3.379928000	3.730306000
1	-1.338701000	-3.976447000	1.333273000
6	-1.741512000	3.471404000	2.201402000
6	-1.608041000	2.818457000	4.521155000
6	-1.704276000	3.806361000	3.548285000
1	-1.761370000	2.531914000	-0.331945000
6	-1.447724000	0.419604000	5.136115000
1	-1.309420000	-1.664518000	5.511604000
1	-1.574476000	3.088007000	5.570162000
1	-1.744472000	4.847467000	3.843818000
1	-1.410757000	0.694609000	6.183756000
1	-1.803742000	4.246977000	1.447647000

#### A4. Pireno Dímero – Modelo 2

6	3.393229000	1.031311000	-1.975175000
6	3.132019000	-0.147599000	-1.194263000
6	3.491919000	2.262602000	-1.391297000
6	2.997096000	-0.012991000	0.220893000
6	3.354575000	2.428363000	0.030721000
6	3.109825000	1.270653000	0.831826000
1	3.488495000	0.918722000	-3.056608000
6	2.987975000	-1.416226000	-1.782300000
6	2.738467000	-1.166261000	1.022934000
6	2.968996000	1.401370000	2.246442000
6	2.616726000	-2.417932000	0.394424000
6	2.733086000	-2.536352000	-0.990826000
1	3.037690000	-1.500611000	-2.869444000
6	2.592499000	-1.002455000	2.444121000
1	2.412707000	-3.293761000	1.012449000
1	2.597431000	-3.512955000	-1.456612000
6	3.452225000	3.684345000	0.654793000
6	3.083928000	2.676104000	2.829856000
6	3.321894000	3.801840000	2.040027000
1	3.670477000	3.145648000	-2.009928000
6	2.699283000	0.225287000	3.028732000
1	2.369781000	-1.889028000	3.041308000
1	2.987597000	2.773621000	3.911594000
1	3.397745000	4.785053000	2.509655000
1	2.535983000	0.355024000	4.101285000

1	3.634490000	4.570500000	0.040465000
6	-0.550313000	-1.011086000	-1.457052000
6	-0.759574000	-1.794654000	-0.270429000
6	-0.372736000	0.338902000	-1.379503000
6	-0.758670000	-1.139789000	0.999179000
6	-0.352592000	1.025721000	-0.117292000
6	-0.543738000	0.267664000	1.077899000
1	-0.523363000	-1.514346000	-2.427353000
6	-0.970716000	-3.184099000	-0.325494000
6	-0.965266000	-1.898310000	2.191732000
6	-0.516464000	0.918318000	2.349409000
6	-1.201806000	-3.283232000	2.091220000
6	-1.201557000	-3.914975000	0.842562000
1	-0.918660000	-3.686369000	-1.293361000
6	-0.915787000	-1.223079000	3.461005000
1	-1.377399000	-3.854219000	3.006007000
1	-1.378776000	-4.992514000	0.782793000
6	-0.143698000	2.412902000	-0.021133000
6	-0.291910000	2.304665000	2.394362000
6	-0.112258000	3.041780000	1.222765000
1	-0.231642000	0.924705000	-2.289564000
6	-0.701709000	0.122293000	3.533901000
1	-1.022249000	-1.830433000	4.362369000
1	-0.237237000	2.816740000	3.358126000
1	0.070828000	4.113658000	1.310332000
1	-0.649190000	0.614515000	4.508008000
1	0.005412000	2.990081000	-0.937827000
8	0.318097000	5.621171000	3.190598000
1	1.045082000	5.487789000	3.830863000
1	-0.442512000	5.203107000	3.618835000
8	3.517800000	3.283442000	6.351568000
1	3.175179000	4.095981000	5.914548000
1	4.333003000	3.079104000	5.869024000
8	1.306320000	-5.577084000	-0.568678000
1	2.244320000	-5.701641000	-0.356037000
1	0.984524000	-4.961866000	0.109252000
8	1.572657000	-4.201282000	3.230875000
1	0.903894000	-3.928157000	2.578622000
1	1.789853000	-5.110855000	2.970844000
8	-0.071034000	-2.310018000	-4.511463000
1	0.638239000	-1.633900000	-4.557655000
1	0.295264000	-3.025759000	-3.955776000
8	0.567679000	-4.656717000	-3.066723000
1	-0.221380000	-5.181810000	-3.265884000

1	0.860996000	-4.989260000	-2.187873000
8	1.530585000	1.443173000	5.958201000
1	2.272365000	2.067741000	6.137310000
1	1.044223000	1.891807000	5.252583000
8	1.109543000	2.172855000	-3.871296000
1	1.814181000	2.766960000	-4.228089000
1	1.376358000	2.078907000	-2.943069000
8	3.227927000	3.688467000	-4.685848000
1	3.358980000	4.496393000	-4.164873000
1	4.052328000	3.192940000	-4.557975000
8	-0.296574000	-4.085076000	5.370538000
1	0.010198000	-3.350348000	5.922067000
1	0.407390000	-4.161225000	4.692908000
8	1.902871000	-0.320754000	-4.743388000
1	1.587276000	0.578974000	-4.477398000
1	2.135449000	-0.223544000	-5.679101000
8	2.440259000	5.503585000	5.093918000
1	2.063723000	6.069616000	5.789140000
1	3.152963000	6.045359000	4.714333000

#### A5. Sensor PyQ – Modelo 1

1	10.820600000	-13.544807000	-4.202075000
1	10.397780000	-14.870385000	-2.160712000
6	11.633834000	-13.757966000	-3.520039000
6	11.394646000	-14.503422000	-2.373067000
1	11.211215000	-15.929558000	-0.092425000
1	13.093923000	-12.711978000	-4.695941000
6	12.908962000	-13.289097000	-3.798048000
1	13.266207000	-11.534609000	-0.224327000
6	12.429432000	-14.792441000	-1.477957000
1	13.888139000	-12.527357000	1.923704000
6	12.209847000	-15.558973000	-0.290165000
1	14.537999000	-12.358398000	4.165625000
6	14.260864000	-11.355963000	0.162125000
6	13.975013000	-13.551927000	-2.928975000
6	14.617147000	-11.928395000	1.400138000
6	13.741086000	-14.309581000	-1.750080000
6	13.224794000	-15.820617000	0.568950000
6	15.378287000	-12.996758000	3.876138000
1	14.883764000	-10.186425000	-1.513804000
1	13.049815000	-16.404653000	1.464755000
1	15.000982000	-13.876492000	3.349269000

6	15.153397000	-10.610226000	-0.555733000
1	15.482848000	-12.521147000	-4.086892000
1	15.920449000	-13.309537000	4.765442000
6	15.297936000	-13.082734000	-3.178767000
6	15.883004000	-11.758548000	1.915138000
6	14.807573000	-14.567558000	-0.843285000
8	16.312314000	-12.284721000	3.083105000
6	14.546106000	-15.328951000	0.331155000
6	16.458026000	-10.405342000	-0.051321000
6	16.314512000	-13.307553000	-2.308839000
6	16.843840000	-10.980647000	1.192425000
6	16.109105000	-14.041723000	-1.095879000
6	15.587787000	-15.554444000	1.234908000
1	17.180635000	-9.191151000	-1.683527000
1	15.402204000	-16.146957000	2.122571000
6	17.429160000	-9.634779000	-0.727501000
1	17.299619000	-12.924916000	-2.518344000
7	18.086259000	-10.823655000	1.708395000
6	17.123049000	-14.240005000	-0.121237000
6	16.832428000	-15.003208000	1.017311000
6	18.663741000	-9.449999000	-0.170024000
6	18.958561000	-10.081203000	1.060135000
1	17.611125000	-15.143090000	1.756737000
7	18.926397000	-12.951788000	-1.107124000
6	18.448908000	-13.639911000	-0.140918000
8	20.165110000	-11.355311000	-2.942443000
1	19.414586000	-8.851827000	-0.668390000
1	19.021353000	-13.764779000	0.783930000
6	20.325304000	-9.962802000	1.685435000
6	20.609547000	-11.465037000	-1.816886000
8	21.298421000	-10.819636000	1.032239000
7	20.122457000	-12.357952000	-0.894837000
1	20.270268000	-10.309338000	2.713924000
1	20.691218000	-8.934155000	1.657015000
1	20.490019000	-12.303561000	0.051024000
6	22.021255000	-10.271853000	-0.007691000
6	21.753704000	-10.612643000	-1.341422000
1	23.243734000	-9.157551000	1.340620000
6	23.057230000	-9.394204000	0.301120000
6	22.555271000	-10.049156000	-2.339538000
1	22.323188000	-10.302988000	-3.364662000
6	23.841770000	-8.852930000	-0.705174000
6	23.591698000	-9.184819000	-2.033674000
1	24.649960000	-8.178635000	-0.452186000

1	24.201398000	-8.768688000	-2.824686000
---	--------------	--------------	--------------

## A6. Sensor PyQ – Modelo 2

1	15.037695000	23.851973000	22.534618000
1	15.847965000	22.552574000	24.498085000
6	15.944297000	23.247103000	22.450747000
6	16.396905000	22.519791000	23.553165000
1	17.498039000	21.022424000	25.527970000
1	16.288169000	23.780055000	20.381131000
6	16.643550000	23.208079000	21.242512000
1	16.855042000	18.593112000	22.598158000
6	17.561965000	21.734937000	23.468016000
1	16.041960000	19.852490000	20.642829000
6	18.051314000	20.976810000	24.586008000
1	16.075073000	21.321976000	18.911013000
6	17.334016000	18.425742000	21.630840000
6	17.808473000	22.430693000	21.112691000
6	16.865779000	19.152927000	20.509976000
6	18.279791000	21.682678000	22.232940000
6	19.181252000	20.217686000	24.480208000
6	15.943268000	20.493216000	18.197990000
1	18.747639000	16.986185000	22.389307000
1	19.548067000	19.645240000	25.336391000
1	15.818706000	20.901395000	17.186508000
6	18.380788000	17.539791000	21.522905000
1	18.194325000	22.938605000	19.030853000
1	15.044360000	19.916805000	18.475728000
6	18.542938000	22.349626000	19.883703000
6	17.462596000	18.998443000	19.270224000
6	19.448122000	20.871247000	22.112987000
8	17.090293000	19.656564000	18.152066000
6	19.909548000	20.136268000	23.246577000
6	19.002463000	17.341917000	20.262025000
6	19.643041000	21.553238000	19.753596000
6	18.549932000	18.070198000	19.117475000
6	20.130394000	20.770235000	20.858429000
6	21.056881000	19.329560000	23.117711000
1	20.455189000	15.869434000	20.919694000
1	21.415500000	18.772047000	23.986879000
6	20.069392000	16.429813000	20.064225000
1	20.153705000	21.537940000	18.789982000

7	19.103769000	17.890994000	17.890494000
6	21.254543000	19.906298000	20.758758000
6	21.706812000	19.217495000	21.900652000
6	20.600837000	16.255123000	18.806018000
6	20.074699000	17.006447000	17.726343000
1	22.575959000	18.566117000	21.800053000
7	22.915976000	18.882009000	19.378791000
6	21.897537000	19.666903000	19.469441000
8	23.369693000	20.696469000	17.115393000
1	21.418188000	15.553947000	18.627357000
1	21.445729000	20.117986000	18.582148000
6	20.653554000	16.872636000	16.338135000
6	23.484477000	19.463874000	17.050336000
8	21.460804000	18.035061000	16.123178000
7	23.398323000	18.629593000	18.113101000
1	19.858543000	16.844208000	15.578692000
1	21.270531000	15.964191000	16.261473000
1	23.703128000	17.667889000	17.986622000
6	22.550824000	17.984704000	15.316731000
6	23.653592000	18.750707000	15.745553000
1	21.728361000	16.734706000	13.759803000
6	22.601068000	17.293280000	14.101628000
6	24.782741000	18.864079000	14.932507000
1	25.630890000	19.475919000	15.243996000
6	23.755632000	17.384041000	13.316215000
6	24.842533000	18.167378000	13.721835000
1	23.796457000	16.847173000	12.364557000
1	25.743450000	18.252186000	13.111939000
8	19.036385000	17.909699000	13.680165000
1	18.222399000	17.400836000	13.808473000
1	18.984150000	18.585772000	14.393777000
8	27.720557000	19.834332000	13.741849000
1	28.068856000	19.822356000	14.646264000
1	27.176181000	20.636100000	13.733616000
8	18.902898000	19.671197000	15.821119000
1	18.049559000	20.125724000	15.891489000
1	18.889001000	19.029692000	16.591254000
8	23.078273000	22.381681000	19.330619000
1	23.253081000	21.796958000	18.566368000
1	23.475876000	21.896789000	20.067572000
8	20.698880000	21.623433000	16.687585000
1	21.617627000	21.306172000	16.657676000
1	20.153197000	20.881024000	16.346259000