ESTUDO TEÓRICO DA 2,4-DINITRODIFENILAMINA ATRAVÉS DE MÉTODOS BASEADOS NA TD-DFT

BORGES, J. M. G. (IFRN); LEAL, R. C. (IFRN)

Palavras Chave: 2,4-dinitrodifenilamina, efeito do solvente, DFT.

INTRODUÇÃO

A 2,4-dinitrodifenilamina, Figura 1, é um composto formado pelo processo de degradação de difenilamina, bastante utilizado como estabilizador na produção de explosivos. Pode atuar como um quimiossensor aniônico em solução, justamente por apresentar características especiais.¹

Figura 1: Geometria da 2,4-dinitrodifenilamina.

O presente trabalho tem como objetivo descrever, através de cálculos teóricos baseados na TD-DFT, o comportamento óptico da espécie 2,4-dinitrodifenilamina [1] e sua forma aniônica análoga [2].

METODOLOGIA

Todos os cálculos foram realizados com o software *Gaussian 09W*.² As geometrias de equilíbrio foram obtidas, no vácuo, com funcional híbrido B3LYP e conjunto de base 6-31+G(d). Após as otimizações foram realizados cálculos TD-DFT (*Time Dependent – Density Functional Theory*) no vácuo e DMSO utilizando o modelo de solvatação implícito CPCM, variando o funcional com o mesmo conjunto de funções de base. Utilizou-se o valor *default* para o parâmetro largura à meia altura das bandas de absorção (FWHM) na obtenção de todos os espectros.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores dos máximos de absorção são comparados entre si e com as informações experimentais, Tabela 1. Os aspectos qualitativos podem ser conferidos na Figura 2.

Os métodos CAM-B3LYP e ω B97XD não diferem significativamente, veja o DAM (Desvio Absoluto Médio), apresentando portanto melhor desempenho entre os funcionais testados.

Tabela 1- $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) para o 2,4-dinitrodifenilamina.

Modelo Teórico	B3LYP	M06-2X	CAM-B3LYP	PBE1	ω B97XD	DAM
[1]	387	326	325	384	322	33,4
	[-18]	[43]	[44]	[-15]	[47]	
[1]	420	358	361	393	356	21,4
(DMSO)	[-51]	[11]	[8]	[-24]	[13]	
	389 e	351 e	376 e	414 e	364 e	
[2]	403	367	584	738	560 [67]	90,0
	[71]	[108]	[73]	[131]		
	420 e	367 e	364 e	390 e	383 e	
[2]	770	435	539	710	440	90,2
(DMSO)	[144]	[66]	[56,5]	[129]	[55,5]	
DAM	71	57	45,4	74,8	45,6	#

*Exp. (DMSO): [1] $\lambda_{\text{máx}}$ = 369 nm e [2] $\lambda_{\text{máx}}$ = 436 e 498 nm

Figura 2- (a) molécula neutra no vácuo, (b) molécula neutra em DMSO, (c) molécula desprotonada no vácuo, (d) molécula desprotonada em DMSO.

CONCLUSÃO

Dentre os melhores funcionais testados, CAM-B3LYP e ω B97XD, percebe-se que a inclusão do efeito de solvatação diminui bastante o erro, uma vez que aproxima-se ainda mais das condições realísticas.

REFERÊNCIAS

¹ MARINI, V. G.; Zimmermann, L. M.; Machado, V. G. *Spectrochimica Acta Part A*, 75, **2010**, 799–806.

² <<http://www.gaussian.com>>. Acessado em, agosto de 2016.