



Análise Computacional das Propriedades Espectroscópicas de Derivados do Pireno Utilizando DFT e TD-DFT

Henrique Cézar Figueirêdo Assunção¹, Hellen Karoline da Silva Neri²,
Juliana Angeiras Batista da Silva³

¹ Estudante do Bacharelado em Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia da
Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste (UFPE - CAA)
, Caruaru, Pernambuco, Brasil (henrique.figueiredo@ufpe.br)

² Estudante de Licenciatura em Física da Universidade Federal de Pernambuco, Centro
Acadêmico do Agreste (UFPE - CAA), Caruaru, Pernambuco, Brasil

³ Professora da UFPE-CAA/NICEN (Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da
Natureza), orientadora, Caruaru, Pernambuco, Brasil

Resumo: Este trabalho investigou as propriedades espectroscópicas e eletrônicas do pireno, aminopireno e nitropireno usando DFT e TD-DFT (funcionais B3LYP e CAM-B3LYP) no Gaussian. A análise das frequências vibracionais confirmou a estabilidade estrutural das geometrias otimizadas. Os resultados mostraram que a substituição por grupos amino e nitro modifica a absorção eletrônica e a funcionalização do pireno altera suas propriedades, evidenciando o potencial da modelagem para aplicações optoeletrônicas

Palavras-chave: Pireno; Teoria do Funcional da Densidade (DFT); Espectroscopia UV-Vis; Transferência Intramolecular de Carga (ICT); CAM-B3LYP.

INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) constituem uma importante classe de compostos orgânicos devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas, que despertam interesse em áreas como química de materiais, sensores e dispositivos optoeletrônicos. Entre seus derivados destacam-se o aminopireno e o nitropireno, obtidos pela substituição funcional do pireno pelos grupos amino ($-NH_2$) e nitro ($-NO_2$), respectivamente^(4, 5). Essas modificações promovem alterações na distribuição da densidade eletrônica do sistema π -conjugado, influenciando diretamente as propriedades espectroscópicas e eletrônicas dessas moléculas⁽³⁾.

Métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), juntamente com sua extensão dependente do tempo (TD-DFT), têm sido amplamente empregados para investigar propriedades estruturais e espectroscópicas de sistemas conjugados^(1, 6). Em particular, a simulação de espectros eletrônicos de absorção permite identificar as principais transições eletrônicas e relacioná-las aos orbitais moleculares envolvidos, fornecendo informações sobre possíveis processos de transferência intramolecular de carga (ICT).

Este estudo tem como propósito central a investigação dos espectros de absorção eletrônica, além da verificação de potenciais mecanismos de

transferência intramolecular de carga por meio das metodologias DFT e TD-DFT.

O procedimento metodológico envolveu a realização de otimizações de geometria, complementadas por cálculos de frequências vibracionais, assegurando que as configurações estruturais alcançadas representassem mínimos reais na superfície de energia potencial, conforme indicado pela inexistência de frequências imaginárias. Posteriormente, procedeu-se ao cálculo dos espectros de absorção eletrônica e ao exame dos orbitais moleculares vinculados às transições de maior relevância, visando mapear a presença de transferência intramolecular de carga nos complexos analisados.

Contudo, nota-se que, apesar da relevância desses derivados, a literatura científica carece de investigações comparativas mais detalhadas sobre suas características espectroscópicas via DFT e TD-DFT, especialmente no que tange à análise aprofundada dos processos de transferência de carga.

MATERIAL E MÉTODOS

As moléculas de aminopireno e nitropireno foram modeladas e analisadas utilizando o software GaussView como interface gráfica para construção e visualização das estruturas moleculares⁽²⁾. Inicialmente, foram realizadas as modelagens das moléculas em suas formas puras e, posteriormente,

sistemas funcionalizados foram obtidos a fim de investigar alterações em suas propriedades eletrônicas e vibracionais.

Os cálculos computacionais foram conduzidos com o auxílio do pacote Gaussian, amplamente utilizado em estudos de química quântica baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT)⁽¹⁾. As análises tiveram como foco principal a obtenção e interpretação dos espectros vibracionais na região do infravermelho (IV), permitindo avaliar modificações estruturais decorrentes da funcionalidade molecular.

A análise dos espectros infravermelhos foi utilizada para identificar modos vibracionais característicos das moléculas estudadas, bem como possíveis deslocamentos de frequência associados às interações eletrônicas promovidas pela funcionalização.

As estruturas moleculares do pireno, aminopireno e nitropireno foram construídas utilizando o programa GaussView. As geometrias foram otimizadas no pacote Gaussian por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), empregando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de bases 6-31G(d)⁽⁶⁾. Posteriormente, foram realizados cálculos de frequências vibracionais para confirmar que as estruturas correspondem a mínimos da superfície de energia potencial. As propriedades espectroscópicas foram obtidas por meio de cálculos TD-DFT utilizando o funcional CAM-B3LYP, permitindo a simulação dos espectros eletrônicos de absorção, bem como a análise das principais transições eletrônicas e dos orbitais moleculares envolvidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aminopireno apresenta duas bandas principais de absorção aproximadamente entre 230–250 nm e 290–310 nm, ambas com intensidade relativamente elevada. Isso indica que a presença do grupo amino aumenta a probabilidade das transições eletrônicas, comportamento esperado para um substituinte doador de elétrons. Observa-se ainda uma pequena absorção em comprimentos de onda maiores (≈ 600 nm), porém com força do oscilador muito baixa, indicando uma transição pouco provável. A maior intensidade das bandas sugere maior interação eletrônica promovida pelo grupo amino, porém somente os orbitais confirmam ICT.

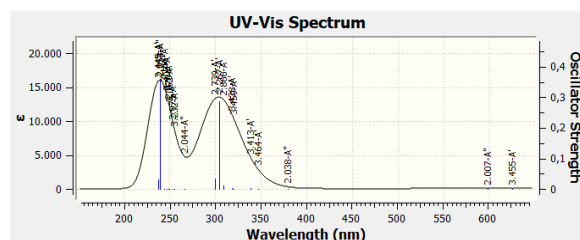


Figura 1. Aminopireno com o funcional CAM-B3LYP aplicado ao Gaussian

O nitropireno apresenta uma absorção predominante em torno de 330–360 nm, porém com intensidade significativamente menor quando comparada ao aminopireno. O grupo nitro possui caráter retirador de elétrons, estabilizando estados excitados de menor energia, produzindo um deslocamento para maiores comprimentos de onda. A baixa força do oscilador indica que essas transições são menos prováveis. Se os orbitais mostrarem HOMO distribuído no pireno e LUMO concentrado no grupo nitro, isso caracteriza uma transferência de carga bastante pronunciada.

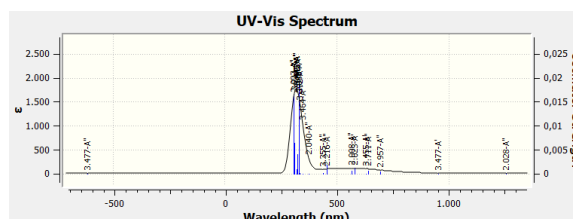


Figura 2. Nitropireno com o funcional CAM-B3LYP aplicado ao Gaussian

O sistema funcionalizado apresenta absorções intensas na região do ultravioleta, semelhantes ao pireno puro, porém observa-se o surgimento de estados excitados em comprimentos de onda muito elevados (até aproximadamente 1200 nm). Esse comportamento sugere redução do gap eletrônico e criação de estados eletrônicos intermediários pela funcionalização. Esses novos estados podem favorecer processos de transporte eletrônico. É o sistema que possui maior indício de redução do gap HOMO-LUMO.

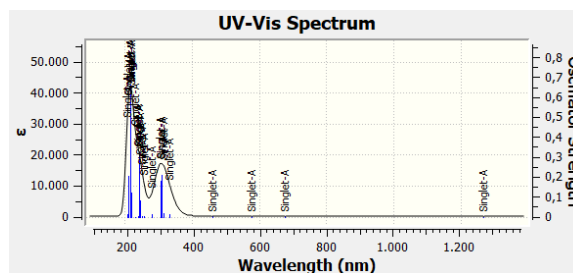


Figura 3. Pireno funcionalizado com funcional CAM-B3LYP aplicado ao Gaussian

O pireno puro apresenta bandas intensas entre aproximadamente 200 e 320 nm, características das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema aromático conjugado. Como a molécula apresenta elevada simetria e ausência de grupos fortemente doadores ou aceptores, não são esperadas transições com caráter significativo de transferência de carga. Este espectro serve como referência para avaliar as alterações provocadas pela funcionalização. É o espectro de comparação de todo o trabalho.

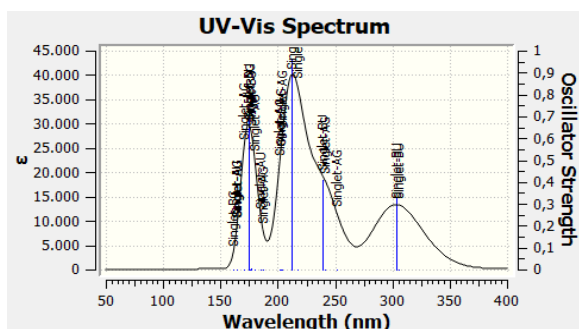


Figura 4. Pireno puro com funcional CAM-B3LYP aplicado ao Gaussian

Os resultados obtidos com B3LYP são bastante semelhantes aos obtidos utilizando CAM-B3LYP. As bandas principais permanecem praticamente nas mesmas regiões espectrais, indicando que ambos os funcionais descrevem adequadamente os estados eletrônicos locais do aminopireno. Diferenças discretas podem ocorrer na posição exata das transições. Para esse sistema, B3LYP e CAM-B3LYP apresentam comportamento semelhante.

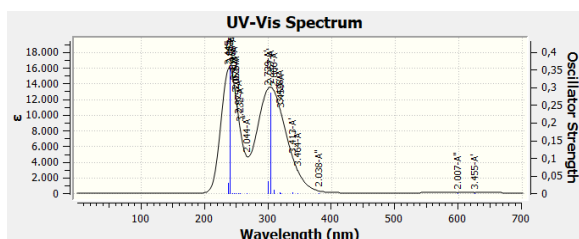


Figura 5. AminoPireno com funcional B3LYP aplicado ao Gaussian

O espectro apresenta transições concentradas na região de maior comprimento de onda, porém com intensidade reduzida. O funcional B3LYP tende a subestimar estados com caráter de transferência de carga de longo alcance, podendo deslocar levemente a posição das bandas. CAM-B3LYP tende a fornecer uma descrição mais confiável para moléculas contendo grupos aceptores como NO₂.

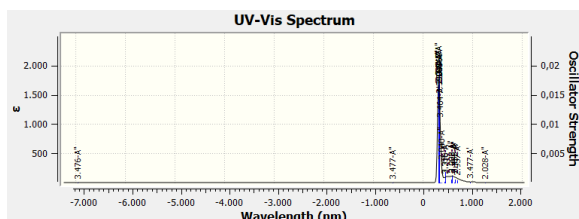


Figura 6. Nitropireno com funcional B3LYP aplicado ao Gaussian

Assim como observado para CAM-B3LYP, a funcionalização provoca o aparecimento de novos estados eletrônicos em baixas energias. Entretanto, o B3LYP pode superestimar a estabilização desses estados devido à ausência de correção explícita de

longo alcance. O efeito qualitativo da funcionalização é preservado.

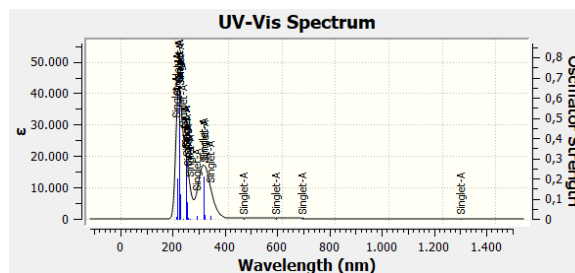


Figura 7. Pireno funcionalizado com funcional B3LYP aplicado ao Gaussian

O pireno apresenta comportamento semelhante ao observado com CAM-B3LYP, mantendo bandas intensas na região ultravioleta. Como esperado para uma molécula altamente conjugada, predominam transições $\pi \rightarrow \pi^*$. A ausência de grupos funcionais impede processos significativos de separação espacial da densidade eletrônica.

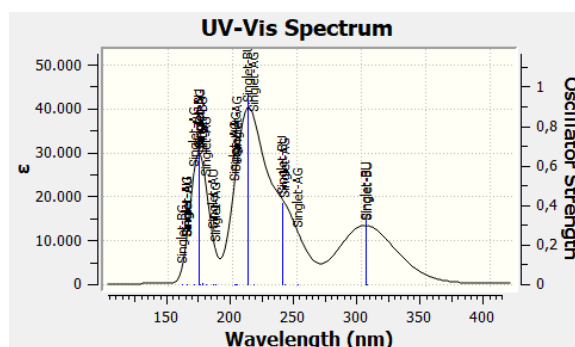


Figura 8. Pireno puro com funcional B3LYP aplicado ao Gaussian

A análise das frequências vibracionais confirmou que todas as estruturas otimizadas apresentam apenas frequências positivas, indicando que correspondem a mínimos locais na superfície de energia potencial. Dessa forma, as geometrias utilizadas para os cálculos de absorção eletrônica são estruturalmente estáveis e adequadas para a análise das propriedades espectroscópicas. O grupo -NH_2 intensifica as bandas de absorção e favorece transições eletrônicas. O grupo -NO_2 desloca as absorções para maiores comprimentos de onda, porém reduz sua intensidade. A funcionalização promove redução do gap eletrônico e surgimento de novos estados excitados. O pireno puro apresenta o comportamento espectroscópico esperado de um sistema aromático conjugado. CAM-B3LYP fornece uma descrição mais adequada para estados excitados com possível caráter de transferência de carga, enquanto B3LYP reproduz satisfatoriamente as tendências gerais.

Comparação entre os funcionais CAM-B3LYP e B3LYP



A comparação entre os funcionais demonstra que ambos descrevem adequadamente o comportamento qualitativo dos espectros eletrônicos, reproduzindo as principais bandas de absorção observadas para o pireno e seus derivados⁽¹⁾. Entretanto, o funcional CAM-B3LYP apresentou desempenho superior na descrição de estados excitados com possível caráter de transferência intramolecular de carga (ICT), devido à inclusão da correção de longo alcance em seu potencial de troca.

Essa característica torna o CAM-B3LYP mais adequado para sistemas contendo grupos doadores e aceptores de elétrons, como o aminopireno e o nitropireno, nos quais ocorre maior separação espacial da densidade eletrônica durante a excitação. Já o funcional B3LYP apresentou resultados satisfatórios para a descrição geral das transições eletrônicas, porém pode subestimar as energias de excitação associadas a estados de transferência de carga⁽⁶⁾.

Dessa forma, ambos os funcionais mostraram-se consistentes para a análise qualitativa dos sistemas estudados, sendo o CAM-B3LYP o método mais indicado para a interpretação das propriedades espectroscópicas relacionadas à transferência intramolecular de carga.

Análise das frequências vibracionais

A validação das estruturas otimizadas foi realizada por meio dos cálculos de frequências vibracionais. Todas as moléculas estudadas apresentaram apenas frequências positivas, indicando que as geometrias obtidas correspondem a mínimos locais na superfície de energia potencial. Esse resultado confirma que as estruturas utilizadas nos cálculos de TD-DFT são estáveis e adequadas para a análise das propriedades eletrônicas e espectroscópicas desenvolvidas neste trabalho.

CONCLUSÃO

O estudo demonstrou que a funcionalização do pireno altera significativamente suas propriedades eletrônicas e espectroscópicas. A introdução do grupo amino favoreceu transições eletrônicas de maior intensidade, enquanto o grupo nitro promoveu deslocamento das bandas de absorção para maiores comprimentos de onda, compatível com seu caráter aceptor de elétrons. Nos sistemas funcionalizados observou-se o aparecimento de estados excitados de menor energia, sugerindo redução do gap eletrônico e potencial aumento da mobilidade de carga. Além disso, a ausência de frequências imaginárias confirmou que as geometrias otimizadas correspondem a mínimos da superfície de energia potencial, validando os cálculos realizados. A

comparação entre B3LYP e CAM-B3LYP mostrou que ambos descrevem as tendências espectroscópicas dos sistemas estudados, sendo o CAM-B3LYP mais indicado para a análise de transições com possível caráter de transferência intramolecular de carga.

Os resultados obtidos demonstram que métodos baseados em DFT constituem uma ferramenta eficiente para investigar propriedades eletrônicas e espectroscópicas de derivados do pireno, contribuindo para o desenvolvimento de materiais com potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer à Professora Dr^a Juliana Angeiras, que nos possibilitou começar e dar continuidade aos estudos apresentados nesse trabalho. E, nos enviou as informações sobre este evento e nos incentivou a participar. Agradecemos também ao nosso grupo de pesquisa do LAMAD (Laboratório Multiusuários de Materiais e Dispositivos) que nos ajudou com os conhecimentos prévios necessários para nos trazer até aqui e ampliar, futuramente, nossa pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. SCIENTIFIC RESEARCH PUBLISHING (SCIRP). DFT Studies on Molecular Structure, Thermodynamics Parameters, HOMO-LUMO and Spectral Analysis of Pharmaceuticals Compound Quinoline (Benzo[b]Pyridine). Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=119279>. Acesso em: [16/06/2026].
2. DENNINGTON, Roy; KEITH, Todd A.; MILLAM, John M. GaussView. Versão 6. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2016.
3. GRIFFITHS, David J. Mecânica Quântica. 2. ed. [S.l.]: Pearson Education, 2011.
4. PUBCHEM. 1-Nitropyrene. National Center for Biotechnology Information. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Nitropyrene>. Acesso em: 25 maio 2026.
5. PUBCHEM. 2-Aminophenol. National Center for Biotechnology Information. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5801>. Acesso em: [16/06/2026].
6. RAMAKRISHNAN, Raghunathan. Definition of the B3LYP functional in common QC programs. Chemistry Stack Exchange, 2024. Disponível em: <https://chemistry.stackexchange.com/q/184167>. Acesso em: [16/06/2026]