UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

**Espectroscopia Vibracional e Eletrônica de
Diaminoantraquinonas como Sondas de
Microambientes**

JOSÉ GUILHERME DA SILVA LOPES

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
01/02/2007

Primeiro de fevereiro de dois mil e sete

Espectroscopia Vibracional e Eletrônica de
Diaminoantraquinonas como Sondas de
Microambientes

JOSÉ GUILHERME DA SILVA LOPES

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Doutor em
Química (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos

São Paulo
2007

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

L864e Lopes, José Guilherme da Silva
Espectroscopia vibracional e eletrônica de diaminoantraquinonas
como sondas de microambientes / José Guilherme da Silva
Lopes. -- São Paulo, 2007.
150p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Santos, Paulo Sérgio

1. Espectroscopia vibracional 2. Solvatocromismo 3. Força
intermolecular I. T. II. Santos, Paulo Sérgio, orientador.

543.0858 CDD

**“Espectroscopia vibracional e eletrônica de
Diaminoantraquinonas como sondas de
microambientes”**

JOSÉ GUILHERME DA SILVA LOPES

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. PAULO SÉRGIO SANTOS
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. IOLANDA MIDEA CUCCOVIA
IQ – USP

Prof. Dr. SYLVIO ROBERTO ACCIOLY CANUTO
IF – USP

Prof. Dr. OSWALDO LUIZ ALVES
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. LUIZ CARLOS GOMIDE FREITAS
UFSCar

SÃO PAULO
22 DE MARÇO 2007

Tese,

Sabe tese, de faculdade? Aquela que defendem? Com unhas e dentes? É dessa tese que eu estou falando. Você deve conhecer pelo menos uma pessoa que já defendeu uma tese. Ou esteja defendendo. Sim, uma tese é defendida. Ela é feita para ser atacada pela banca, que são aquelas pessoas que gostam de botar banca.

As teses são todas maravilhosas. Em tese. Você acompanha uma pessoa meses, anos, séculos, defendendo uma tese. Palpitantes assuntos. Tem tese que não acaba nunca, que acompanha o elemento para a velhice. Tem até teses pós-morte.

O mais interessante na tese é que, quando nos contam, são maravilhosas, intrigantes. A gente fica curiosa, acompanha o sofrimento do autor, anos a fio. Aí ele publica, te dá uma cópia e é sempre - sempre - uma decepção. Em tese. Impossível ler uma tese de cabo a rabo.

São chatíssimas. É uma pena que essas teses sejam escritas apenas para o julgamento da banca circumspecta, sisuda e compenetrada em si mesma. E nós?

Sim, porque os assuntos, já disse, são maravilhosos, cativantes, as pessoas são inteligentíssimas. Temas do arco-da-velha. Mas toda tese fica no rodapé da história. Pra que tanto sic e tanto apud? Sic me lembra o *Pasquim* e apud não parece candidato do PFL para vereador? Apud Neto.

Escrever uma tese é quase um voto de pobreza que a pessoa se autodecreta. O mundo pára, o dinheiro entra apertado, os filhos são abandonados, o marido que se vire. Estou acabando a tese. Essa frase significa que a pessoa vai sair do mundo. Não por alguns dias, mas anos. Tem gente que nunca mais volta.

E, depois de terminada a tese, tem a revisão da tese, depois tem a defesa da tese. E, depois da defesa, tem a publicação. E, é claro, intelectual que se preze, logo em seguida embarca noutra tese. São os profissionais, em tese. O pior é quando convidam a gente para assistir à defesa. Meu Deus, que sono. Não em tese, na prática mesmo.

Orientados e orientandos (que nomes atuais!) são unânimes em afirmar que toda tese tem de ser - tem de ser! - daquele jeito. É pra não entender, mesmo, assumem essa confissão. Tem de ser formatada assim. Que na Sorbonne é assim, que em Coimbra também. Na Sorbonne, desde 1257. Em Coimbra, mais moderna, desde 1290.

Em tese (e na prática) são 700 anos de muita tese e pouca prática.

Acho que, nas teses, tinha de ter uma norma em que, além da tese, o elemento teria de fazer também uma tesão (tese grande). Ou seja, uma versão para nós, pobres teóricos ignorantes que não votamos no Apud Neto.

Ou seja, o elemento (ou a elementa) passa a vida a estudar um assunto que nos interessa e nada. Pra quê? Pra virar mestre, doutor? E daí? Se ele estudou tanto aquilo, acho impossível que ele não queira que a gente saiba a que conclusões chegou. Mas jamais saberemos onde fica o bicho da goiaba quando não é tempo de goiaba. No bolso do Apud Neto?

Tem gente que vai para os Estados Unidos, para a Europa, para terminar a tese. Vão lá nas fontes. Descobrem maravilhas. E a gente não fica sabendo de nada. Só aqueles sisudos da banca. E o cara dá logo um dez com louvor. Louvor para quem? Que exaltação, que encômio é isso?

E tem mais: as bolsas para os que defendem as teses são uma pobreza.

Tem viagens, compra de livros caros, horas na internet da vida, separações, pensão para os filhos que a mulher levou embora. É, defender uma tese é mesmo um voto de pobreza, já dizia São Francisco de Assis. Em tese.

Tenho um casal de amigos que há uns dez anos prepara suas teses. Cada um, uma. Dia desses a filha, de dez anos, no café da manhã, ameaçou:

- Não vou mais estudar! Não vou mais na escola!

Os dois pararam - momentaneamente - de pensar nas teses.

- O quê? Pirou?

- Quero estudar mais, não. Olha vocês dois. Não fazem mais nada na vida. É só a tese, a tese, a tese. Não pode comprar bicicleta por causa da tese. A gente não pode ir para a praia por causa da tese. Tudo é pra quando acabar a tese. Até trocar o pano do sofá. Se eu estudar vou acabar numa tese. Quero estudar mais, não. Não me deixam nem mexer mais no computador. Vocês acham mesmo que eu vou deletar a tese de vocês?

Pensando bem, até que não é uma má idéia!

Quando é que alguém vai ter a prática idéia de escrever uma tese sobre a tese? Ou uma sobre a vida nos rodapés da história?

Acho que seria uma tesão."

(PRATA, Mário. Minhas Tudo. Rio de Janeiro: Ed. Objetiva, 2001, p. 52)

**Dedico esta tese à Fernanda,
minha amada esposa.**

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos, meus sinceros agradecimentos, pela orientação competente, pelo exemplo de pesquisador e pela liberdade de trabalho, inclusive para trilhar novos caminhos.

Aos Profs. do LEM Prof. Dr. Oswaldo Sala (O Mestre), Dalva Faria, Márcia Temperini, Yoshio Kawano, Mauro Ribeiro e Paola Corio pelas discussões e apoio, indispensáveis para a realização deste trabalho.

Aos colegas de trabalho do LEM Paulinho, Nivaldo, Elzita, Marcelo Morlotti, Nardão, Gustavo Andrade, Antônio Carlos, Fábio, Gustavo Morari, Ricardo Sestren, Luciano, Carlão, Celly, Rômulo, Daniela e Cláudio pela paciência com que me aturaram nos quatro últimos anos e por fazerem do LEM um local de convivência agradável.

À professora Kaline Coutinho pelo suporte na parte de simulação computacional e pelas discussões.

À Myrian Sano pelo apoio indiscutível e pela amizade.

Ao Sérgio Urahata pelo incentivo e apoio no início da parte computacional.

Ao Paulo Augusto Rodrigues Pires pelas medidas de espalhamento dinâmico de luz.

Agradeço também os funcionários do Instituto de Química aqui representados pela Cibele, Milton, Emiliano, Marcelo, Jairton, Chico e aos colegas da central analítica, Adriana, Luzia, Márcio e Mirian pelo suporte nas análises.

Aos colegas de trabalho dos outros laboratórios e unidades, especialmente ao Prof. Walter e ao Rodrigo da microeletrônica.

Ao Luiz Fernando Cappa de Oliveira e a Rosana Colombara pelo incentivo e pelas “cobranças”, sempre pertinentes.

Ao Onassess pela amizade incondicional.

Agradeço especialmente ao meu pai José Antônio, a minha mãe Maria de Lourdes (in memorian) e a minha irmã Giselle.

À família que me adotou na “terra da garoa” Fernando, Vera, Hernani, Adriana, Giovanna, Lorena, Júnior, Gisélia, Vanessa, Humberto, Giulia e Regina, pelo convívio agradável durante todos estes anos.

Aos demais amigos e companheiros que me acompanharam durante todos estes anos, e que eu não posso citar pelo nome, porque felizmente são muitos, muito obrigado por dividirem comigo não somente o peso da caminhada, mas também os muitos momentos de alegria.

E finalmente ao CNPq pela bolsa concedida.

Índice

Índice de Esquema e Figuras, viii

Índice de Tabelas, xi

Resumo, xiii

Abstract, xv

I – Introdução, 1

I.1 – Derivados quinônicos, 1

I.1.1 – A 1,2-diaminoantraquinona, 3

I.2 – Interações intermoleculares, 4

I.2.1 – Ligação de hidrogênio, 5

I.3 – Solvatocromismo e ionocromismo, 6

I.3.1- Espectro eletrônico, 7

I.3.2 - Diagrama de energia potencial para transição eletrônica , 7

I.3.3 - Momento de transição, 8

I.3.4 - Deslocamento solvatocrômico, 8

I.3.5 – Escalas empíricas de parâmetros de solventes, 10

I.3.6 – Ionocromismo, 11

I.4 – Parte teórica, 13

I.4.1 - Química Quântica, 13

I.4.2 - Aproximação de Born-Oppenheimer, 14

I.4.3 – Métodos *ab initio*, 15

I.4.3.1 - Aproximação de Hartree-Fock, 15

I.4.4 - Teoria do Funcional da Densidade, 17

I.4.5 – Métodos semi-empíricos, 19

I.5 – Simulação Computacional, 21

I.5.1 - Método de Monte Carlo, 22

I.5.2 - Ensemble NVT, 24

I.5.3 - Potencial de Interação e Campo de Força, 24

I.5.4 - Distribuição Radial de Pares – RDF, 26

I.6 - Técnicas espectroscópicas, 28

I.6.1 – Espectroscopia Raman, 28

I.6.2 – Espectroscopia Raman Ressonante, 28

I.6.3 – Espectroscopia Raman Intensificada por Superfícies (“Surface Enhancement Raman Spectroscopy”), 32

II – Objetivos, 35

III – Métodos e cálculos, 36

III.1 - Parte Experimental, 36

III.1.1 – Preparação e tratamento de insumos, 36

III.1.1.1 – Tratamento de solventes, 36

III.1.1.2 – Tratamento do diclorometano para o estudo da formação de ligação de hidrogênio entre 1,2-DAAQ e o ânion fluoreto, 36

III.1.1.3 - Purificação de 1,2-DAAQ; 1,4-DAAQ e 1,5-DAAQ por cromatografia, 36

III.1.1.4 - Preparo de soluções, 37

III.1.1.5 - Obtenção de soluções na presença de sais, 37

III.1.2 – Obtenção e síntese de compostos, 37

III.1.2.1 - Obtenção do dihidrogenofosfato de tetraetilamônio–
(C₂H₅)₄NH₂PO₄, 37

III.1.2.2 - – Síntese da 1,8-diaminoantraquinona, 38

III.1.3 – Preparações para SERS, 39

III.1.3.1 - Limpeza do eletrodo de prata para estudo SERS, 39

III.1.3.2 - Preparação do colóide de prata, 39

III.1.3.3 - Preparação do sistema 1,2-DAAQ/colóide por extração, 40

III.1.4 – Espectroscopia UV-Vis, 41

III.1.4.1 – Preparo das amostras, 41

III.1.4.2 – Equipamento, 41

III.1.5. – Espectroscopia no Infravermelho, 41

III.1.5.1 – Preparo das amostras, 41

III.1.5.2 – Equipamento, 41

III.1.6 – Espectroscopia FT-Raman, 42

III.1.6.1 – Preparo das amostras, 42

III.1.6.2 – Equipamento, 42

III.1.7 – Espectroscopia SERS, 42

III.1.7.1 – Preparo das amostras,	42
III.1.7.1.a - Eletrodo de prata,	42
III.1.7.1.b - Obtenção dos espectros SERS da 1,2-DAAQ / colóide de prata com os solventes acetonitrila e diclorometano,	43
III.1.7.2 – Equipamento,	43
III.1.8 – Espectroscopia Raman Ressonante,	44
III.1.8.1 – Preparo das amostras,	44
III.1.8.2 – Equipamento,	44
III.1.9 - Espalhamento dinâmico de luz,	44
III.1.9.1 – Preparo das amostras,	44
III.1.9.2 – Equipamento,	44
III.2 – Parte Teórica,	45
III.2.1 – Determinação das estruturas de equilíbrio das diaminoantraquinonas,	45
III.2.2 – Cálculo de cargas atômicas parciais,	45
III.2.3 – Cálculo de frequências vibracionais,	45
III.2.4 – Determinação da estrutura da 1,2-DAAQ com separação de cargas,	46
III.2.5 - Simulação computacional da 1,2-DAAQ em meio solvente,	46
III.2.6 – Cálculo das transições eletrônicas,	47
IV – Resultados e discussão – Efeito solvente,	48
IV.1 – Atribuição tentativa do espectro eletrônico e solvatocromismo,	48
IV.1.1 - Atribuição tentativa do espectro eletrônico em solução,	48
IV.1.2 – Estudo do efeito solvatocrômico da 1,2-DAAQ através de escalas empíricas de polaridade de solvente,	51
IV.1.3 - Determinação dos coeficientes solvatocrômicos da 1,2-DAAQ pelo método da regressão linear,	53
IV.1.4 – Estudo do efeito solvatocrômico da 1,2-DAAQ/ânion através da escala solvatocrômica de Kamlet-Taft,	59
IV.2 – Simulação da 1,2-DAAQ em solução,	60
IV.2.1 – Simulação da 1,2-DAAQ via Monte Carlo / Metropolis em solução,	60

IV.2.2 – Análise das Funções de Distribuição Radial de pares obtidas nas simulações, 63

IV.2.3 – Estudo da ligação de hidrogênio intermolecular, 65

IV.2.3.1 - Análise das funções de distribuição radial de pares entre a 1,2-DAAQ e o metanol, 66

IV.2.3.2 - Análise das funções de distribuição radial de pares entre a 1,2-DAAQ e os solventes acetonitrila e diclorometano, 72

IV.2.4 – Cálculo das transições eletrônicas para a 1,2-DAAQ isolada e em meio solvente, 77

IV.2.5 – Análise das estruturas com separação de carga, 82

V – Resultados e discussão - Estudo do efeito ionocrômico nas DAAQ, 86

V.1 - Deslocamento espectral devido ao ânion, 86

V.2 – Solvatação do ânion fluoreto, 88

V.3 – Dependência da formação do complexo (1,2-DAAQ/nF-) com o solvente, 90

V.4 - Dependência da formação do complexo (1,2-DAAQ/nF-) com a concentração do fluoreto, 94

V.5 - Estudo da influência de um solvente hidroxilado na formação do complexo, 98

V.6 – Caracterização da ligação de hidrogênio formada entre a 1,2-DAAQ e o ânion fluoreto, 100

V.6.1 – Estudo da formação de ligação de hidrogênio entre 1,2-DAAQ e o ânion fluoreto por Infravermelho, 100

V.6.2 – Discussão sobre a força da LH intermolecular e seu papel no deslocamento ionocrômico, 102

V.7 - Ampliação da análise do efeito ionocrômico considerando os isômeros estruturais da 1,2-DAAQ, 105

VI – Resultados e discussão - Atribuição Vibracional e Estudo da 1,2-DAAQ em Superfície de Prata, 108

VI.1 – Espectros Raman das DAAQ obtidos no FT-Raman, 108

VI.2 - Parte Computacional, 110

VI.2.1 – Otimização de estruturas e cálculo de frequências, 110

VI.3 – Atribuição vibracional da 1,2-DAAQ, 114

VI.4 - Estudo da 1,2-DAAQ em Superfícies de Prata, 119

VI.4.1 - Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) em eletrodo de prata, 119

VI.4.2 - Espectros SERS em colóide de prata, 124

VI.4.3 - Caracterização de tamanho das partículas coloidais, 128

VI.4.4 - Estudo da variação da radiação excitante no sistema 1,2-DAAQ/colóide, 134

VI.4.5 – Efeito do ânion fluoreto no sistema 1,2-DAAQ/colóide, 136

VI.5 - Espectroscopia Raman ressonante de DAAQ, 137

VI.5.1 - Espectroscopia Raman ressonante 1,2-DAAQ em solução, 137

VI.5.2 - Espectroscopia Raman ressonante da 1,4-DAAQ sólida, 138

VII- Conclusões, 140

VIII- Referências, 142

Súmula Curricular

Índice de Esquema e Figuras

Esquema 1: Estruturas tautoméricas da 1,2-DAAQ. 84

Figura 1 – Diagrama de energia total. 8

Figura 2 – Diagrama de energia do deslocamento solvatocrômico. 9

Figura 3 - Estruturas com possibilidade de LH para reconhecimento de ânions. (a) 1,2-DAAQ (*quasi*-amida), (b) amidas, (c) aza-éteres-coroa e (d) tiouréia. 12

Figura 4: Ilustração da função de distribuição radial de pares RDF. Modificada a partir da referência. 26

Figura 5: Procedimento para extração controlada da 1,2-DAAQ em diclorometano para o colóide de prata. 40

Figura 6: Espectros de absorção da 1,2-DAAQ 1.10^{-4} molL⁻¹ em (a) etanol, (b) acetonitrila e (c) acetonitrila / (fluoreto 1.10^{-2}) molL⁻¹. 49

Figura 7: Gráfico da banda de menor energia da 1,2-DAAQ em relação a função de polaridade do solvente de Onsager. D=constante dielétrica estática. 52

Figura 8: Resíduos calculados como a diferença entre os valores de energia determinados por regressão e os valores de energia experimentais. Valores obtidos pela regressão linear considerando os parâmetros π^* , α e β (primeira coluna da tabela 3). 54

Figura 9: Gráfico da banda de menor energia da 1,2-DAAQ em relação aos parâmetros Kamlet-Taft. 57

Figura 10: Etapa não termalizada da simulação Monte Carlo para o sistema 1,2-DAAQ com N=729 moléculas de metanol. 60

Figura 11: Etapa termalizada da simulação Monte Carlo para o sistema 1,2-DAAQ com N=729 moléculas de metanol, onde as médias estatísticas foram efetuadas. 61

Figura 12: Função de auto-correlação da energia da 1,2-DAAQ em equilíbrio com metanol. 62

Figura 13: Funções de distribuição radial de mínima distância para a 1,2-DAAQ e os solventes diclorometano, acetonitrila e metanol. 63

Figura 14: Numeração dos átomos de interesse para o estudo das funções de distribuição radial de pares. (a) 1,2-DAAQ, (b) metanol, (c) acetonitrila e (d) diclorometano. 65

Figura 15: Função de distribuição radial entre os átomos de oxigênio da 1,2-DAAQ e o átomo de hidrogênio hidroxílico do metanol. 66

Figura 16: Estrutura da 1,2-DAAQ com destaque para a numeração dos átomos usada na otimização e cálculo das cargas atômicas com o procedimento CHELPG. 68

- Figura 17:** Função de distribuição radial entre os átomos de hidrogênio dos grupos amino da 1,2-DAAQ e o átomo de oxigênio do metanol. 70
- Figura 18:** Distribuição de cargas atômicas nos grupamentos amino da 1,2-DAAQ. 72
- Figura 19:** Função de distribuição radial entre os átomos de hidrogênio dos grupos amino da 1,2-DAAQ e o átomo de nitrogênio da acetonitrila. 73
- Figura 20:** Função de distribuição radial entre os átomos de oxigênio da 1,2-DAAQ e os átomos de hidrogênio da acetonitrila. 74
- Figura 21:** Função de distribuição radial entre os átomos de oxigênio da 1,2-DAAQ e os átomos de hidrogênio do diclorometano. 75
- Figura 22:** Função de distribuição radial entre os átomos de hidrogênio dos grupos amino da 1,2-DAAQ e os átomos de cloro do diclorometano. 75
- Figura 23:** Estruturas geradas com separação de carga da 1,2-DAAQ. 82
- Figura 24:** Espectro de absorção da 1,2-DAAQ em (a) acetonitrila 1.10^{-4} mol.L⁻¹ (b), adição de dihidrogenofosfato tetraetilamônio 1.10^{-2} mol.L⁻¹ (c) adição de fluoreto de tetraetilamônio 1.10^{-2} mol.L⁻¹. 86
- Figura 25:** Espectros de absorção da 1,2-DAAQ / fluoreto em (a) etileno glicol, (b) etanol, (c) acetonitrila, (d) diclorometano, (e) tetrahidrofurano, (f) dimetilformamida e (g) dimetilsulfóxido. 90
- Figura 26:** Espectros de absorção da 1,2-DAAQ em acetonitrila nas concentrações (a) 1.10^{-5} , (b) 5.10^{-5} , (c) 1.10^{-4} , (d) 5.10^{-4} , (e) 1.10^{-3} , (f) 5.10^{-3} , (g) 1.10^{-2} e (h) 1.10^{-1} x(mol.L⁻¹) de fluoreto. 94
- Figura 27:** (a) Gráfico da dependência da concentração do ânion fluoreto com o comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx.}}$) da transição para a 1,2-DAAQ 1.10^{-4} mol.L⁻¹ em acetonitrila e (b) idem, com a concentração de fluoreto em escala logarítmica. 95
- Figura 28:** Espectros de absorção do complexo 1,2-DAAQ (5.10^{-5} mol.L⁻¹) / F⁻ (5.10^{-3} mol.L⁻¹) em acetonitrila / metanol (a) 10+0, (b) 9+1, (c) 8+2, (d) 7+3, (e) 6+4, (f) 5+5, (g) 4+6, (h) 3+7, (i) 2+8, (j) 1+9 e (k) 0+10 v/v. 98
- Figura 29:** Espectros no infravermelho da 1,2-DAAQ ca. 5.10^{-4} mol.L⁻¹ em (a) diclorometano e (b) na presença de fluoreto em excesso. 101
- Figura 30:** Ilustração com diferentes possibilidades de interação do ânion fluoreto com a 1,2-DAAQ. 101
- Figura 31:** Estrutura dos diamino e amino derivados da antraquinona (AQ). 105
- Figura 32:** Espectros Raman em fase sólida da (a) 1,2-DAAQ (b) 1,4-DAAQ, (c) 1,5-DAAQ, (d) 1,8-DAAQ e (e) 2,6-DAAQ. 108
- Figura 33:** Espectros Raman de (a) 1,2-DAAQ/colóide de prata excitado em 514,5 nm e (b) 1,2-DAAQ sólida excitado em 1064 nm. 115

Figura 34: Espectros SERS da 1,2-DAAQ em $(\text{but})_4\text{NClO}_4$ 1.10^{-2} mol.L⁻¹/MeCN entre (0,0 e -1,2) V. 120

Figura 35: Espectros SERS da 1,2-DAAQ em $(\text{but})_4\text{NF}$ 1.10^{-2} mol.L⁻¹/MeCN entre (-0,14 e -1,2) V. 120

Figura 36: Espectros SERS da 1,2-DAAQ em (superior) $(\text{but})_4\text{NClO}_4$ (-0,3 V) e (inferior) $(\text{but})_4\text{NF}$ (-0,14 V). 123

Figura 37: Geometria de adsorção da 1,2-DAAQ em eletrodo de prata (esquerda) abaixo do PZC e (direita) acima do PZC. 123

Figura 38: Espectros de absorção de (a) 1,2-DAAQ 1.10^{-4} mol.L⁻¹ em acetonitrila. (b) 1,2-DAAQ/colóide de prata obtido pela adição de solução de acetonitrila e (c) obtido por extração em diclorometano. 125

Figura 39: Espectros Raman de 1,2-DAAQ/colóide de prata (a) obtido pela adição de solução de acetonitrila e (b) obtido por extração em diclorometano. Excitação em 514,5 nm. 125

Figura 40: Espectros de absorção de (a) colóide de prata puro e (b) 1,2-DAAQ/colóide obtido por extração em diclorometano. 129

Figura 41: Distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz do colóide de prata puro. 129

Figura 42: Distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz da 1,2-DAAQ/colóide de prata obtido por extração em diclorometano. 129

Figura 43: Distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz da 1,2-DAAQ/colóide de prata obtido pela adição de solução de acetonitrila. 130

Figura 44: Espectros SERS da 1,2-DAAQ (a) em eletrodo de prata com MeCN/ $(\text{but})_4\text{NF}$ (-0,14 V) em 633 nm e (b) em colóide de prata obtido por extração em diclorometano em 514,5 nm. 131

Figura 45: Espectros Raman de 1,2-DAAQ/colóide de prata, obtidos por extração em diclorometano e excitados com radiação laser em (a) 413,1 nm, (b) 457,9 nm e (c) 514,5 nm. 134

Figura 46: Espectros Raman de 1,2-DAAQ/colóide de prata (b) obtido por extração em diclorometano (a) na presença de fluoreto e (c) diclorometano puro. Excitação em 514,5 nm. 136

Figura 47: Espectros Raman da (a) 1,2-DAAQ em diclorometano e (b) do diclorometano puro, excitado com radiação laser em 457,9 nm. 137

Figura 48: Espectros Raman da 1,4-DAAQ excitados em (a) 752,5 nm e (b) 514,5 nm. As bandas marcadas com asterisco pertencem ao padrão interno (NaNO_3). 138

Figura 49: Perfil Raman ressonante da 1,4-DAAQ excitado em 413,1, 457,9, 488,8, 514,5, 647,1 e 752,5 nm. 139

Índice de Tabelas

Tabela 1: Dados de análise elementar do $(C_2H_5)_4NH_2PO_4 \cdot 2,5 H_2O$. 38

Tabela 2: Valores da transição de menor energia da 1,2-DAAQ em vários solventes e valores de escalas empíricas de solvente. 51

Tabela 3: Valores dos coeficientes solvatocrômicos da 1,2-DAAQ obtidos pelo método da regressão linear. 54

Tabela 4: Valores de intervalo de correlação (τ) e percentual de correlação para as simulações realizadas. 62

Tabela 5: Valores dos picos das camadas de solvatação e número de moléculas de solvente. 64

Tabela 6: Interação dos oxigênios carbonílicos com átomos de hidrogênio dos solventes. 67

Tabela 7: Cargas atômicas para a estrutura da 1,2-DAAQ em equilíbrio. 69

Tabela 8: Interação dos hidrogênios dos grupos amino com os átomos mais eletronegativos dos solventes. 70

Tabela 9: Valores de comprimento de onda, em nanômetros, obtidos experimentalmente e calculados para a 1,2-DAAQ em equilíbrio. 78

Tabela 10: Valores de diferença de energia HF, momento de dipolo, λ e força do oscilador calculados para as simulações (1^a. transição). 82

Tabela 11: Valores de diferença de energia HF, momento de dipolo, λ e força do oscilador calculados para as simulações (2^a. transição). 83

Tabela 12: Valores de diferença de energia HF, momento de dipolo, λ e força do oscilador calculados para as simulações sem e com solventes (3^a. transição). 83

Tabela 13: Valores da transição de menor energia da 1,2-DAAQ em vários solventes na ausência e na presença do ânion fluoreto, valores de constante dielétrica e momento de dipolo. 91

Tabela 14: Valores de correlação (r) obtidos para intervalos arbitrários do gráfico da figura 27.a. 96

Tabela 15: Valores de energia de ligação em $(kcal.mol^{-1})$. 103

Tabela 16: Propriedades das ligações de hidrogênio: $A-H \cdots B$. 103

Tabela 17: Valores de comprimento de onda em nanômetros da banda de menor energia. 106

Tabela 18: Valores de número de onda calculado na região de estiramento νNH_2 e νCO . 112

Tabela 19: Valores de número de onda calculado na região de estiramento νCN e νCC . 112

Tabela 20: Valores de número de onda vibracionais observadas e calculadas para a 1,2-DAAQ em cm^{-1} . 118

Tabela 21: Atribuição vibracional dos modos envolvidos na transição eletrônica da 1,4-DAAQ. 139

Espectroscopia Vibracional e Eletrônica de Diaminoantraquinonas como Sondas de Microambientes

Resumo

No presente trabalho utilizamos as espectroscopias eletrônica e vibracional, com o apoio de simulação computacional de líquidos para estudar o comportamento solvatocrômico e ionocrômico de diaminoantraquinonas. Adicionalmente estudamos a potencialidade da 1,2-diaminoantraquinona (1,2-DAAQ) no reconhecimento de ânions em superfícies de prata.

Utilizando espectroscopia de absorção obtivemos espectros da 1,2-DAAQ e alguns isômeros em diversos solventes. Estes resultados foram analisados por métodos empíricos de solvatocromismo, principalmente, pela escala solvatocrômica de Kamlet-Taft. Esta análise nos propiciou um conhecimento preciso sobre o comportamento da 1,2-DAAQ em meio solvente e serviu de suporte para o estudo do ionocromismo, e da interação com as superfícies.

Através da simulação computacional geramos estruturas de soluções da 1,2-DAAQ em três solventes e analisamos a estrutura destas soluções via análise das Funções de Distribuição Radial de pares, o que nos possibilitou uma visão no nível microscópico do efeito das interações com o solvente. As estruturas geradas serviram de base para o cálculo do espectro de absorção para comparação com os valores experimentais. Baseado nesta comparação foi possível especular que a estrutura da 1,2-DAAQ é afetada pelo solvente no estado excitado.

Utilizando espectroscopia no infravermelho e eletrônica foi possível caracterizar o tipo de interação entre a 1,2-DAAQ e o ânion fluoreto, como sendo por ligação de hidrogênio de força moderada.

A atribuição vibracional da 1,2-DAAQ foi realizada com base nos espectros Raman, auxiliada por cálculos de frequência. A atribuição foi utilizada para a determinação da orientação da 1,2-DAAQ nas superfícies de prata e principalmente para estudar a natureza desta interação. A análise destes resultados nos permitiu traçar um panorama bastante claro sobre esta

interação além de auxiliar no entendimento do uso da 1,2-DAAQ como sonda aniônica de superfícies.

Finalmente, através da espectroscopia Raman ressonante foi possível confirmar e detalhar a atribuição da transição eletrônica observada na região do visível, característica das diaminoantraquinonas.

Palavras-chave: *Ionocromismo, solvatocromismo, espectroscopia vibracional, espectroscopia eletrônica, interações intermoleculares e diaminoantraquinonas.*

Vibrational and Electronic Spectroscopy of Diaminoanthraquinones as Microenvironment Probes

Abstract

In the present work, the ionochromic and solvatochromic behavior of several diaminoantraquinones were investigated by means of optical and vibrational spectroscopies, alongside computational simulation. The UV-Vis spectra of 1,2- diaminoantraquinone (1,2-DAAQ) were analyzed using empirical solvatochromic scales, like the Kamlet-Taft. Such analysis enabled an accurate description of its solvatochromic behavior that was instrumental to understand its interaction with anions and metallic surfaces.

Computational simulation provided the structures of 1,2-DAAQ solutions in three different solvents, and the analyses of the radial distribution functions revealed a microscopic view of its interactions with the solvents.

The obtained structures were the departing points for the calculation of the electronic spectrum, then compared with the experimental one. The results suggest that the structure of 1,2-DAAQ is substantially affected by the solvent in the excited state.

Infrared spectroscopy clearly indicates that the interaction of the 1,2-DAAQ and fluoride involves a hydrogen bonding of moderate strength. Raman spectroscopy and quantum chemical calculations provided the means for the vibrational assignment that was instrumental to understand the orientation of the molecule in its interaction with silver surface.

Key-words: *Ionochromism, solvatochromism, vibrational spectroscopy, electronic spectroscopy, intermolecular interaction and diaminoanthraquinone.*

I - Introdução

Nos últimos anos cresceu o interesse pelo estudo de moléculas receptoras de ânions em meio solvente. Parte deste interesse está relacionado a possibilidade de desenvolvimento de sensores para diversas aplicações, principalmente, no âmbito das áreas ambiental, de saúde e tecnológica.

Para a compreensão detalhada da natureza da interação é necessário estudar a dependência dos receptores de ânions com o meio solvente, uma vez que muitos destes receptores apresentam acentuado solvatocromismo. Por outro lado, para a racionalização do uso destes sensores em microambientes é importante entender as interações presentes no microambiente de solvatação, que deve ser um bom ponto de partida, embora não seja um modelo exatamente simples.

O uso de técnicas espectroscópicas como UV-Vis, Infravermelho e Raman, dentre outras, vêm se mostrando úteis para a caracterização de sondas ionocrômicas, bem como de microambientes, além de fornecer importante informação sobre a natureza da interação.

Aliadas às técnicas espectroscópicas, existem variadas ferramentas computacionais baseadas em métodos clássicos, *ab initio* ou semi-empíricos capazes de subsidiar a interpretação dos dados obtidos pelas técnicas espectroscópicas ou, independentemente de resultados experimentais simular microambientes de solvatação gerando informação preciosa sobre o tipo de interação envolvida.

Neste contexto alguns derivados quinônicos, mais especificamente, diaminoantraquinonas vêm se mostrando potenciais sondas de microambiente. Neste estudo mostraremos a caracterização espectroscópica de diaminoantraquinonas como sonda de microambientes.

I.1 – Derivados quinônicos

As quinonas são compostos orgânicos considerados produtos de oxidação de fenóis e ocorrem com relativa abundância em substâncias de origem biológica. A principal característica estrutural é a presença de duas unidades carbonílicas (C=O) conjugadas com pelo menos duas ligações duplas

(CC) formando um sistema cíclico de seis membros. Esta unidade estrutural também é conhecida como unidade quinóide. Devido a esta característica estrutural as quinonas absorvem luz na região do visível o tornam seus derivados compostos extremamente coloridos ¹.

A nomenclatura das quinonas é determinada em função da posição dos grupos carbonílicos no esqueleto carbônico. Dependendo do sistema cíclico e da posição em que se encontram as duplas ligações (CC) as quinonas podem ser classificadas como: benzoquinonas, naftoquinonas e antraquinonas.

As antraquinonas possuem como característica estrutural principal um sistema linear de três anéis de seis membros fundidos, no qual o anel central possui duas unidades carbonila sendo os dois outros anéis aromáticos ¹. Estes compostos, em geral, podem ser encontrados na forma cristalina e absorvem na região que vai do amarelo ao vermelho, o que os torna extremamente importante na indústria têxtil, fotográfica e de papel. Na medicina esta classe de composto possui interesse especial devido a sua grande capacidade de oxido-redução, o que os torna potentes agentes anti-oxidantes.

Dentre as várias classes de derivados antraquinônicos as hidroxiantraquinonas e aminoantraquinonas chamam a atenção por suas propriedades peculiares. As hidroxiantraquinonas são compostos fenólicos de grande ocorrência em compostos naturais que possuem diversas propriedades fisiológicas e farmacológicas as quais podemos destacar as atividades bacteriostática, antifúngica, antibiótica, antiviral, antimalárica entre outras ², além de serem amplamente utilizados na indústria têxtil.

As aminoantraquinonas possuem uma série de aplicações industriais, como por exemplo, no desenvolvimento de sistemas fotossintéticos,³ na funcionalização de eletrodos ⁴ e superfícies metálicas ⁵ e em dispositivos óptico-eletrônicos.⁶ Recentemente estudos demonstraram que as aminoantraquinonas, em sua forma glicosilada, possuem atividade anti-cancerígena promissora.² Apesar da relevância biológica desta classe de compostos e do comportamento ácido base anfótero (pela presença de grupos amino e carbonila que estas moléculas possuem), o papel das ligações de hidrogênio tanto na formação de complexos quanto em processos de transferência de hidrogênio tem sido pouco estudados ⁷. As diaminoantraquinonas

recentemente foram investigadas por suas propriedades de reconhecimento molecular de ânions ⁸.

I.1.1 – A 1,2-diaminoantraquinona

A 1,2-DAAQ vem sendo estudada desde o início da década de 1980 por suas propriedades analíticas na determinação de várias espécies químicas, como, por exemplo, paládio (II) ^{9, 10}, óxido nítrico ¹¹⁻¹⁴, dihidrogenofosfato ¹⁵, nitrito ^{16, 17} e mais recentemente halogenetos e fosfato ⁸.

Nesse sentido assume grande importância a utilização da 1,2-DAAQ como sensor aniônico⁸. Com base nos significativos deslocamentos batocrômicos observados nos seus espectros de absorção quando na presença de ânions estas espécies são ideais para serem usadas como sondas espectroscópicas de microambientes.

Do ponto de vista da caracterização espectroscópica ainda a muito a ser feito, uma vez, que o mecanismo de interação não é conhecido em seus detalhes, portanto, para utilizarmos a 1,2-DAAQ como sonda de microambientes é necessário em primeiro lugar conhecer seu comportamento em solução na ausência e na presença de ânions.

I.2 – Interações intermoleculares

Na última década sistemas supramoleculares vêm atraindo a atenção de muitos pesquisadores na área da química. Esse interesse é devido a capacidade dos sistemas supramoleculares mimetizarem sistemas biológicos¹⁸ e pelo seu importante papel na construção de novos materiais com interesse tecnológico¹⁹. Nesta área é central o papel das interações intermoleculares, pois além das ligações fortes, como a ligação covalente, as interações intermoleculares fracas como as interações de van der Waals e ligações de hidrogênio passam a ter papel decisivo na construção de estruturas químicas com topologias bem definidas, o que é essencial, por exemplo, para o reconhecimento molecular.²⁰

Desde a síntese da uréia por Wöhler em 1828 a química tem se desenvolvido através de sofisticados métodos de síntese levando a construção de estruturas moleculares cada vez mais complexas pelo controle da “formação e destruição” de ligações covalentes entre átomos, ou seja, a química tem estabelecido sua força alicerçada na ligação covalente.

Em 1894 Fischer²¹ lançou as bases do que 80 anos depois viria a ser a química supramolecular através de seu famoso mecanismo “Lock and Key”. Este mecanismo traz os dois princípios fundamentais, ou seja, o reconhecimento molecular e a função supramolecular.

As forças intermoleculares²² surgem por atração eletrostática entre moléculas, e a interação envolvida pode ser classificada em função da identidade das espécies químicas envolvidas, em dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, dipolo instantâneo e ligação de hidrogênio. É possível ainda classificar a interação entre um íon e uma molécula como interação íon-dipolo. Na prática é comum separar a ligação de hidrogênio por ser normalmente aquela que apresenta maior força de ligação e denominar as demais como interações do tipo van der Waals.

Interações eletrostáticas estão presentes nos clusters (agregados) formados por átomos de metais alcalinos no interior de zeólitas sendo responsáveis por suas propriedades. São também interações eletrostáticas as forças presentes na complexação dos éteres-coroa com metais alcalinos e alcalinos terrosos em seu mecanismo de reconhecimento.

Interação do tipo van der Waals é o nome geralmente dado a forças fracas de curto a médio alcance que existem entre todas as moléculas, tendo uma dependência com o inverso do raio. Elas são particularmente importantes em sólidos covalentes como uma parte essencial de sua ligação. Eletrostáticas em sua origem elas exercem um papel fundamental quando as moléculas envolvidas não possuem carga. As interações do tipo van der Waals por estarem presentes em sólidos covalentes e por determinarem a orientação preferencial nesses sólidos são importantes em sistemas onde as propriedades fundamentais são devidas a agregação orientada das moléculas. De forma semelhante interações por ligação de hidrogênio também desempenham um papel crucial nas propriedades de muitos sistemas inclusive na fase líquida.

1.2.1 – Ligação de hidrogênio

A ligação de hidrogênio (LH) é um tipo de ligação direcional fraca que desempenha um importante papel como componente da ligação entre moléculas orgânicas ^{23, 24}. A LH também contribui para o deslocamento solvatocrômico, principalmente em sistemas próticos entre moléculas com capacidade de receber e doar LH. Estudos de estruturas cristalinas de compostos contendo ligações de hidrogênio mostram que estas possuem geometrias características definidas por esta interação. Por isso, a ligação de hidrogênio possui papel importante na formação de agregados de curto alcance como dímeros, trímeros etc, e na formação de estruturas tridimensionais como nos canais formados por moléculas de uréia, tiouréia e selenouréia ²⁵ e nos clatratos mistos como os formados por tiouréia e espécies oxocarbônicas ²⁶.

Apesar de bem estudada, ainda não há consenso sobre a definição de ligação de hidrogênio. Alguns trabalhos de revisão trazem a evolução histórica das definições ²⁷. De uma maneira geral podemos dizer que LH são interações do tipo aceptor-doador envolvendo especificamente átomos de hidrogênio. As LH são formadas quando a eletronegatividade, como definido por Pauling (1939), de um átomo A em relação ao H numa ligação covalente A-H é de tal ordem que deixa o próton parcialmente descoberto. Para interagir com este doador o aceptor B precisa apresentar par de elétrons ou elétrons π polarizáveis.

As LH têm um importante papel no reconhecimento de ânions, uma vez que, em grande parte dos sistemas os sítios disponíveis para a interação são baseados em grupos amino, amida etc. Para estes casos o estudo da interação pode ser realizado em termos da teoria ácido-base de Brønsted conforme pretendemos mostrar neste trabalho. No caso da 1,2-DAAQ a interação com ânions se dá através de LH como também mostraremos no decorrer deste estudo.

I.3 – Solvatocromismo e ionocromismo

De acordo com a IUPAC solvatocromismo é definido como o deslocamento sofrido na posição da banda de absorção ou emissão eletrônica de uma molécula quando da mudança da polaridade do meio em que se encontra. Adicionalmente, solvatocromismo pode ser definido como a influência do meio no espectro de absorção e de emissão nas moléculas. Aqui a palavra meio, pode ser utilizada com vários sentidos, os quais incluem sólidos, misturas, filmes de moléculas organizadas na presença ou não de solventes.

O deslocamento solvatocrômico é o deslocamento do espectro eletrônico em função da variação do solvente, usualmente expresso em comprimento de onda ou número de onda ²⁸. Entretanto, o efeito do solvente no espectro eletrônico é considerado complexo e pode interferir, também, nos seguintes fatores:

- alargamento da linha espectral ou da banda;
- mudança de intensidade;
- mudança da forma de linha da banda de emissão ou de absorção.

Deslocamentos solvatocrômicos são importantes não somente pelas descrições relativas das energias dos estados de transição das moléculas, mas também para a determinação experimental de propriedades físicas, como por exemplo, momentos de dipolos, polarizabilidade etc. Considerando estes fatores, é possível obter informações específicas sobre interações, como por exemplo, as ligações de hidrogênio.

I.3.1- Espectro eletrônico

Todas as moléculas possuem estados de energia discretos que representam os níveis rotacionais, vibracionais e eletrônicos. No modelo quântico, a energia (E) e a distribuição espacial dos elétrons são descritos pela equação de Schrödinger.

$$H\Psi=E\Psi \quad (1)$$

onde: H é o operador hamiltoniano e Ψ é a função de onda.

A configuração eletrônica de um átomo ou de uma molécula pode ser definida em função dos níveis de energia. Para os propósitos do efeito solvatocromico, a diferença de energia é a quantidade importante, uma vez que o espectro de absorção ou de emissão é basicamente determinado pela diferença entre os estados fundamental e excitado. Assim, a transição eletrônica resulta no deslocamento de um elétron de um orbital para o outro. Há apenas um estado fundamental, mas em princípio podem existir muitos estados excitados de maior energia, para onde um ou mais elétrons podem ser deslocados. Embora os orbitais sejam conceitos matemáticos e não possuem significado físico é conveniente descrever o estado eletrônico pela natureza dos orbitais envolvidos.

I.3.2 - Diagrama de energia potencial para transição eletrônica

No diagrama de energia potencial as transições eletrônicas de absorção ou emissão, podem ser representadas por setas verticais, uma vez que os elétrons podem se mover muito mais rapidamente do que o núcleo (princípio de Bohr-Oppenheimer, este item será retomado posteriormente). De acordo com esta aproximação, a geometria da molécula (comprimento e ângulo de ligação) permanece inalterada durante a transição eletrônica, neste caso o estado eletrônico excitado é chamado de estado vertical ou estado de Franck-Condon (Figura 1).

Figura 1 – Diagrama de energia total.

I.3.3 - Momento de transição

Em qualquer transição entre estados de diferentes energias e diferentes funções de onda de um átomo ou molécula, há um movimento de cargas elétricas que é descrito através do momento de transição **M** definido por:

$$M = \sum_i \langle \psi_1 | q_i r_i | \psi_2 \rangle \quad (2)$$

onde *i* refere-se ao *i*th (elétron e núcleo) de carga q_i na coordenada r_i . Sendo ψ_1 e ψ_2 são as funções de onda dos estados iniciais e finais, respectivamente, envolvidos na transição.

I.3.4 - Deslocamento solvatocrômico

O deslocamento solvatocrômico resulta da diferença de solvatação entre dois estados eletrônicos envolvidos na transição. Na figura 2, temos um diagrama de deslocamento solvatocrômico, onde E_s^0 representa a energia do estado fundamental, E_s^1 representa a energia do estado excitado. Os solventes são apresentados em ordem crescente de valores de $F(D)$, que leva em conta a dependência do deslocamento solvatocrômico com a função de polaridade de

Onsager ²⁸. De acordo com o diagrama temos a representação de um deslocamento batocrômico na medida em que a polaridade do solvente aumenta.

Figura 2 – Diagrama de energia do deslocamento solvatocrômico.

Quando espectros de absorção são medidos em solventes de diferentes polaridades sabemos que a posição, intensidade e forma das bandas de absorção são modificadas pelo solvente ²⁹. Estas mudanças são usualmente conhecidas como solvatocromismo (como já apresentado anteriormente), que são mudanças espectrais resultantes da diferença de energia de solvatação entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição.

As alterações espectrais podem ser devidas a interações específicas ou não específicas entre o soluto e o solvente. As interações não específicas são íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo e as específicas são ligação de hidrogênio e complexação elétron-doador-aceitador.

Nos últimos anos a influência do efeito do solvente nas propriedades moleculares vem sendo objeto de muitos estudos e além da espectroscopia alguns métodos teóricos têm sido muito utilizados e podem ser classificados em duas diferentes categorias, ou seja, modelos contínuos, onde o solvente é considerado através de suas propriedades macroscópicas como índice de refração, e modelos discretos onde há a combinação de métodos de cálculo quânticos e clássicos - os chamados métodos híbridos (QM/MM) ³⁰.

Finalmente, o termo solvatocromismo foi cunhado para mudanças no espectro eletrônico em função do meio solvente, contudo, alterações no espectro pela interação com outras espécies ou ambientes que levem a alterações espectrais são muitas vezes também chamadas solvatocromismo. No entanto, em casos especiais nomes específicos são atribuídos, como termocromismo, ionocromismo etc. Recentemente foi proposto o termo pericromismo³¹ (do grego: peri – em torno) que seria abrangente o suficiente para designar toda e qualquer alteração espectral induzida pelo meio, no entanto, por razões históricas o termo solvatocromismo é o mais utilizado.

1.3.5 – Escalas empíricas de parâmetros de solventes

Os métodos empíricos para investigar o solvatocromismo se baseiam na mudança de posição e intensidade de uma banda de absorção em função da mudança da polaridade do solvente^{28, 32}. Existem várias escalas empíricas, sendo as mais utilizadas atualmente as escalas Z, $E_T^{(30)}$ e a de Kamlet-Taft. As duas primeiras são escalas de um único parâmetro e a última conhecida como escala de multi-parâmetros ou escala solvatocrômica. As escalas de um único parâmetro, acima, são baseadas mais especificamente na resposta dos corantes iodeto de 1-etil-4-metoxycarbonilpiridínio e betaína de Reichardt^{33, 34} [4-(2,4,6-tri-fenilpiridínio)-2,6-di-fenil-fenóxido] a uma vasta gama de solventes.

A escala empírica de polaridade de solvente de um único parâmetro $E_T^{(30)}$ é a mais utilizada para definir polaridade de solvente, e é baseada no deslocamento do primeiro máximo de absorção do corante betaínico. Embora a escala $E_T^{(30)}$ seja sensível a doação de ligação de hidrogênio pelo solvente, sua resposta mede apenas uma mistura particular deste efeito em relação a solvatação não específica que é característica da betaína. Embora a escala $E_T^{(30)}$ apresente uma série de vantagens, como grande variedade de solventes parametrizados, é preciso manter em mente a impossibilidade de obter correlações com solventes próticos. Na prática quando os parâmetros da escala $E_T^{(30)}$ são comparados com os valores da função $f(D)$ (função da constante dielétrica estática) não há correlação linear para os solventes próticos. Por outro lado, há grande correlação entre as escalas Z e $E_T^{(30)}$,

inclusive no que diz respeito a desvios observados quando comparados com a função de Onsager $f(D)$ em solventes doadores de ligação de hidrogênio.

De um modo geral podemos separar as interações intermoleculares entre soluto e solvente em duas categorias, a saber, interações específicas (por exemplo, ligação de hidrogênio) e interações não específicas (dependente da polaridade do solvente).

Através da escala solvatocrômica é possível determinar relativamente as características do soluto do ponto de vista da interação intermolecular.

I.3.6 - Ionocromismo

Com o advento dos éteres coroa e de várias outras espécies relacionadas, houve um grande avanço no reconhecimento molecular de cátions metálicos, devido à enorme especificidade das “cavidades moleculares” dessas espécies aos cátions [Atwood, 1984 #34], mas o mesmo não ocorreu no que diz respeito ao reconhecimento molecular de ânions.

Os ânions são espécies importantíssimas tanto nos processos químicos quanto nos processos biológicos, e vários grupos de pesquisa vem se empenhando para desenvolver sistemas capazes de reconhecer estas espécies. Durante os últimos 20 anos foram publicados uma gama de revisões descrevendo a química envolvida nas espécies capazes de reconhecer e hospedar ânions³⁵.

Receptores especificamente desenvolvidos para este propósito são chamados de sensores químicos ou quimiosensores. De fato, muitos quimiosensores mudam de coloração ou fluorecem quando interagem com certos anions ou simplesmente interagem através de processos redox. Neste sentido, as informações em nível molecular como, por exemplo, a presença ou não do ânion em solução é amplificado em nível macroscópico, abrindo assim as portas para novos campos de determinação (qualitativa ou quantitativa) específica.

Amidas e grupos NH vêm se mostrando importantes receptores capazes de coordenar ânions em função de suas propriedades de doação de LH (figura 3). Assim, receptores tipo amida constituem bons modelos para coordenação de ânions. Neste sentido a 1,2-DAAQ pode ser considerada uma estrutura

I.4 – Parte teórica

I.4.1 - Química Quântica

Um dos principais objetivos em química quântica é resolver a equação de Schrödinger (3) para uma molécula ou sistema de interesse visando obter suas autofunções (Ψ) e seus autovalores (E). As leis da mecânica quântica são as bases dos métodos utilizados para os cálculos computacionais que definem a estrutura eletrônica de sistemas moleculares. A energia e outras propriedades relacionadas de uma molécula podem ser obtidas através da solução da equação de Schrödinger. Para moléculas o hamiltoniano (H) é definido pela energia cinética dos elétrons e núcleos e pela energia de interação entre todos eles.

$$H(r,R)\Psi(r,R)=E\Psi(r,R) \quad (3)$$

A equação 3 representa uma simplificação dos termos da equação de Schrodinger. O termo H é conhecido como operador Hamiltoniano e corresponde a um operador diferencial para a energia total do sistema. O termo E representa a energia do sistema, Ψ representa a função de onda dos elétrons e núcleos do sistema, r é o conjunto das coordenadas dos elétrons e R é o conjunto das coordenadas dos núcleos. Conhecendo o operador H de um sistema e resolvendo-se a equação de Schrödinger, obtemos a energia E e a função de onda Ψ para o estado fundamental.

Rigorosamente a equação de Schrödinger só tem solução exata para sistemas com no máximo duas partículas. Assim, para moléculas é necessário utilizar algumas aproximações e/ou simplificações. A primeira aproximação é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer (equação 4.1), e consiste na separação da parte eletrônica e da parte nuclear.

I.4.2 - Aproximação de Born-Oppenheimer

Do ponto de vista fenomenológico a aproximação de Born-Oppenheimer se baseia no fato de que o movimento dos núcleos é muito mais lento que o movimento dos elétrons. Assim, em uma transição eletrônica os núcleos podem ser considerados imóveis pelo fato de serem muito mais pesados. Por outro lado os elétrons se adaptam ao arranjo dos núcleos, quase que instantaneamente.

A equação 5 mostra a equação de Schrödinger reescrita de forma a considerar a função de onda do sistema com um produto das funções de onda nuclear e eletrônica, onde a última depende explicitamente das coordenadas nucleares (R), enquanto que a primeira depende apenas parametricamente. Da mesma forma o hamiltoniano também é separado nas partes eletrônica e nuclear (equação 4.2)

$$\Psi(r,R) = \Psi^{\text{eletrônica}}(r;R) \cdot \Psi^{\text{nuclear}}(R) \quad (4.1)$$

$$H(r,R) = H^{\text{eletrônica}}(r;R) + H^{\text{nuclear}}(R) \quad (4.2)$$

Considerando a separação dos movimentos nuclear e eletrônico, é possível fixar os núcleos e calcular a função de onda eletrônica $\Psi^{\text{eletrônica}}(r;R)$ em uma determinada posição (R) (equação 5).

$$H^{\text{eletrônica}}(r;R) \cdot \Psi^{\text{eletrônica}}(r;R) = E^{\text{eletrônica}} \cdot \Psi^{\text{eletrônica}} \quad (5)$$

Assim, se resolvermos a equação (5) para todas as posições (R) é possível obter a superfície de energia potencial $E_{\text{total}}(R)$ para a determinação da função de onda nuclear, $\Psi^{\text{nuclear}}(R)$; que poderá ser utilizada para calcular os movimentos de rotação e vibração molecular, uma vez que esta superfície descreve o movimento nuclear.

Esta aproximação produz uma imensa simplificação matemática no estudo mecânico-quântico das moléculas, enquanto que o erro é geralmente desprezível.

I.4.3 – Métodos *ab initio*

I.4.3.1 - Aproximação de Hartree-Fock

A aproximação de Hartree-Fock (HF)³⁶ foi desenvolvida visando resolver o problema da separação das interações intereletrônicas, e consiste em considerar a função de onda eletrônica como um produto de funções de onda de um elétron (orbitais), ou seja, o problema inicial que consistia em determinar uma função de onda de N elétrons, $\Psi^{\text{eletrônica}}(1,2,...,N)$ pela equação 1, é substituído pelo problema de determinar N funções de onda de um elétron.

Contudo este produto, conhecido como produto de Hartree, não satisfaz o princípio de antissimetria ou princípio de exclusão de Pauli, que diz que a função de onda eletrônica deve ser antissimétrica ante a troca das coordenadas espaciais e de spin de dois elétrons quaisquer. Assim, é necessário além de incluir funções de onda de spin para os elétrons, fazer com que a função de onda eletrônica seja antissimétrica. Portanto, a teoria estabelece que a função de onda antissimétrica mais simples que pode descrever o estado fundamental é um determinante de Slater. Neste determinante cada linha é ocupada por um elétron nos diferentes orbitais e cada coluna é relativa aos orbitais ocupados pelos diferentes elétrons, e pode ser escrita da seguinte forma simplificada (6).

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2...\chi_N\rangle \quad (6)$$

onde: os termos χ representam a diagonal principal do determinante.

A aproximação de HF é baseada no uso de um único determinante de Slater para representar o estado fundamental de um sistema molecular. Adicionalmente, o método HF utiliza o princípio variacional para a obtenção dos spin-orbitais de modo a encontrar o melhor determinante para descrever o estado eletrônico. Segundo o princípio variacional, a função de onda é otimizada quando a energia E_0 atinge um mínimo

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (7)$$

onde H é o hamiltoniano eletrônico completo.

Portanto, através da minimização da energia em relação à função de onda é possível derivar uma equação chamada equação de Hartree-Fock

$$f(i)\chi_a(x_i) = \epsilon\chi_a(x_i) \quad (8)$$

onde f(i) é um operador chamado operador de fock, que tem a seguinte forma.

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (9)$$

sendo ∇^2 o operador Laplaciano, Z_A o número atômico do núcleo A, r_{iA} a distância entre o i-ésimo elétron e o núcleo A e $v^{HF}(i)$ o potencial médio experimentado pelo i-ésimo elétron devido à presença dos outros elétrons.

O potencial médio pode ser expresso da seguinte forma:

$$v^{HF}(i) = \sum_{b \neq a} J_b(i) - \sum_{b \neq a} K_b(i) \quad (10)$$

onde $J_b(i)$ é um operador de interação coulômbica entre os elétrons e $K_b(i)$ é o operador de troca, que deriva da natureza antissimétrica do determinante de Slater.

A equação (8) pode ser resolvida de maneira iterativa e o método utilizado é o chamado método do campo auto-consistente (self consistent field, SCF). O SCF consiste em fazer uma tentativa inicial de calcular o potencial médio (v^{HF}) para cada elétron e assim resolver a equação (7), encontrando novos valores para os orbitais para dar continuidade ao processo iterativo auto-consistente até a estabilização da densidade de carga.

Os valores de energia obtidos por este método são aproximações em relação aos valores reais. A convergência para os valores reais depende do número de orbitais no determinante de Slater que descreve a função de onda. Aumentar do número de orbitais implica em aumentar o número de funções base. Este procedimento tem como consequência a diminuição do mínimo de energia (equação 7), porém, há um limite que é chamado limite de Hartree-Fock, ou seja, depois que este limite é alcançado, o aumento do conjunto de funções base não surte mais efeito. Na prática qualquer valor finito de funções base resultará em um valor de energia superior ao limite de HF.

Em geral, o conjunto de funções de onda iniciais é composto por uma combinação linear finita de orbitais atômicos conhecido como aproximação LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Neste trabalho empregamos os conjuntos de base 6-31G** tanto para os cálculos HF como para o DFT na aproximação B3LYP.

Na aproximação HF, o efeito de correlação entre os elétrons é desprezado, uma vez que as repulsões eletrônicas são tratadas como uma média e as interações específicas entre cada par de elétrons não são calculadas. Portanto, na tentativa de recuperar esse efeito existem vários métodos quânticos, conhecidos como pós-HF, que utilizam as funções de onda obtidas com HF e a partir delas incluem parcialmente os efeitos de correlação eletrônica que para alguns sistemas moleculares são de fundamental importância. Entre os métodos pós-HF, os mais usados são Teoria de Perturbação (MP) e Interação de Configuração (CI), Coupled-Cluster (CC). A aplicação destes métodos para moléculas pequenas resulta em ótimos resultados^{37, 38}. Porém, para moléculas maiores o custo computacional ainda é muito alto.

1.4.4 - Teoria do Funcional da Densidade

Uma nova classe de métodos de cálculo de estrutura eletrônica passou a ser utilizado com muita frequência em física e química^{38, 39}. Esta classe é baseada na teoria do funcional da densidade (DFT) de Kohn-Sham⁴⁰. A teoria DFT tem sido largamente utilizada como alternativas ao método HF, e a origem deste sucesso reside na sua capacidade de incluir correlação eletrônica a um custo computacional baixo semelhante ao HF.

De maneira semelhante ao HF, o DFT na formulação de Kohn-Sham⁴⁰ transforma o problema de N elétrons em N problemas de um elétron, porém o DFT aborda o problema de maneira diferente a partir da definição de densidade eletrônica total.

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, para um sistema de muitas partículas há uma correlação entre o potencial externo (devido aos núcleos, $v(r)$), a densidade de elétrons ($\rho(r)$) e a função de onda do estado fundamental (Ψ_0). De acordo com o teorema esta correlação implica

que para um determinado potencial existe apenas uma densidade e uma função de onda correspondente. De acordo com o teorema as propriedades moleculares são funcionais da densidade e podem ser determinadas como segue:

$$O[\rho] = \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle \quad (11)$$

Portanto, a energia de um sistema também pode ser obtida desta maneira.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que a energia do estado fundamental ($E_0[\rho]$) é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata. A energia deste estado para uma molécula com N elétrons é dada por:

$$E_0[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i(1) | \nabla_1^2 | \Psi_i(1) \rangle - \sum_A \frac{Z_A \rho(1)}{r_{1A}} dv_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho] \quad (12)$$

onde $\psi_i(1)$ são os orbitais de Kohn-sham e E_{xc} é a energia de correlação e troca.

Os orbitais de Kohn-Sham podem ser encontrados resolvendo a equação:

$$F_{KS}(1)\psi_i(1) = \epsilon_{i,KS}\psi_i(1) \quad (13)$$

Por sua vez o operador de Kohn-Sham, F_{KS} é escrito como:

$$F_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{j=1}^n J_j(1) + V_{xc}(1) \quad (14)$$

onde $J_j(1)$ é um operador de interação coulômbica e V_{xc} é o potencial de troca e correlação.

É importante notar a semelhança entre o operador de Kohn-Sham e o operador de Fock (equação 9). A dificuldade em se usar esta abordagem é que $E_{xc}[\rho]$ para moléculas é desconhecida. Porém existem algumas estratégias para se estimar este funcional. A primeira classe dessas aproximações está baseada na aproximação de densidade local (LDA) na qual $E_{xc}[\rho]$ é assumida como igual à de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade eletrônica.

Se $\rho(r)$ não for uniforme como ocorre em muitos sistemas reais, a aproximação LDA não será boa. Nesses casos é possível expressar $E_{xc}[\rho]$ em termos de um gradiente de densidade eletrônica. Esses funcionais são conhecidos como expansão generalizada em termos de gradientes (GGA).

Por fim existem funcionais de densidade híbridos, onde funcionais GGA são combinados com uma proporção parametrizada da energia de troca da teoria HF. Os funcionais BLYP e B3LYP estão nesta categoria. No presente trabalho utilizaremos o B3LYP.

1.4.5 – Métodos semi-empíricos

Além do desenvolvimento de métodos *ab initio*, uma alternativa para a solução das equações de Hartree-Fock é baseada em sua parametrização. Os métodos gerados a partir destas parametrizações são chamados de semi-empíricos^{41, 42}. Todas as aproximações semi-empíricas começam por considerar apenas os elétrons de valência, que são representados por uma base mínima. Os métodos podem ser divididos em:

- Método Huckel – os que utilizam um hamiltoniano descrito em termos da função de um elétron e,
- Aproximação ZDO (“zero diferencial overlap”) que incluem adicionalmente, termos de repulsão de dois elétrons.

A aproximação ZDO consiste em escrever os elementos de matriz do operador de Fock através da redução das integrais de repulsão eletrônica. Assim, essa aproximação considera apenas algumas integrais de repulsão de dois elétrons. As integrais são tratadas como parâmetros empíricos, originando assim o termo semi-empírico.

Há vários métodos computacionais que utilizam a aproximação ZDO, como por exemplo, o CNDO, INDO, MINDO e PNDO⁴¹. Estes cálculos exigem menores recursos computacionais por utilizarem um conjunto de funções de base de valência, que em muitos casos, reproduzem os resultados do cálculo *ab initio* em nível de SCF com a base mínima STO-3G.

Neste trabalho aplicamos um método semi-empírico visando estudar o espectro eletrônico da 1,2-DAAQ, bem como, a influencia do solvente. Para

este fim, utilizamos o método semi-empírico INDO/S, tal qual implementado no programa ZINDO ⁴³.

O programa conhecido como “Intermediate-neglect-of-differential overlap” (INDO) foi introduzido por Pople, e em 1973, Ridley e Zerner introduziram uma versão modificada chamada INDO/S para calcular espectros eletrônicos. Este método tornou-se extremamente eficiente para espectroscopia e vem sendo amplamente utilizado para vários sistemas ⁴⁴. O programa INDO/S bem como outras adaptações como o INDO/2 podem ser encontrados em pacotes comerciais como o ZINDO. O ZINDO utiliza uma parametrização espectroscópica ^{45 46} adequada para o estudo de espectros de absorção.

Devido à natureza dos métodos semi-empíricos é importante conhecer o conjunto de moléculas utilizadas na parametrização. Uma vez que, uma parametrização inadequada pode levar a resultados errados.

I.5 – Simulação Computacional

Nos últimos anos, a influência do efeito do solvente nas propriedades moleculares vem sendo objeto de muitos estudos com o intuito de compreender melhor a estrutura eletrônica de sistemas em fase líquida, ou em solução^{33, 47-50}. Além da espectroscopia, alguns métodos teóricos têm sido muito utilizados e podem ser classificados em duas diferentes categorias, ou seja, modelos contínuos, onde o solvente é considerado através de suas propriedades macroscópicas como índice de refração ou constante dielétrica, e modelos discretos onde há combinação de métodos de cálculo quânticos e clássicos - os chamados métodos híbridos (QM/MM), conforme apresentado anteriormente⁵¹.

Em sistemas moleculares, as propriedades de estados complexos e densos, como o estado líquido, podem ser estudadas através de simulação computacional, a partir de modelos para o potencial de interação molecular, ou atômico. Uma vez definido o modelo molecular, as simulações computacionais fornecem resultados exatos, a menos de um erro estatístico que pode ser controlado a ponto de ter magnitude de erros experimentais. Assim, através das simulações, pode-se criar um elo entre as previsões teóricas e os resultados experimentais, sendo hoje considerada uma via de abordagem tão importante quanto a experimental⁵².

Os métodos de simulação fornecem uma poderosa alternativa de análise, uma vez que os computadores podem calcular as trajetórias envolvendo ca. de 10^4 graus de liberdade. Portanto, se estes sistemas forem descritos com potenciais intermoleculares realistas, estas trajetórias representarão o comportamento microscópico do líquido ou da solução de interesse. A simulação computacional gera informações sobre um sistema no nível microscópico. A conversão dessas informações detalhadas em termos macroscópicos, como energia, pressão, calor específico, etc. são determinadas pela mecânica estatística. Neste trabalho os aspectos teóricos não serão explorados em detalhes. Informações mais detalhadas sobre simulações computacionais em geral podem ser encontrados na literatura⁵³. Sobre o método Monte Carlo também há trabalhos bastante abrangentes^{54 e 55}.

Há vários métodos de simulação que são baseados em dois processos

básicos, o determinístico e o estocástico. O processo determinístico é implementado no método de simulação conhecido como Dinâmica Molecular. Na dinâmica molecular, os átomos se movem em trajetórias geradas a partir da resolução das equações de movimento de Newton e as propriedades observáveis são obtidas através de médias temporais sobre as trajetórias dos átomos, por outro lado, em simulações Monte Carlo as configurações são geradas estocasticamente. Como o procedimento não é dinâmico, suas propriedades são representativas apenas na fase de equilíbrio, assim, o objetivo é gerar configurações que representem de forma adequada os estados mais prováveis do líquido.

Logo, é possível afirmar que Dinâmica Molecular e Monte Carlo são métodos equivalentes para estudar propriedades termodinâmicas e estruturais em sistemas líquidos. Porém, somente a dinâmica pode ser usada para estudar dependências temporais das propriedades de sistemas.

No método de Monte Carlo, posições atômicas sucessivas são selecionadas aleatoriamente e novas configurações são geradas, visando satisfazer a distribuição de probabilidade de Boltzmann. Todo desenvolvimento teórico feito sobre simulações computacionais é baseado na hipótese de que para gerar configurações tanto o processo determinístico quanto o processo estocástico são ergódicos. Isso significa que em simulações infinitamente longas, todo o espaço de configurações é visitado, ou seja, todas as configurações acessíveis são geradas pela simulação.

Uma vez que o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades estruturais sem a necessidade de informações temporais do sistema, o método Monte Carlo foi escolhido. Esse método, implementado no programa DICE⁵⁶, será utilizado nas simulações computacionais deste trabalho.

1.5.1 - Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo (MC) foi desenvolvido na década de 1950⁵⁷, inicialmente para o estudo de processos de decaimento de nêutrons na análise de estabilidade de núcleos atômicos. O método MC é um método baseado nos conceitos de mecânica estatística e conhecido por ser um método de resolução de integrais utilizando amostragem aleatória.

Existe uma grande flexibilidade na escolha do algoritmo gerador de configurações, porém, é preciso evitar um algoritmo que percorra todo o espaço de configurações, pois, para sistemas com milhares de átomos o número de configurações possíveis é inacessível. Portanto, a estratégia adotada consiste em considerar apenas as regiões estatisticamente relevantes no espaço de fases, gerando configurações que representem os estados mais prováveis. Em outras palavras as configurações geradas são as que possuem o maior peso na distribuição de Boltzmann. A descrição dos esquemas que favorecem a geração destas configurações estatisticamente relevantes é chamada “importance sampling”^{58, 59}.

O esquema de geração de configurações pode ser entendido considerando a simulação de um sistema líquido composto por N moléculas confinadas numa caixa de volume V e temperatura T (ensemble NVT). A simulação inicia com uma configuração qualquer, aleatória, de N moléculas em caixa cúbica dimensionada de forma a reproduzir a densidade do sistema. A movimentação destas moléculas na caixa é feita de forma seqüencial, de forma que em cada tentativa o movimento de todas as N moléculas do sistema corresponda a uma configuração Monte Carlo. Assim, após a execução de um movimento aleatório na molécula o teste de aceitação é realizado, caso o movimento seja aprovado, a nova posição é aceita, caso contrário, ela é rejeitada, neste caso uma outra molécula é escolhida e o procedimento é repetido sucessivamente até que o ciclo com as N moléculas seja finalizado. Logo, o deslocamento do sistema depende do sorteio de um número aleatório, mas, o simples sorteio não garante que esta configuração seja aceita. É a técnica de amostragem que definirá quais serão as configurações aceitas.

As técnicas de amostragem seguem o critério de gerar configurações de acordo com a distribuição de equilíbrio de um ensemble. No caso do ensemble NVT, encontramos a distribuição de probabilidades de Boltzmann:

$$\rho_{NVT}(\Omega) = e^{\left(\frac{U(\Omega)}{kT}\right)} \quad (15)$$

A amostragem escolhida é conhecida como algoritmo de Metropolis ⁵⁷, que considera a variação da energia entre as diferentes configurações como o principal fator de aceitação ou negação de uma nova configuração.

Uma simulação típica passa, invariavelmente, por dois estágios durante a geração de configurações. O primeiro é um estágio não estacionário, com grandes flutuações nas quantidades médias que é conhecido como termalização. O segundo estágio é estacionário ou de equilíbrio.

Esses dois estágios da simulação podem ser facilmente observados no comportamento da energia do sistema durante a simulação, pois o sistema sai de uma energia inicial E_0 e gradualmente atinge um valor de energia E , no qual fica flutuando. Apenas as configurações geradas no estágio de equilíbrio são consideradas nos cálculos das propriedades estruturais e termodinâmicas, portanto, a forma como o sistema chega ao equilíbrio não é relevante.

I.5.2 - Ensemble NVT

O estado termodinâmico do sistema é definido por um pequeno número de grandezas como o número de moléculas N , o volume V e a temperatura T . O agrupamento de configurações que tem os mesmos valores dessas grandezas forma o "ensemble" correspondente. Para se realizar a simulação é necessário se escolher o "ensemble" em que vai se simular, pois o procedimento da simulação muda de acordo com o "ensemble".

O "ensemble" mais utilizado em simulações de líquidos com Monte Carlo é o "ensemble" NVT, em que as N moléculas, o volume V e a temperatura T são mantidos constante e as grandezas conjugadas μ (potencial químico), P (pressão) e E (energia interna) são deixadas livres para flutuar. Entretanto há outros "ensemble" como NPT onde há variação do volume durante a simulação e μ PT que também são freqüentemente utilizados. No presente trabalho utilizaremos o ensemble NVT.

I.5.3 - Potencial de Interação e Campo de Força

Numa simulação computacional de líquidos, o sistema é representado por N moléculas com potencial de interação U . O potencial intermolecular U_{ab}

mais utilizado para descrever as interações entre duas moléculas (a e b) escrito através da soma do potencial de Coulomb e de Lennard-Jones (LJ) (Equação 16):

$$U_{ab} = \sum_{i \in a} \sum_{j \in b} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \quad (16)$$

onde: i e j são os sítios de interação das moléculas a e b; ϵ_i , σ_i e q_i são parâmetros empíricos dos sítios i de interação de uma molécula (que geralmente são os átomos); (e) é a carga elementar e (r_{ij}) é a distância entre i e j. Através da média geométrica, os parâmetros de i e j são combinados para gerar os parâmetros ij, ou seja, $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$ e $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2}$.

O potencial de LJ é formado por dois termos: um atrativo e outro repulsivo. Para os pares, os parâmetros desse potencial podem ser interpretados como ϵ sendo a energia de ligação e σ a distância para a energia potencial zero ($U(\sigma) = 0$).

Para que o sistema seja bem descrito pelo potencial empírico, apresentado na equação 6, é essencial a escolha adequada dos parâmetros ϵ , σ e q , que devem ser estimados com base nos resultados experimentais e/ ou teóricos de propriedades das moléculas, propriedades termodinâmicas e de propriedades estruturais. Muitos pesquisadores desenvolveram procedimentos para obter esses parâmetros para vários átomos em ambientes químico específico e para tipos de molécula diferentes. Esses conjuntos de parâmetros são conhecidos como Campos de Força.

Existem vários campos de força disponíveis na literatura científica. Os mais conhecidos são os métodos, MM2⁶⁰, AMBER⁶¹, GROMOS⁶² e OPLS desenvolvido para proteínas⁶³ e para outros sistemas como solventes comuns, moléculas orgânicas e íons.⁶⁴.

Para este trabalho escolhemos o campo de força OPLS/AA, devido a sua ampla confiabilidade e aplicabilidade e também por ser amplamente testado em simulações bem sucedidas realizadas pelo grupo do Prof. Sylvio Canuto e da Profa. Kaline Coutinho.

I.5.4 - Distribuição Radial de Pares - RDF

Além das quantidades termodinâmicas a simulação gera dados estruturais. As propriedades estruturais são obtidas principalmente a partir da função de distribuição radial de pares (RDF) ⁶⁵. Experimentalmente ela é obtida a partir da difração de raios X ou espalhamento de nêutrons. Seus resultados fornecem a probabilidade de encontrar um par de átomos a uma dada distância r , relativa à probabilidade esperada para um sistema de mesma densidade e uma distribuição totalmente aleatória (distribuição do gás ideal).

Teoricamente a função RDF pode ser calculada pela integração da função de distribuição configuracional sobre a posição de todos os átomos do sistema, exceto dois (1 e 2), onde Z corresponde à normalização ^{58, 66}.

$$G(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z} \int \dots \int \rho NVT(\Omega) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N \quad (17)$$

A função de distribuição radial é ilustrada através da figura 4, onde as moléculas são representadas por círculos. A formação de estruturas na vizinhança de uma molécula, aumentando a densidade local, é quantificada através das camadas de solvatação.

Figura 4: Ilustração da função de distribuição radial de pares RDF. Modificada a partir da referência ⁵⁹.

O primeiro máximo da figura 4 corresponde à primeira camada de solvatação ou de coordenação que se encerra no primeiro mínimo, na

seqüência a segunda e demais camadas são definidas. As regiões intermediárias definindo os valores de mínimo da função RDF, mostram a região de menor probabilidade de encontrar os centros das moléculas vizinhas. Nas regiões distantes da molécula de referência não há mínimos ou máximos na curva, indicando a desordem da fase líquida. O valor da função RDF para $r \rightarrow \infty$ converge para a unidade, pois esta função é normalizada para o gás ideal.

I.6 - Técnicas espectroscópicas

1.6.1 – Espectroscopia Raman

O efeito de espalhamento inelástico da radiação eletromagnética foi descoberto por Raman ⁶⁷ na Índia em 1928, após ter sido previsto teoricamente por Smekal em 1923. Em 1934 Placzek publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman ⁶⁸. Durante as décadas seguintes a técnica foi desenvolvida e se tornou uma poderosa ferramenta, que aliada a espectroscopia no infravermelho e ao levantamento do campo de forças via tratamento de coordenadas normais, fornece um quadro completo sobre a estrutura vibracional do sistema em estudo, permitindo assim um entendimento da estrutura no estado fundamental (efeito Raman normal) e nos estados excitados (efeito Raman ressonante).

O espalhamento Raman é dependente da variação da polarizabilidade α com o modo normal de vibração ⁶⁷. No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação. A intensidade Raman dependente da quarta potência da radiação excitante é:

$$I_{mn} = k I_0 v^4 \sum_{i,j} |(\alpha_{ij})_{m n}|^2 \quad (18)$$

onde: v é a frequência da radiação espalhada, “i” e “j” são as coordenadas espaciais dos elementos do tensor de polarizabilidade, m e n são os estados vibracionais fundamental e excitado e $(\alpha_{ij})_{m n}$ são as integrais de momento de transição que rege o espalhamento Raman, onde estão presentes os momentos de transição eletrônico e os termos de acoplamento vibrônico destes estados eletrônicos ⁶⁹. O termo k é uma reunião de constantes físicas.

1.6.2 – Espectroscopia Raman Ressonante

Existem basicamente duas abordagens para o efeito Raman: a primeira envolve essencialmente o estado eletrônico fundamental e é conhecida como teoria da polarizabilidade sendo utilizada no contexto do efeito Raman normal. A segunda é aquela que faz uso das propriedades de estados eletrônicos excitados, conhecida como teoria vibrônica ⁶⁹⁻⁷¹ e é utilizada no contexto do efeito Raman ressonante (RR).

De fato, ao se escrever a expressão para os elementos do tensor de polarizabilidade de transição:

$$[\alpha_{\rho\sigma}]_{gn, gm} = \frac{1}{hc} \sum_{ev} \left[\frac{\langle n | [\mu_{\rho}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\sigma}]_{eg} | m \rangle}{\tilde{\nu}_{ev, gm} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} + \frac{\langle n | [\mu_{\sigma}]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu_{\rho}]_{eg} | m \rangle}{\tilde{\nu}_{ev, gn} + \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \right] \quad (19)$$

Sendo $|m\rangle$, $|n\rangle$ e $|v\rangle$ estados vibracionais e $|g\rangle$ o estado eletrônico fundamental e $|e\rangle$ o estado eletrônico excitado da espécie espalhadora, ν_0 o número de onda da radiação excitante e os ν 's as diferenças de energia entre os níveis vibrônicos considerados. $[\mu_{\rho}]_{ge}$ e $[\mu_{\sigma}]_{ge}$ são os momentos de dipolo elétrico de transição associados à transição $|g\rangle \leftarrow |e\rangle$ e por último temos o fator de amortecimento $i\Gamma$, que está ligado à meia-vida do estado vibrônico considerado.

Analisando esta expressão, podemos perceber o papel primordial representado pelos momentos de transição $[\mu_{\rho}]_{ge}$ e $[\mu_{\sigma}]_{ge}$, revelando assim a natureza vibrônica intrínseca do efeito Raman, pois se eles não forem simultaneamente diferentes de zero (para pelo menos um estado na somatória), a transição Raman será proibida. O contexto natural para se discutir os mencionados momentos de transição eletrônicos é a espectroscopia vibrônica, onde sabidamente existem dois mecanismos que tornam possível uma transição vibrônica através de um mecanismo radiativo de dipolo elétrico: mecanismo de Frank-Condon e mecanismo de acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller. Esses mecanismos aparecem naturalmente ao se desenvolver a dependência do momento de transição com a coordenada normal Q_k :

$$[\mu_{\rho}]_{ge} = [\mu_{\rho}]_{ge}^0 + \sum_k [\mu_{\rho}]'_{ge} Q_k + \dots \quad (20)$$

$$\text{sendo } [\mu_{\rho}]'_{ge} = \partial[\mu_{\rho}]_{ge} / \partial Q_k$$

e, segundo a descrição de Herzberg-Teller para o acoplamento vibrônico, a derivada do momento de transição surge pelo fato de que uma variação no

Hamiltoniano com relação à coordenada Q_k pode misturar o estado $|e\rangle$ com outros estados $|s\rangle$ de simetria apropriada:

$$[\mu_\rho]_{ge} = [\mu_\rho]_{ge}^0 + \sum_s \sum_k [\mu_\rho]_{gs}^0 \frac{h_{es}^k}{\Delta \tilde{\nu}_{es}} Q_k + \dots \quad (21)$$

$$\text{sendo: } h_{es}^k = \langle e | \partial H / \partial Q_k | s \rangle_{Q_k=0}$$

Ao se introduzir essa expressão de $[\mu_\rho]_{ge}$ na equação de dispersão, temos uma nova equação que pode ser separada em uma série de termos, conhecidos como termos A, B, C e D de Albrecht.⁷² Os termos efetivamente relevantes são os termos A e B, reescritos abaixo:

$$A = \frac{1}{hc} [\mu_\rho]_{ge}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0 \sum_v \frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{\tilde{\nu}_{ev, gm} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}} \quad (22)$$

$$B = \frac{1}{h^2 c^2} \sum_{s \neq e} [\mu_\rho]_{gs}^0 [\mu_\sigma]_{eg}^0 \frac{h_{se}^k}{\Delta \nu_{se}} \sum_v \frac{\langle n_g | Q_k | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{\tilde{\nu}_{ev, gm} - \tilde{\nu}_0 + i\Gamma_{ev}}$$

O termo A provém essencialmente do termo $[\mu_\rho]_{ge}^0$ da equação (20), ou seja, o termo A aparece ao se considerar o momento de transição eletrônico independente do deslocamento nuclear Q_k , o que é conhecido como aproximação de Condon. Examinando-se o termo A, percebemos que para se ter $[\mu_\rho]_{ge}$ não nulo (e portanto atividade Raman) devemos ter os $[\mu_\rho]_{ge}^0$ e pelo menos uma das integrais de recobrimento de Frank-Condon diferentes de zero. As integrais de Frank-Condon $\langle n_g | v_e \rangle$ e $\langle v_e | m_g \rangle$ terão valores apreciáveis ao longo das coordenadas normais Q_k que apresentarem valores apreciavelmente diferentes de Q_k^0 nos dois estados eletrônicos envolvidos, o que só é possível sem alteração da simetria molecular através de modos totalmente simétricos.

Em outras palavras, isto implica que devemos ter pelo menos um parâmetro geométrico de equilíbrio da molécula significativamente diferente nos estados eletrônicos em questão. Portanto, o termo A da equação (22) explica a

intensificação ressonante dos modos totalmente simétricos. Porém isto não implica que todos os modos totalmente simétricos sejam intensificados, mas somente aqueles cujas coordenadas normais envolvem participação substancial de parâmetros geométricos moleculares que apresentem valores de equilíbrio significativamente diferentes nos dois estados eletrônicos. Isso explica a alta seletividade do efeito Raman ressonante, onde se observa, mesmo para moléculas extremamente complexas, a intensificação de apenas alguns modos, ou seja, aqueles associados ao grupo cromofórico da transição eletrônica.

A espectroscopia Raman ressonante ou efeito de intensificação dos modos vibracionais em ressonância com a radiação excitante, através do levantamento dos perfis Raman ressonante fornece os modos vibracionais envolvidos numa determinada transição eletrônica, e portanto, identifica o grupo cromofórico, auxiliando na atribuição da transição eletrônica.

I.6.3 – Espectroscopia Raman Intensificada por Superfícies (“Surface Enhancement Raman Spectroscopy”)

O efeito SERS foi explicado independentemente em 1977 por Van Duyne e Jeanmaire⁷³, e por Albrecht e Creighton⁷⁴, que concluíram que a intensificação extremamente elevada do espectro Raman da piridina sobre superfície rugosa (em nível atômico) de prata não poderia ser explicado apenas por um efeito de aumento da área superficial, como foi proposto inicialmente por Fleischman, Hendra e McQuillan⁷⁵, os descobridores do efeito. Com o passar dos anos tal efeito foi verificado para uma série de moléculas quando interagiram com os chamados substratos SERS ativos, que são estruturas metálicas com tamanhos da ordem de dezenas de nanômetros. Os substratos SERS ativos mais comuns e que exibem os maiores efeitos de intensificação são partículas coloidais de prata e ouro com tamanho variável entre 100 e 150 nm, ou filmes finos destes metais.

Através do uso da técnica SERS é possível determinar a estrutura e a orientação de adsorbatos. Uma outra vantagem está relacionada à obtenção de espectros de substâncias fluorescentes, que, muitas vezes não é possível de se obter por Raman normal.

Atualmente a técnica vêm se tornando uma poderosa técnica analítica suportado na possibilidade do registro do espectro de uma única molécula como foi demonstrado na literatura^{76, 77}.

Em função da intensificação, a técnica SERS é uma excelente ferramenta no auxílio à atribuição vibracional, principalmente, para substâncias cujo espectro Raman Normal não pode ser obtido com boa qualidade por uma série de razões como baixa polarizabilidade, fluorescência, reabsorção de radiação etc. No entanto, é preciso atenção uma vez que a interação entre a molécula e a superfície além de alterar as intensidades relativas como esperado, também leva a alguns desvios no número de onda das bandas Raman. Estas alterações estão relacionadas a mudanças na estrutura eletrônica e na simetria molecular, por outro lado, é possível a observação de bandas relativas a modos inativos devido ao relaxamento das regras de seleção.

Após a consolidação da técnica foram realizados muitos estudos visando identificar o maior número de substratos, porém, os trabalhos apontaram que as superfícies de prata, cobre e ouro promoviam uma maior intensificação e até hoje são as superfícies mais utilizadas seja na forma de eletrodos, colóides, filmes nanoestruturados etc, porém, é possível observar uma pequena intensificação em outras superfícies metálicas como platina, paládio, ródio⁷⁸⁻⁸¹ ferro e outros, ampliando a abrangência da técnica como ferramenta de estudo de superfícies⁸². Na tentativa de compreender o efeito foram realizados muitos estudos e alguns modelos foram propostos. Atualmente é aceito que dois diferentes efeitos operam para a intensificação SERS^{83, 84}. Neste trabalho não analisaremos em detalhes as características dos dois efeitos, uma vez que existem bons trabalhos na literatura⁸⁵, e recentemente foram produzidas duas teses em nosso grupo de pesquisa onde a natureza e a evolução histórica dos efeitos foi abordada em detalhes^{82, 86}.

O chamado efeito eletromagnético depende principalmente das propriedades da superfície como forma (rugosidade), tamanho das partículas e a função dielétrica, sem mostrar dependência com a estrutura do adsorbato. A intensificação do sinal está relacionado ao aumento de campos elétricos locais devido à excitação de ressonância eletromagnética, que surge devido à excitação coletiva de elétrons livres em pequenas estruturas metálicas e são chamados de plasmons de superfície⁸⁷. Assim quando a radiação é selecionada próxima à ressonância com o plasmon de superfícies há intensificação, logo, fica clara a seletividade do efeito SERS (eletromagnético) em relação ao metal utilizado como substrato e conseqüentemente com a radiação excitante. Contudo há uma série de fatos experimentais que não podem ser explicados apenas pelo efeito eletromagnético⁸² o que levou ao desenvolvimento do efeito químico.

O chamado efeito químico ou modelo de transferência de carga, ao contrário do efeito eletromagnético depende da natureza do adsorbato, e mais precisamente, depende de uma interação específica da molécula com a superfície, ou seja, há um acoplamento eletrônico entre o metal e a molécula, em função da formação de um complexo de superfície, portanto, a intensificação estaria relacionada a um efeito ressonante devido a uma nova transição eletrônica do tipo CT entre a molécula e o substrato⁸⁸.

A intensificação SERS pode alcançar um fator de 10^6 , onde, o efeito químico contribui com 10^2 e o efeito eletromagnético com até 10^4 . Na verdade acredita-se que ambos os efeitos operam simultaneamente, uma vez que isoladamente não são capazes de justificar a intensificação. O entendimento dos modelos de intensificação, bem como das regras de seleção de superfície são importantes para a análise dos espectros e para a caracterização das superfícies.

Neste estudo pretendemos utilizar a técnica SERS em superfícies de prata para mostrar que a 1,2-DAAQ pode ser usada como sensor de ânions em superfícies e outros microambientes.

Os modos mais afetados pela solvatação envolvem os mesmos grupos funcionais da molécula que interagem com as partículas de prata, e de fato, os espectros SERS da 1,2-DAAQ em diclorometano e em acetonitrila apresentam pequenas diferenças. A influência da natureza do solvente sobre os modos que são preferencialmente intensificados no espectro SERS do colóide de prata vem sendo investigada recentemente em nosso grupo de pesquisa⁸⁹

II- Objetivos

O presente estudo foi desenvolvido com o objetivo de estudar em detalhes o comportamento ionocrômico e solvatocrômico de diamonianthraquinonas em solução visando à caracterização da 1,2-diaminoantraquinona (1,2-DAAQ) como sonda aniocrômica de microambientes.

Neste contexto foi necessário em primeiro lugar buscar uma atribuição mais rigorosa da transição eletrônica na região do visível no que diz respeito aos orbitais moleculares envolvidos, uma vez, que não havia na literatura resultados definitivos. Logo, foi necessário levantar o perfil Raman ressonante e calcular o espectro eletrônico de estruturas solvatadas da 1,2-DAAQ. Para obter as estruturas solvatadas foi necessário realizar simulação computacional para a 1,2-DAAQ em alguns solventes.

Devido à ausência de uma atribuição vibracional confiável foi necessário atribuir o espectro Raman da 1,2-DAAQ para analisar o seu comportamento em superfícies de prata na presença e ausência de ânions. Neste caso foi necessário realizar cálculos de frequência como suporte para atribuição.

Devido ao elevado solvatocromismo apresentado pela 1,2-DAAQ foi necessário estudar separadamente sua dependência com o meio solvente para em seguida estudar o comportamento ionocrômico. Sendo assim foi necessário realizar um estudo usando escalas empíricas de solvatocromismo e analisar as funções de distribuição radial geradas pela simulação computacional.

III – Métodos e cálculos

III.1 - Parte Experimental

III.1.1 – Preparação e tratamento de insumos

III.1.1.1 – Tratamento de solventes

Os solventes acetonitrila e diclorometano foram devidamente tratados de acordo com os métodos descritos na literatura ⁹⁰. Os demais solventes foram usados sem tratamento prévio, a saber, metanol, etanol, etileno glicol, N,N-dimetilformamida, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, clorofórmio, acetona, éter etílico, tetracloreto de carbono, nitrometano, hexano, dioxano, água, 2-propanol e acetato de etila.

III.1.1.2 – Tratamento do diclorometano para o estudo da formação de ligação de hidrogênio entre 1,2-DAAQ e o ânion fluoreto

Preparamos soluções saturadas de 1,2-DAAQ em diclorometano (aproximadamente $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) na presença e na ausência de fluoreto. O solvente e o fluoreto foram tratados cuidadosamente para minimizar a presença de água.

Mais especificamente tratamos o solvente de acordo com os métodos descritos na literatura⁹⁰ para eliminação de água e em seguida deixamos a solução de fluoreto de tetrabutylamônio em diclorometano e separadamente o próprio solvente por 24 horas em peneira molecular de 4 angstrom. Somente quando a análise do espectro no infravermelho do solvente e da solução de fluoreto indicaram ausência de água a 1,2-DAAQ foi adicionada.

III.1.1.3 - Purificação de 1,2-DAAQ; 1,4-DAAQ e 1,5-DAAQ por cromatografia

A purificação de 1,2-DAAQ; 1,4-DAAQ e 1,5-DAAQ foi realizada por cromatografia em sílica flash utilizando como eluente uma mistura (3:7) de hexano e acetato de etila.

III.1.1.4 - Preparo de soluções

Utilizamos soluções com concentração conhecida quando fizemos estudos controlados como variação de composição de solvente binário (metanol:acetonitrila) e controle da formação do complexo 1,2-DAAQ com fluoreto. Neste caso procedemos da seguinte forma, pesamos $2,38 \cdot 10^{-4}$ g ($1,00 \mu\text{mol}$) de diaminoantraquinona e em seguida completamos o volume de solução para 10 mL usando um balão volumétrico. A concentração desta solução é de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Nos experimentos visando determinar o valor de λ_{max} no estudo solvatocrômico a concentração da solução não foi controlada. Nas demais situações a concentração usada será indicada.

III.1.1.5 - Obtenção de soluções na presença de sais

A obtenção das soluções de diaminoantraquinonas na presença de eletrólitos foi obtida de forma que concentração do ânion fosse de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Foram utilizados os sais fluoreto de tetrabutilamônio e dihidrogenofosfato de tetraetilamônio.

III.1.2 – Obtenção e síntese de compostos

III.1.2.1 - Obtenção do dihidrogenofosfato de tetraetilamônio— $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NH}_2\text{PO}_4$

O sal foi obtido pela titulação potenciométrica de uma solução 1 mol.L⁻¹ de (C₂H₅)₄NOH sobre uma solução 1 mol.L⁻¹ de H₃PO₄ até o valor do pK_{a1/2}.

Calculamos o valor de pK_{a1/2} = (pK_{a1} + pK_{a2})/2, sendo, (pK_{a1} = 2,12 e pK_{a2} = 7,21), portanto, pK_{a1/2}=4,67 e adicionamos solução (C₂H₅)₄NOH 1 mol/L sobre H₃PO₄ 1 mol.L⁻¹. No meio reacional foi imerso um eletrodo para determinação do pH e após o valor do mesmo igualar-se ao valor de pK_{1/2} a solução obtida foi deixada em dessecador. Após uma semana obtivemos pequenos cristais que foram lavados com água gelada e secados. Na tabela 1 estão os dados de análise elementar.

Tabela 1: Dados de análise elementar do (C₂H₅)₄NH₂PO₄.2,5 H₂O.

	Calc. (%)	Exp. (%)
C	35,29	34,96
H	9,92	9,70
N	5,15	5,22

III.1.2.2 - Síntese da 1,8-diaminoantraquinona

Na literatura não há descrição clara sobre a síntese da 1,8-diaminoantraquinona (1,8-DAAQ). No entanto foi possível encontrar propostas de síntese a partir de precursores como a 1,8-dinitroantraquinona. O procedimento é simples, pois se trata de uma redução dos grupamentos nitro. No entanto, dificuldades de solubilidade e o risco de redução da carbonila nos levaram a escolher o Na₂S como agente redutor no presente caso.

Para a síntese da 1,8-DAAQ, 1,8-dinitroantraquinona (100 mg; 2,79.10⁻⁴ mol) foi refluxada por 1 hora com Na₂S (0,60 g; 7,69.10⁻³ mol) em água. No entanto, após 1 hora não houve formação de precipitado conforme indicado na literatura⁹¹. Deixamos o material sob refluxo por 24 horas e ainda assim não foi possível observar a formação do produto desejado.

A síntese foi repetida usando outra estratégia por nós desenvolvida. Em um sistema fechado adicionamos sob agitação magnética (100 mg; $2,79 \cdot 10^{-4}$ mol) de 1,8-dinitroantraquinona dissolvido em 50 mL de metanol, seguido da adição de 10 mg de Pd/C. Foi introduzido H_2 até que a pressão do sistema fosse igual a 1,45 atm e estas condições foram mantidas por 1 h. Após este período o sistema foi aberto e o resíduo filtrado em coluna contendo sílica gel como fase estacionária e diclorometano como eluente. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl e seca com $MgSO_4$. Após evaporação do solvente à pressão reduzida o produto foi purificado por cromatográfica em sílica flash utilizando como eluente uma mistura (3:7) de hexano e acetato de etila.

Por problemas de solubilidade não foi possível obter espectros de RMN- 1H com qualidade para a caracterização do mesmo. No entanto, foi possível comparar dados de espectroscopia eletrônica e vibracional⁹² que sugerem a estrutura desejada.

III.1.3 – Preparações para SERS

III.1.3.1 - Limpeza do eletrodo de prata para estudo SERS

Inicialmente procedemos à limpeza da superfície do eletrodo de prata (eletrodo de trabalho) lixando-o sobre uma superfície de algodão imersa em suspensão de alumina em etanol. Após lixarmos e lavarmos o eletrodo em etanol ele foi deixado por 15 minutos sonificando em etanol, repetimos o procedimento de lavar e sonificar por 3 vezes, sendo utilizado acetona nos dois últimos procedimentos. Após a limpeza o eletrodo ficou imerso em acetona até seu uso.

III.1.3.2 - Preparação do colóide de prata

O colóide de prata foi preparado de acordo com o procedimento descrito por Creighton⁹³ com pequenas modificações. Uma solução com 17 mg de $AgNO_3$

em 100 mL de água foi adicionada vagarosamente a uma solução de 24 mg de NaBH_4 em 300 mL de H_2O imersa em banho de gelo no ultrassom. A dispersão resultante de coloração amarelada foi aquecida para eliminação completa do excesso de BH_4^- (transformando em BO_3^{3-}) e em seguida armazenada sob resfriamento.

III.1.3.3 - Preparação do sistema 1,2-DAAQ/colóide por extração

Preparamos o colóide de prata como descrito anteriormente e em seguida adicionamos o mesmo volume de uma solução 1,2-DAAQ $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ em diclorometano. Agitamos manualmente o sistema de duas fases formado por aproximadamente 5 minutos e foi possível observar mudança de cor em ambas as fases indicando assim a extração da 1,2-DAAQ para a fase aquosa, e conseqüentemente, a agregação do colóide. A figura 5 mostra pictoricamente o método empregado.

Figura 5: Procedimento para extração controlada da 1,2-DAAQ em diclorometano para o colóide de prata.

III.1.4 – Espectroscopia UV-Vis

III.1.4.1 – Preparo das amostras

As soluções foram preparadas de acordo com a descrição da seção III.1.1.4.

III.1.4.2 – Equipamento

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-3101PC, com lâmpada de halogênio (infravermelho próximo e visível) e de deutério (ultravioleta), com detectores do tipo fotomultiplicadora (ultravioleta e visível). Para a tomada de espectros foram usadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1, 5 ou 10 mm.

III.1.5. – Espectroscopia no Infravermelho

III.1.5.1 – Preparo das amostras

Para obtenção dos espectros em solução usamos como referência o próprio solvente em cela de líquido de IRTRAN-2 de 0,5 mm de caminho óptico.

III.1.5.2 – Equipamento

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Bomem MB-100 com divisor de feixe de KBr, detector DTGS e com resolução de 4 cm^{-1} .

III.1.6 – Espectroscopia FT-Raman

III.1.6.1 – Preparo das amostras

Os espectros Raman das amostras foram obtidos diretamente à partir das amostras purificadas por cromatografia em sílica flash.

III.1.6.2 – Equipamento

Os espectros com excitação em 1064 nm foram obtidos em um espectrômetro do tipo FT-Raman modelo RFS-100 da Bruker com laser Nd:YAG e detector de Ge, refrigerado com nitrogênio líquido.

III.1.7 – Espectroscopia SERS

III.1.7.1 – Preparo das amostras

III.1.7.1.a - Eletrodo de prata

Utilizamos eletrodos limpos de acordo com o procedimento anteriormente descrito. Em seguida montamos a cela de Teflon com os eletrodos de trabalho, de referência (Ag/AgCl) e contra-eletródo (fio de platina).

Os eletrodos de trabalho foram ativados em soluções aquosas de KCl ou NaClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Após os eletrodos serem ativados eletroquimicamente, lavados e secos em linha de nitrogênio, adicionamos a solução da 1,2-DAAQ em MeCN, respectivamente com os sais $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}$, de forma que a concentração dos sais (eletrólito) fosse $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A faixa eletroquímica estudada foi entre (+0,2 e -1,2) V.

III.1.7.1.b - Obtenção dos espectros SERS da 1,2-DAAQ / colóide de prata com os solventes acetonitrila e diclorometano

Os espectros Raman foram obtidos a partir de uma mistura preparada pela adição de colóide de prata em solução 1,2-DAAQ $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila (1:1) v/v em tubo de vidro do tipo usado em RMN em cela rotatória. Em seguida obtivemos os espectros Raman a partir de uma solução preparada pela extração da 1,2-DAAQ $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pelo colóide de prata pelo método descrito anteriormente.

III.1.7.2 – Equipamento

Os espectros Raman em eletrodo de prata foram obtidos em um espectrômetro MicroRaman da Renishaw, mod.: System 3000, com detector do tipo CCD (*charge coupled device*), resolução de 2 cm^{-1} , acoplado a um microscópio Olympus BTH-2, com objetiva 50x e com as radiações excitantes disponíveis 632,8 nm, de um laser He-Ne da Spectra Physic, mod.: 127, e 488,0 nm e 514,5 nm, de um laser de Ar da Omnicrome, mod.: 543R-AP-A01.

Os espectros Raman do colóide foram obtidos em um espectrômetro Jobin-Yvon U-1000, com duplo monocromador, detecção por fotomultiplicadora, tendo disponível para uso as radiações excitantes de um laser de Ar^+ (linhas: 457,9nm, 488,0nm, 514,5nm), e Kr^+ (linhas: 647,1nm, 676,4nm, 752,5nm), ambos modelo Innova 90 – Coherent.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato-galvanostato EG&G mod.: PAR-263 A (Princeton Applied Research).

III.1.8 – Espectroscopia Raman Ressonante

III.1.8.1 – Preparo das amostras

A amostra foi preparada a partir de uma mistura sólida entre a 1,4-diaminoantraquinona (1,4-DAAQ) purificada e NaNO_3 na proporção ponderal de 1:65). Uma cela rotatória para sólidos foi utilizada visando uma amostragem adequada da mistura e para não queimar a amostra. O NaNO_3 é utilizado como padrão interno para comparação da intensidade das bandas intensificadas seletivamente da 1,4-DAAQ. Este padrão foi escolhido por não absorver na região de interesse e por ter uma banda intensa em valores de número de onda próximos dos intensificados na 1,4-DAAQ minimizando assim o efeito de reabsorção da radiação excitante.

III.1.8.2 – Equipamento

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Jobin-Yvon U1000 conforme descrito no item anterior.

III.1.9 - Espalhamento dinâmico de luz

III.1.9.1 – Preparo das amostras

Utilizamos o colóide puro e as misturas obtidas pelo acréscimo de 1,2-DAAQ $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila ao colóide e por extração de 1,2-DAAQ $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em diclorometano pelo colóide.

III.1.9.2 – Equipamento

Foi utilizado um sistema Malvern 4700 de espalhamento de luz com excitação em 632,8 nm de um laser He-Ne. As medidas foram realizadas no

laboratório de detergentes e polímeros do IQ-USP pelo Dr. Paulo Augusto Rodrigues Pires.

III.2 – Parte Teórica

III.2.1 – Determinação das estruturas de equilíbrio das diaminoantraquinonas

Inicialmente realizamos testes preliminares com os níveis de cálculo PM3 (semi-empírico), HF e DFT visando escolher o mais adequado para este sistema. Métodos tradicionais que incluem correlação eletrônica, como, MP2, CI e CC têm custo computacional elevado, tornando-se inviáveis para os sistemas estudados.

A otimização das estruturas 1,2-DAAQ, 1,4-diaminoantraquinona (1,4-DAAQ), 1,5-diaminoantraquinona (1,5-DAAQ), 1,8-diaminoantraquinona (1,8-DAAQ), 2,3-diaminoantraquinona (2,3-DAAQ), 2,6-diaminoantraquinona (2,6-DAAQ) e 9,10-antraquinona (AQ), foi realizada com o programa Gaussian 03⁹⁴.

O nível de cálculo utilizado foi o funcional da densidade (B3LYP), com conjunto de funções base 6-31G**. O mesmo procedimento foi adotado para os solventes metanol, diclorometano e acetonitrila.

III.2.2 – Cálculo de cargas atômicas parciais

Obtivemos o conjunto de cargas atômicas parciais através do ajuste do potencial eletrostático para ser utilizado na simulação Monte Carlo com o mesmo nível de cálculo e funções base utilizado para a otimização. Utilizamos o procedimento CHELPG.

III.2.3 – Cálculo de frequências vibracionais

Partindo das estruturas de equilíbrio obtidas anteriormente fizemos o cálculo de frequências usando o mesmo nível de cálculo e funções base.

III.2.4 – Determinação da estrutura da 1,2-DAAQ com separação de cargas

Utilizamos o método B3LYP com conjunto de bases 6-31G** para re-otimizar a estrutura da 1,2-DAAQ. A estratégia utilizada para provocar a separação de carga foi aproximar prótons (H^+) da estrutura em 3 etapas. Inicialmente, um próton foi aproximado da carbonila α (adjacente ao grupo amino), em seguida fizemos a otimização desta nova estrutura. Após a otimização retiramos o próton e calculamos as cargas parciais com a estrutura obtida. Esta estrutura foi denominada como α . Na seqüência utilizamos o mesmo procedimento para a obtenção da estrutura β , ou seja, o próton foi aproximado da carbonila β (carbonila distante dos grupo amino). Finalmente, obtivemos a estrutura H2 através da aproximação de 2 prótons, um em cada carbonila.

III.2.5 - Simulação computacional da 1,2-DAAQ em meio solvente

Fizemos a simulação computacional com a 1,2-DAAQ e os solventes diclorometano, acetonitrila e metanol, utilizando as estruturas de equilíbrio.

Os parâmetros de potencial Lennard-Jones (ϵ, σ) utilizados foram do campo de força OPLS/AA de Jorgensen⁶³ e os parâmetros do potencial coulombiano (q) foram as cargas parciais descritas na seção III.2.2.

A solução de diluição infinita formada pela 1,2-DAAQ na estrutura de equilíbrio com 729 moléculas de solvente, ambos tratados como corpos rígidos, foi simulado no ensemble canônico NVT , a temperatura de 298 K e valores de densidade de 1,325; 0,786 e 0,791 g/cm³, respectivamente, para os solventes diclorometano, acetonitrila e metanol.

Para estudar o efeito de separação de carga na 1,2-DAAQ nos diferentes solventes repetimos o procedimento acima de simulação para as três estruturas obtidas com separação de cargas (α , β e H2) descrita na seção III.2.4.

Utilizamos o programa DICE desenvolvido pela professora Kaline Coutinho e pelo professor Sylvio Canuto para a simulação⁵⁶.

As simulações foram divididas em 2 etapas. A primeira etapa foi a de termalização e a segunda de equilíbrio. A simulação foi iniciada com uma configuração aleatória, considerando as posições e orientações da molécula. Em seguida foi iniciada a etapa de termalização com 7,3 milhões de passos Monte Carlo (MC), até atingir o equilíbrio termodinâmico e posteriormente foi realizada a etapa de equilíbrio com 58,4 milhões de passos MC, onde configurações foram separadas para cálculos posteriores.

Cada passo MC representa o movimento de rotação e translação de uma molécula do sistema. As configurações foram submetidas a análise de correlação estatística para a determinação do intervalo de configurações estatisticamente descorrelacionadas.

Durante a etapa de equilíbrio também foram geradas as funções de distribuição radial de pares (RDF). Com as quais foram estudadas as interações intermoleculares nos sítios amínicos e carbonílicos, além, de serem usadas para calcular o número de moléculas da primeira camada de solvatação e definir assim o número de moléculas presentes nas estruturas supermoleculares a serem geradas para os cálculos quânticos das transições eletrônicas.

III.2.6 – Cálculo das transições eletrônicas

Os cálculos quânticos foram realizados com 50 estruturas supermoleculares estatisticamente descorrelacionadas obtidas com a simulação. Para o cálculo das transições eletrônicas utilizamos o método INDO/S com parametrização espectroscópica implementada no programa ZINDO⁴³, usando como janela do CIS todos os orbitais ocupados e todos os virtuais.

IV – Resultados e discussão – Efeito Solvente

IV.1 – Atribuição tentativa do espectro eletrônico e solvatocromismo

IV.1.1 - Atribuição tentativa do espectro eletrônico em solução

A atribuição inicial do espectro eletrônico da 1,2-DAAQ foi feita com base na atribuição de Silber et al.⁹⁵ para antraquinonas di-hidroxi substituídas, a partir de considerações sobre o espectro eletrônico da 9,10-antraquinona. De acordo com a literatura, quando grupos fortemente doadores de elétrons, como amino ou hidroxila, estão presentes no anel antraquinônico, surge uma nova banda na região do visível do espectro eletrônico, do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, cuja natureza é de transferência de carga (CT)⁹⁶. Esta nova transição está associada com a transferência de elétron do substituinte doador para o grupamento carbonila. De acordo com os autores todos os compostos substituídos na posição 1, apresentam valores de máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx.}}$) maiores que aqueles substituídos na posição 2 devido ao fato de que a estabilização da CT é maior na posição 1 que na 2, independentemente da ligação de hidrogênio intramolecular.

Na figura 6, podemos observar os espectros da 1,2-DAAQ em dois solventes diferentes e em solução de acetonitrila contendo fluoreto de tetraetilamônio. Tomando como referência o espectro (b) em acetonitrila podemos observar as transições eletrônicas na região de maior energia em ca. de 234, 243 e 267 nm (marcadas com i) que foram atribuídas como $\pi \rightarrow \pi^*$ com base no espectro da 9,10-antraquinona (AQ)^{97, 98}. Para esta região os autores consideraram a estrutura da AQ como um antraceno substituído, atribuindo a banda de maior energia como sendo devido à transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ relativa ao anel benzenóide (o valor obtido para a 1,5-dihidroxiantraquinona (1,5-DHAQ) em etanol nesta região foi 251 nm). A ausência das outras transições no espectro do antraceno, levou-os a atribuir as demais bandas como $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel quinonóide, ou seja, a banda marcada com (ii) em cerca de 324 nm da 1,2-DAAQ em acetonitrila.

A transição na região do visível (iii) não observada no espectro da (AQ) surge pela presença dos grupos amino no anel da AQ. Os valores obtidos para a 1,2-DAAQ em acetonitrila e etanol foram, respectivamente, 478 nm e 530 nm (o valor obtido para a 1,5-dihidroxiantraquinona (1,5-DHAQ) em etanol foi de 417 nm)

95

Figura 6: Espectros de absorção da 1,2-DAAQ 1.10^{-4} mol.L $^{-1}$ em (a) etanol, (b) acetonitrila e (c) acetonitrila / (fluoreto 1.10^{-2}) mol.L $^{-1}$.

As bandas em ca. de 324 e 500 nm em acetonitrila, diferentemente, das demais apresenta uma razão $\Delta\nu/\nu$ de ca. 0,050 e 0,058, (quando comparamos com os valores apresentados em etanol) o que é alto quando comparado com o valor obtido para a banda em 267 nm, ou seja, 0,026. A análise destes resultados mostra o comportamento solvatocrômico da 1,2-DAAQ, uma vez que esses deslocamentos são consideráveis e bastante dependentes do solvente. O alto solvatocromismo é um forte indício da natureza CT da mesma²⁸.

Somado a isto sabemos que transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ normalmente sofrem deslocamentos hipsocrômicos devido a uma maior solvatação do par de elétrons n não ligado e conseqüentemente o abaixamento da energia do orbital n, enquanto que o orbital π^* não é afetado. Por outro lado, transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ tendem a sofrer deslocamentos batocrômicos com o aumento da polaridade do solvente, sempre que o momento de dipolo do estado excitado for maior que o do estado

fundamental, como foi observado para a 1,2-DAAQ na figura 6. Um outro parâmetro importante no auxílio da atribuição tentativa é o valor da absorptividade molar (ϵ), que tende a ser cerca de até 100 vezes maior para transições $\pi \rightarrow \pi^*$ quando comparado com valores que de transição $n \rightarrow \pi^*$ ²⁸.

Na figura 6.c é possível observar o deslocamento espectral causado pela adição do fluoreto de tetraetilamônio à solução de 1,2-DAAQ em acetonitrila. O deslocamento pode ser observado em todas as bandas do espectro, mas, o maior deslocamento ocorre na banda de menor energia. A compreensão detalhada do efeito ionocrômico da 1,2-DAAQ é um dos principais objetivos deste trabalho. Para tanto, é essencial entender a dependência com o solvente, uma vez que ambos os efeitos são indissociáveis. Esta interdependência é tão pronunciada que nos casos onde são utilizados solventes próticos, não é possível observar deslocamento espectral pela adição do ânion.

Para tanto, a atribuição inequívoca da banda na região do visível é fundamental, uma vez que, esta abordagem fenomenológica de análise da molécula a partir de seus fragmentos mais prováveis, fracamente acoplados, é uma aproximação que precisa ser considerada com reservas, por não levar em consideração a distribuição eletrônica como um todo, principalmente em sistemas altamente deslocalizados como no caso da 1,2-DAAQ. Adicionalmente à atribuição é importante conhecer a descrição dos orbitais moleculares envolvidos nesta transição.

Visando superar esta limitação do modelo, além da comparação da 1,2-DAAQ com moléculas semelhantes, e análise de parâmetros de referência amplamente usados na literatura, adotaremos duas metodologias de análise visando à atribuição mais rigorosa desta transição e também, o entendimento das interações entre o soluto e os vários solventes utilizados neste estudo.

Na seqüência apresentamos o estudo solvatocrômico baseado na escala empírica de Kamlet-Taft ³² e o estudo teórico do efeito solvente por metodologia híbrida Mecânica Quântica / Mecânica Molecular Seqüencial ou, S-(QM/MM)⁹⁹.

IV.1.2 – Estudo do efeito solvatocrômico da 1,2-DAAQ através de escalas empíricas de polaridade de solvente

Além da forte interação com ânions em solução a 1,2-DAAQ é altamente solvatocrômica, como mostrado anteriormente, sendo necessário estudar o solvatocromismo independentemente da interação ionocrômica.

A 1,2-DAAQ apresenta dois sítios aceitadores de ligação de hidrogênio (os grupos carbonila) e dois sítios doadores de ligação de hidrogênio (os grupos amino). Portanto, não devemos esperar boa correlação entre os valores de número de onda da 1,2-DAAQ com a escala $E_T^{(30)}$ ou com outras escalas de parâmetros que não levem em consideração o caráter anfótero, em relação a aceitação e doação de ligação de hidrogênio da 1,2-DAAQ.

Tabela 2: Valores da transição de menor energia da 1,2-DAAQ em vários solventes e valores de escalas empíricas de solvente.

Solvente [‡]	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\bar{\nu}_{\text{máx}}$ (cm^{-1}) x 10 ³	f(D)	π^*	α	β
Hexano	460	21,7	0,37	-0,08	0	0
éter etílico	506	19,7	0,68	0,27	0	0,47
tetracloreto de carbono	466	21,4	0,45	0,28	0	0
acetato de etila	501	19,9	--	0,45	0	0,55
dioxano	492	20,3	0,45	0,55	0	0,37
tetrahidrofurano	506	19,8	0,81	0,58	0	0,55
clorofórmio	480	20,8	0,72	0,58	0,44	0
acetona	506	19,8	0,93	0,71	0,08	0,48
acetonitrila	500	20,0	0,96	0,75	0,19	0,31
diclorometano	478	20,9	0,84	0,82	0,3	0
nitrometano	492	20,3	--	0,85	0,22	--
dimetilformamida	528	18,9	0,96	0,88	0	0,69
dimetilsulfóxido	538	18,6	0,97	1,00	0	0,76
2-propanol	535	18,7	--	0,48	0,76	0,95
etanol	530	18,9	0,94	0,54	0,83	0,77
metanol	520	19,2	0,95	0,60	0,93	0,62
etileno glicol	530	18,9	--	0,92	0,9	0,52
água	510	19,6	0,98	1,09	1,17	0,18

[‡] Os valores das escalas foram obtidos de uma compilação da referência ²⁸.

Na tabela 2 temos os valores de comprimento de onda no máximo de absorção da 1,2-DAAQ em 15 solventes, os valores da função de polaridade de

Onsager ($f(D)$) e os parâmetros solvatocrômicos de Kamlet-Taft. A tabela está organizada em grupos de solventes apróticos e próticos, ordenados em ordem crescente de valores de π^* e α .

Na figura 7 temos o gráfico dos valores de número de onda *versus* $f(D)$ na posição do máximo de absorção da banda de menor energia para a 1,2-DAAQ nos solventes da tabela 2. Analisando o gráfico não é possível observar boa correlação linear entre pontos. De fato, o coeficiente de correlação (r) obtido pelo gráfico de dispersão foi de 0,78875, sendo que o valor de r mede o grau de associação linear entre as duas variáveis, ou seja, é uma medida do grau de confiança da regressão.

Este resultado é esperado para um soluto como a 1,2-DAAQ, que apresenta sítios para interação específica com solventes doadores e receptores de ligação de hidrogênio, bem como, valor de momento de dipolo diferente de zero, o que leva a uma interação dipolar com solventes polares.

Figura 7: Gráfico da banda de menor energia da 1,2-DAAQ em relação a função de polaridade do solvente de Onsager. D =constante dielétrica estática.

Por outro lado, em função das características da 1,2-DAAQ esperamos melhor correlação entre os valores de número de onda e os parâmetros Kamlet-Taft. O uso dos parâmetros depende de um ajuste estatístico com os valores experimentais obtidos. O método utilizado foi a regressão linear¹⁰⁰.

IV.1.3 - Determinação dos coeficientes solvatocrômicos da 1,2-DAAQ pelo método da regressão linear

Para a modelagem do comportamento solvatocrômico utilizamos a escala multi-parâmetros de Kamlet-Taft com os parâmetros π^* , α e β . O parâmetro π^* mede uma combinação da polaridade e polarizabilidade do solvente e representa as interações soluto-solvente na ausência de interações mais fortes como ligações de hidrogênio e íon-dipolo. O parâmetro α está relacionado à capacidade do solvente de se comportar como um doador de ligação de hidrogênio, enquanto o parâmetro β está relacionado a capacidade do solvente de se comportar como um receptor de ligação de hidrogênio. A expressão que relaciona o valor do número de onda ($\bar{\nu}$) com os parâmetros Kamlet-Taft é:

$$\bar{\nu}_{\max} = \bar{\nu}_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta$$

onde: $\bar{\nu}_{\max}$ é o valor de número de onda no máximo de absorção do soluto em cada solvente, $\bar{\nu}_0$ é o valor no vácuo e os coeficientes s , a e b são determinados pela natureza do soluto e refletem a influência relativa da interação entre solvente e soluto na energia de transição²⁸.

O principal objetivo da regressão linear foi obter os coeficientes $\bar{\nu}_0$, s , a e b do soluto para a determinar o peso de cada um deles na descrição do comportamento solvatocrômico da 1,2-DAAQ. Na tabela 3, temos os valores dos coeficientes obtidos considerando 4 modelos de trabalho, ou seja, levando em consideração diferentes combinações de variáveis independentes (os parâmetros de Kamlet-Taft).

Tabela 3: Valores dos coeficientes solvatocrômicos da 1,2-DAAQ obtidos pelo método da regressão linear.

Coeficiente	π^*, α e β	π^* e α	π^* e β	α e β
$\bar{\nu}_o^\ddagger$	21,7	21,0	21,7	21,2
s	-1071	-1428	-1249	-
a	-348,9	-586,8	-	-611,8
b	-2538	-	-2578	-2720
r *	0,98555	0,58417	0,97552	0,93931

‡ Valores de energia em cm^{-1} ($\times 10^3$). * Coeficiente de correlação.

As regressões foram avaliadas pelo teste de falta de ajuste dos resíduos, através do gráfico de resíduos ($\bar{\nu}_{\text{calculado}} - \bar{\nu}_{\text{experimental}}$) *versus* $\bar{\nu}_{\text{experimental}}$ (figura 8). Analisando a figura 8 observamos uma distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero em um intervalo de 95% de confiança, ou seja, não é possível determinar nenhum tipo de tendência para os valores no gráfico, podendo-se considerar que o modelo linear foi bem ajustado.

Figura 8: Resíduos calculados como a diferença entre os valores de energia determinados por regressão e os valores de energia experimentais. Valores obtidos pela regressão linear considerando os parâmetros π^*, α e β (primeira coluna da tabela 3).

A boa correlação do modelo linear obtido (confirmado pelo teste de falta de ajuste dos resíduos) nos permite utilizar o parâmetro estatístico r (coeficiente de correlação) como referência para a comparação entre os modelos testados.

A análise dos valores de r (tabela 3) mostra que o modelo que considera os três parâmetros solvatocrômicos do solvente apresenta maior grau de correlação, ou seja, 98,5% de confiança, sendo portanto o modelo que melhor descreve o

comportamento solvatocrômico da 1,2-DAAQ, como esperado em função das características estruturais já discutidas. Contudo, a comparação entre os 4 modelos testados nos permite ir além e determinar o peso relativo de cada um dos coeficientes solvatocrômicos calculados (s , a e b). É simples constatar, comparando r , que os maiores valores observados são relativos aos modelos que tem o parâmetro β como variável independente. Por outro lado, o modelo que não apresenta este parâmetro possui valor de r extremamente baixo (0,58417) quando comparado com os demais valores encontrados acima de 0,93000, indicando assim que o coeficiente b do soluto (associado ao parâmetro β dos solventes), que mede a capacidade da 1,2-DAAQ de doar ligação de hidrogênio, é dominante sobre os demais coeficientes s e a (relacionados, respectivamente, com a interação dipolar e capacidade de aceitação de ligação de hidrogênio). Esta constatação é extremamente relevante para o presente estudo no que diz respeito ao elevado deslocamento ionocrômico da 1,2-DAAQ. Conforme mostraremos adiante com o estudo por espectroscopia no infravermelho, os sítios de interação da 1,2-DAAQ com as espécies aniônicas são os grupamentos amino, e portanto faz sentido que a habilidade de doar ligação de hidrogênio da 1,2-DAAQ seja destacada conforme mostrado pelo estudo solvatocrômico.

Adicionalmente, foi possível constatar que o parâmetro π^* é o segundo mais importante na descrição do comportamento solvatocrômico através da comparação entre o modelo que considera os parâmetros (π^* , α e β) com valor de r igual a 0,98555, e o modelo que considera apenas os parâmetros (β e π^*) cujo valor de r é igual a 0,97552. Ou seja, a diferença entre os valores de r é muito pequena indicando que o parâmetro α que está ausente no segundo caso é o parâmetro que tem menor peso entre todos. No entanto, apesar do parâmetro π^* ter maior peso que o parâmetro α na descrição do comportamento solvatocrômico, o peso de ambos não se compara ao peso do parâmetro β , como fica claro pela comparação com o baixo valor de r obtido no modelo que não leva em consideração o parâmetro β . De fato, a análise de r considerando cada um dos

parâmetros isoladamente confirma a importância relativa, na ordem: β (0,90174), π^* (0,53369) e α (0,41300).

Em função da pequena diferença entre os valores de r observada para os dois modelos mais representativos, a significância estatística sugere desconsiderar o parâmetro α e utilizar o modelo com os parâmetros (β e π^*), o que atenderia o Princípio da Parcimônia, que estabelece que quanto menor o número de variáveis independentes melhor o modelo para a realização de previsões. Por outro lado, do ponto de vista químico esta possibilidade não é aceitável, uma vez que, apesar de estarmos analisando as contribuições de cada parâmetro isoladamente é necessário considerar que a 1,2-DAAQ apresenta alta deslocalização eletrônica, não sendo possível analisar a contribuição de cada um dos coeficientes independentemente. Adicionalmente, há interação por ligação de hidrogênio intramolecular, como será demonstrado posteriormente, entre um dos grupos amino e uma carbonila.

A figura 9 apresenta o gráfico de $\bar{v}_{\max}$ versus ($\bar{v}_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta$) após a inclusão dos coeficientes obtidos por regressão linear obtidos com o modelo que apresentou a melhor correlação. Após obter a dispersão dos pontos fizemos um ajuste linear que mostrou concordância de 98,5 % para um intervalo de confiança de 95%.

Os valores dos coeficientes s , a e b característicos da 1,2-DAAQ, foram respectivamente, -1071, -349 e -2538 (tabela 3). Os valores absolutos dos coeficientes não tem significado físico, mas, quando comparados com coeficientes obtidos para moléculas parecidas, são de grande valia na determinação da magnitude dos efeitos que representam e, portanto, seus valores relativos são de grande importância e significado. Somado a isto, é conhecido da literatura que algumas relações entre os coeficientes solvatocrômicos são indicativos das similaridades entre as diferentes escalas empíricas^{34, 101, 102} o que nos permite fazer comparações entre moléculas estruturalmente diferentes.

Figura 9: Gráfico da banda de menor energia da 1,2-DAAQ em relação aos parâmetros Kamlet-Taft.

A escala $E_T^{(30)}$ é bem descrita pela escala solvatocrômica aqui discutida quando a relação $a/s=1,3$ com $b=0$ é observada. No presente estudo a relação $a/s=0,326$ (ou seja, menor que um) e o valor de b é diferente de zero, indicando assim uma pobre correlação com a escala $E_T^{(30)}$, como esperado em função das características já mencionadas desta escala, que utiliza uma betaína como referência, molécula que não apresenta sítios doadores de ligação de hidrogênio²⁸.

O valor de b diferente de zero é indicativo da habilidade da 1,2-DAAQ formar ligações de hidrogênio através de hidrogênios amínicos, conforme já discutido¹⁰³. No presente caso onde o caráter de doação de ligação de hidrogênio domina o comportamento solvatocrômico, o módulo do valor de b é superior à soma dos módulos de s e a . Talvez seja possível imaginar que para moléculas semelhantes onde os valores para a relação b/s ou b/a ou $b/(a+s)$ sejam maiores que zero, o comportamento ionocrômico esteja presente em maior ou menor grau. Embora não seja possível fazer esta afirmação considerando apenas uma molécula, a análise dos valores dos coeficientes s , a e b de duas cumarinas com grupos amino e carbonila presentes mostra que as relações acima são verificadas¹⁰³, o que fortalece a hipótese de que este padrão seja característico deste tipo de molécula. Contudo, não há resultados mostrando que estas cumarinas

apresentem comportamento ionocrômico, além do que, no mesmo trabalho a 4-aminofluorenona que também possui um grupo amino e uma carbonila apresenta valor menor que um para a relação b/s.

A análise realizada para determinação das contribuições relativas de cada um dos coeficientes para a descrição do comportamento solvatocrômico indicou a predominância do coeficiente b sobre os demais, ou seja, há uma predominância da capacidade de doação de ligação de hidrogênio pelos grupos amino sobre as interações localizadas nos átomos de oxigênio da carbonila.

O coeficiente a mede a capacidade da 1,2-DAAQ receber ligação de hidrogênio e, estruturalmente, está diretamente relacionado aos grupos carbonila. Logo, podemos esperar alguma relação entre o módulo de a e a carga do oxigênio das carbonilas, o que será discutido a partir da análise dos resultados de distribuição de carga obtidos na otimização de geometria, na próxima seção.

O coeficiente s pode ser correlacionado com o momento de dipolo da 1,2-DAAQ, uma vez que o parâmetro π^* mede uma combinação da polaridade e polarizabilidade do solvente. Em solventes não próticos ou solventes com $\alpha=0$, moléculas sem capacidade de doar ligação de H são governados exclusivamente por efeitos de polaridade.

O valor de $\bar{\nu}_0$ obtido foi $21,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ou 461 nm, que é um resultado bastante consistente, pois está em concordância com o valor de $\lambda_{\text{máx}}$ máximo da 1,2-DAAQ, em hexano (460 nm, tabela 2). Normalmente o valor obtido em hexano é usado para comparação com resultados de cálculos computacionais de moléculas isoladas pelo fato do hexano ser um solvente apolar e consequentemente interagir fracamente com o soluto. Para a 1,2-DAAQ o valor obtido com o método INDO/S foi de 456 nm, mostrando assim que há boa concordância entre os resultados experimentais e os cálculos no que diz respeito à fase gasosa. Os resultados de cálculo serão discutidos em detalhes nas próximas seções.

IV.1.4 – Estudo do efeito solvatocrômico da 1,2-DAAQ/ânion através da escala solvatocrômica de Kamlet-Taft

Este mesmo tratamento foi utilizado para estudar a interação da 1,2-DAAQ com o ânion fluoreto. Porém, os resultados não foram satisfatórios e não foi possível obter alta correlação entre os valores obtidos. O valor de r obtido foi de 0,86139 e na ausência dos solventes próticos, 0,79812, sendo que a diminuição no último caso pode estar relacionado com o menor número de parâmetros usados na regressão linear. Contudo, esta já é uma boa indicação de que a interação com o íon fluoreto deve ser de natureza bem diferente daquela verificada para a maioria dos solventes indicando que pode haver mais de um tipo de complexo do tipo (1,2-DAAQ / $n_{\text{ânion}}$) (onde $n_{\text{ânion}}$ é o número de espécies aniônicas interagindo diretamente com a 1,2DAAQ), e que a dependência de cada complexo com o solvente pode ser diferente.

IV.2 – Simulação da 1,2-DAAQ em solução

IV.2.1 – Simulação da 1,2-DAAQ via Monte Carlo / Metropolis em solução

A simulação via Monte Carlo passa necessariamente por duas etapas, sendo a primeira etapa conhecida por termalização do sistema, onde a energia total muda bruscamente com grandes variações nas quantidades médias, como pode ser visto na figura 10. A segunda etapa, onde não há grandes variações nas quantidades médias, é conhecida como etapa de equilíbrio (figura 11).

Realizamos simulações para a estrutura de equilíbrio da 1,2-DAAQ em acetonitrila, diclorometano e metanol. A análise das figuras 10 e 11 para o sistema com metanol mostra que o número de passos da simulação usado para a termalização foi suficiente e o valor médio de energia potencial por molécula do sistema foi de, respectivamente, -8,1164, -5,7150 e -6,2587 kcal.mol⁻¹. Apenas os resultados obtidos na etapa de equilíbrio ou de tomada de dados serão utilizados para a análise estrutural (interações específicas com o solvente) e para o cálculo do espectro eletrônico ⁵⁴.

Figura 10: Etapa não termalizada da simulação Monte Carlo para o sistema 1,2-DAAQ com N=729 moléculas de metanol.

Figura 11: Etapa termalizada da simulação Monte Carlo para o sistema 1,2-DAAQ com N=729 moléculas de metanol, onde as médias estatísticas foram efetuadas. .

Após a termalização do sistema a cada N passos da simulação uma configuração foi gerada. Isto significa que após tentar mover cada molécula uma configuração é armazenada para posterior análise, totalizando 80 mil configurações para cada solvente. Como não é viável fazer cálculos quânticos em todas essas configurações fizemos a determinação do número de configurações descorrelacionadas através da função de correlação. Na figura 12 temos o ajuste da curva obtida usando uma função de decaimento exponencial de 2ª. ordem (i) sobre os valores de energia obtidos na simulação da 1,2-DAAQ com metanol. O intervalo de correlação τ (ii) é de 175 configurações, e portanto, a ineficiência estatística é de aproximadamente 350 (2τ) configurações. O valor 2τ indica o intervalo entre as configurações estatisticamente descorrelacionadas. As configurações estatisticamente descorrelacionadas foram obtidas a cada intervalo de 400 configurações. O percentual de correlação determinado para este intervalo foi de 15%, o que garante o uso das configurações geradas. A seguir temos as expressões para a função auto correlação (i) e para o intervalo de correlação (ii).

$$C(t) = c_1 e^{-t/\tau_1} + c_2 e^{-t/\tau_2} \quad (i)$$

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt = c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2 \quad (ii)$$

Figura 12: Função de auto-correlação da energia da 1,2-DAAQ em equilíbrio com metanol.

Na tabela 4 temos os valores de τ e o percentual de correlação para todas as simulações realizadas.

Tabela 4: Valores de intervalo de correlação (τ) e percentual de correlação para as simulações realizadas.

Solvente	τ	% (correlação)
Metanol	175	15
Acetonitrila	84	6
Diclorometano	50	3

Portanto selecionando configurações num intervalo de 2τ , obtemos configurações estatisticamente descorrelacionadas, que desta forma contém informação relevante para uma média estatística. Sendo assim, reduzimos consideravelmente a quantidade de configurações geradas pela simulação que serão posteriormente usadas nos cálculos quânticos para obtenção dos espectros de absorção.

IV.2.2 – Análise das Funções de Distribuição Radial de pares obtidas nas simulações

Analisando a função de distribuição radial de pares (RDF) que leva em consideração a menor dentre todas as distâncias possíveis entre os átomos da 1,2-DAAQ e o centro de massa das moléculas do solvente (configuração de mínima distância), definida por Coutinho e colaboradores para moléculas alongadas onde a RDF entre centros de massa não reflete a geometria das camadas de solvatação¹⁰⁴, foi possível determinarmos diretamente as moléculas do solvente que formam as primeiras camadas de solvatação. Esta metodologia reflete a geometria da molécula de soluto levando em consideração as camadas de solvatação. Na literatura, é descrito que a primeira camada de solvatação é responsável por cerca de 80-90% da energia de solvatação⁵⁴. Assim sendo, selecionaremos apenas as moléculas do solvente pertencentes à primeira camada de solvatação para o cálculo das transições eletrônicas. Na figura 13 temos as RDF para a estrutura em equilíbrio nos três solventes investigados, onde as duas primeiras camadas de solvatação são claramente discerníveis.

Figura 13: Funções de distribuição radial de mínima distância para a 1,2-DAAQ e os solventes diclorometano, acetonitrila e metanol.

Na tabela 5, temos os intervalos de distância das camadas ($d_i - d_f$), os valores de máximo dos picos (d_r) e os valores de integração que indicam o número de moléculas das camadas de solvatação (N_r). Não é possível discernir claramente as demais camadas de solvatação, portanto, não consideramos as camadas com valores de distâncias a partir do limite superior da segunda camada até o limite da caixa de simulação.

Tabela 5: Valores dos picos das camadas de solvatação e número de moléculas de solvente.

Solvente	1 ^a . camada			2 ^a . camada		
	$d_i - d_f$ (Å)	d_r (Å)	N_r	$d_i - d_f$ (Å)	d_r (Å)	N_r
Metanol	1,35 - 4,30	2,44	31	4,30 - 8,80	5,87	115
Acetonitrila	1,35 - 4,50	2,60	27	4,50 - 8,50	6,20	97
Diclorometano	1,35 - 4,70	2,77	23	4,70 - 9,10	6,36	91

Na RDF com metanol é possível observarmos um ombro no lado de menor valor de r que indica uma diferenciação na distribuição da primeira camada de solvatação ocasionada pela formação de ligação de hidrogênio (LH) intermolecular. A tendência observada de aumento do número de moléculas na medida em que diminui a distância limite da primeira camada de solvatação pode ser explicada pela força da interação atrativa intermolecular entre o soluto e o solvente. Portanto, as moléculas de metanol estão na média mais próximas da 1,2-DAAQ que as moléculas de diclorometano. A análise das duas primeiras camadas de solvatação mostra que devido à estruturação do solvente há mudança na densidade local.

IV.2.3 – Estudo da ligação de hidrogênio intermolecular

O estudo da ligação de hidrogênio intermolecular a partir da análise das RDF foi dividida em duas partes. Em primeiro lugar analisamos a interação da 1,2-DAAQ com o solvente metanol do ponto de vista da recepção e doação de ligação de hidrogênio, e em seguida, analisamos a interação da 1,2-DAAQ com os demais solventes.

Na figura 14 temos a numeração dos átomos usados para a análise das funções de distribuição radial de pares usados no estudo da ligação de hidrogênio intermolecular. A RDF mostra a estatística das distâncias médias entre dois átomos selecionados, um do soluto e um do solvente. Nas figuras com as RDF o par de átomos usados na sua construção é definido por um átomo da 1,2-DAAQ indicado nas figuras por (1) e um átomo do solvente indicado por (2). Logo, a representação (2) presente nas figuras com as RDF não deve se confundir com a numeração apresentada na figura 14 onde estão indicados os átomos selecionados para a análise.

Neste ponto é importante esclarecer que em função da comparação entre resultados de RDF e carga, realizada nesta seção foi necessário usar numeração diferente para o mesmo átomo, pois, algumas vezes átomos diferentes têm a mesma numeração na simulação o que não ocorre na otimização, portanto, no texto os valores de carga serão indicados com o número do átomo subscrito (exemplo: O₁₅, figura 16) e parâmetros das RDF não (exemplo: O2)

Figura 14: Numeração dos átomos de interesse para o estudo das funções de distribuição radial de pares. (a) 1,2-DAAQ, (b) metanol, (c) acetonitrila e (d) diclorometano.

IV.2.3.1 - Análise das funções de distribuição radial de pares entre a 1,2-DAAQ e o metanol

Na figura 15 temos a RDF onde o membro (1) do par é um dos oxigênios carbonílicos e o membro (2) do par o hidrogênio da hidroxila do metanol. Para analisar a formação das ligações de hidrogênio onde os grupos carbonilas atuam como receptores é importante lembrar que metanol por um lado, e acetonitrila e diclorometano por outro, são qualitativamente diferentes, uma vez que no metanol temos o átomo de hidrogênio ligado a um átomo muito eletronegativo. Portanto, por critérios clássicos de classificação de ligação de hidrogênio ²⁴ devemos esperar este tipo de interação apenas no caso da solvatação por metanol. Porém, na literatura a definição de ligação de hidrogênio vem sofrendo aprimoramentos na medida em que novos critérios são considerados além do critério inicial onde a ligação de hidrogênio se dá exclusivamente entre um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de F, O ou N e um outro átomo também de elevada eletronegatividade (os mesmos) em outra espécie química. Assim, analisaremos também a possibilidade de ligação de hidrogênio entre a 1,2-DAAQ e os demais solventes.

Figura 15: Função de distribuição radial entre os átomos de oxigênio da 1,2-DAAQ e o átomo de hidrogênio hidroxílico do metanol.

Na figura 15 temos picos bem definidos em cerca de 1,87 Å (tabela 6), compreendidos entre 1,44 e 2,85 Å, que é considerada uma região de distâncias típicas de ligação de hidrogênio⁵⁵. A integração destes picos revela que podemos encontrar um total de 0,73 molécula de metanol formando ligação de hidrogênio com a carbonila próxima dos grupamentos amino e 1,07 molécula de metanol formando ligação de hidrogênio com a outra carbonila. Esta diferença deve estar ligada ao impedimento espacial (efeito estérico) que ocorre na proximidade do oxigênio carbonílico O2 adjacente aos grupamentos amino.

Tabela 6: Interação dos oxigênios carbonílicos com átomos de hidrogênio dos solventes.

Solvente	O2 ... H			O3 ... H		
	$d_i - d_f$ (Å)	d_r (Å)	N_r	$d_i - d_f$ (Å)	d_r (Å)	N_r
Metanol	1,44 - 2,85	1,87	0,73	1,44 - 2,85	1,86	1,07
Acetonitrila	1,74 - 5,37	3,98	5,70	1,74 - 5,17	4,00	5,35
Diclorometano	1,64 - 4,47	2,46(3,72)	2,52	1,64 - 4,73	2,32(3,56)	3,26

Rigorosamente, o critério de distância não garante que todas as moléculas dentro do intervalo acima estejam fazendo ligação de hidrogênio, pois também é importante levar em consideração o ângulo entre o oxigênio aceitador, o oxigênio doador e o hidrogênio (tipicamente com valor máximo de 41°), e a energia de ligação (tipicamente menor que -2 kcal.mol⁻¹ para LH fracas); estes critérios são chamados geométricos-energéticos. Contudo, para o presente trabalho consideraremos o critério de distância e o deslocamento do modo vibracional de estiramento N-H.

Na discussão anterior sobre a capacidade de recepção de ligação de hidrogênio por parte das carbonilas (seção de estudos solvatocrômicos) ficou claro que deveríamos esperar alguma relação entre o módulo do parâmetro a e a carga do oxigênio das carbonilas. De fato, há na literatura alguns trabalhos que correlacionam o número de ligações de hidrogênio com a carga parcial sobre o oxigênio da carbonila^{55, 103}.

No caso da 1,2-DAAQ as cargas atômicas calculadas para os oxigênios O₁₅ e O₁₆ (figura 16), são respectivamente -0,495 e -0,464 (tabela 7) e o número de moléculas de solvente fazendo ligação de hidrogênio é de 0,73 e 1,07. Os valores

de carga atômicas encontrados na literatura para os oxigênios carbonílicos da benzofenona e acroleína são respectivamente -0,457 e -0,432 e o número de moléculas de solvente fazendo ligação de hidrogênio foi de 1,3 e 1,2. O número ligeiramente maior de ligações de hidrogênio na benzofenona foi analisado pelos autores como consequência da carga no oxigênio da mesma ser ligeiramente maior, ou seja, quanto maior a carga parcial do oxigênio (quanto mais negativa) maior deverá ser o número de ligações de hidrogênio. Contudo, no caso da 1,2-DAAQ apesar da maior carga negativa dos oxigênios, o número de ligações de hidrogênio é menor. Esta inversão poderia ser justificada pela presença dos grupos amino conforme discutido acima, mas em termos absolutos as cargas dos oxigênios da 1,2-DAAQ são bem maiores que os da benzofenona e acroleína e ainda assim o número de ligações de hidrogênio é menor, indicando que outros fatores devem estar envolvidos. Um estudo de dinâmica molecular mostrou forte interação via ligação de hidrogênio entre o solvente metanol e o oxigênio carbonílico de uma cumarina (onde temos um grupamento carbonila e amino não adjacentes) ¹⁰⁵. Este estudo confirma que a força da ligação de hidrogênio deve ser intensificada em função do aumento da densidade eletrônica sobre o oxigênio da carbonila e que este comportamento modulará a energia da transição eletrônica.

Figura 16: Estrutura da 1,2-DAAQ com destaque para a numeração dos átomos usada na otimização e cálculo das cargas atômicas com o procedimento CHELPG.

Tabela 7: Cargas atômicas para a estrutura da 1,2-DAAQ em equilíbrio.

Átomo	Carga	átomo	carga	Átomo	Carga	átomo	Carga
C ₁	-0,21855	C ₈	-0,02541	O ₁₅	-0,49515	H ₂₂	0,38391
C ₂	-0,06750	C ₉	-0,09941	O ₁₆	-0,46433	H ₂₃	0,12710
C ₃	-0,11324	C ₁₀	0,51397	N ₁₇	-0,77544	H ₂₄	0,09796
C ₄	-0,21926	C ₁₁	-0,07523	N ₁₈	-0,80054	H ₂₅	0,09043
C ₅	0,28649	C ₁₂	-0,06812	H ₁₉	0,34015	H ₂₆	0,09089
C ₆	0,26993	C ₁₃	-0,08178	H ₂₀	0,36299	H ₂₇	0,09050
C ₇	0,45071	C ₁₄	-0,04688	H ₂₁	0,33616	H ₂₈	0,10965

Por outro lado, estudos anteriores têm mostrado mudanças relativamente pequenas na densidade eletrônica do átomo de oxigênio da carbonila das cumarinas após excitação¹⁰³, e foi constatado por cálculos¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ que embora a carga do nitrogênio amínico diminua com a excitação há pouca mudança na carga parcial positiva dos hidrogênios amínicos e este resultado parece estar intimamente ligado ao comportamento observado nas carbonilas.

Na figura 17 temos as RDF para os pares H6 e H7 da 1,2-DAAQ e o átomo de oxigênio do metanol. Para a RDF H6 – O3 é possível observar a presença de 2 picos em cerca de 2,00 e 3,34 Å, indicando a presença de duas camadas, sendo que o primeiro pico está compreendido entre 1,52 e 2,60 Å, que pode ser considerada uma região de distâncias características de ligação de hidrogênio, confirmando assim, do ponto de vista estrutural o resultado obtido pelo estudo solvatocrômico no que diz respeito ao coeficiente b. Os dados compilados na tabela 8 mostram 0,70 e 3,85 moléculas, respectivamente, para as duas camadas.

Figura 17: Função de distribuição radial entre os átomos de hidrogênio dos grupos amino da 1,2-DAAQ e o átomo de oxigênio do metanol.

Tabela 8: Interação dos hidrogênios dos grupos amino com os átomos mais eletronegativos dos solventes.

Solvente	H7 ... A _{eletroneg}			H6 ... A _{eletroneg}		
	$d_i - d_f$ (Å)	d_r (Å)	N_r	$d_i - d_f$ (Å)	d_r (Å)	N_r
Metanol	1,92 – 4,15	3,54	2,61	1,52 - 2,60 (2,60 – 4,34)	2,00 (3,34)	0,70(3,85)
Acetonitrila	1,99 – 4,10	3,45	4,76	1,53- 2,86 (2,86 – 4,34)	2,16 (3,39)	0,94(3,17)
Diclorometano	2,17 – 5,88	4,28	6,48	1,86 - 4,82	3,62	3,54

Para a RDF H7 – O3 temos a presença de um único pico entre 1,92 e 4,15 Å, com valor médio em 3,54 Å que coincide com o segundo pico da RDF H6 – O3. Comparando ambas as RDF notamos que a RDF H7 – O3 não possui pico em cerca de 2,00 Å, como foi observado para a RDF H6 – O3, indicando que de fato nesta região há menor probabilidade de encontrar moléculas do solvente, confirmando a análise feita para as carbonilas, onde a carbonila adjacente ao grupamento amino faz um número menor de ligações de hidrogênio. A provável explicação para este comportamento se deve ao fato de que o hidrogênio H7 faz ligação de hidrogênio intramolecular com a carbonila com distância de 1,861 Å (estrutura otimizada sem solvente) que é semelhante aos valores observados para distâncias de ligação de hidrogênio intermolecular com o metanol (tabela 6), indicando uma interação forte, o que se reflete na *quasi* planaridade do anel de seis membros formado, o que é confirmado pelo caráter de dupla da ligação (CN) a ser discutido na parte de atribuição vibracional. Assim, a ligação de hidrogênio

intramolecular entre o H7 e a carbonila impede que o mesmo esteja disponível para formação de ligação de hidrogênio com o solvente. Por outro lado, os demais hidrogênios ligados aos nitrogênios estão disponíveis para doação de ligação de hidrogênio, e são os responsáveis pela habilidade da 1,2-DAAQ doar ligação de hidrogênio.

Considerando que os hidrogênios H6 contribuem juntos para doação de ligação de hidrogênio, o papel do segundo grupo amino livre (sem fazer ligação de hidrogênio intramolecular com carbonila) não pode ser menosprezado. De fato, a presença de um grupo amino livre é fundamental para a observação do efeito ionocrômico em maior grau. Basta verificar que no caso da 1-aminoantraquinona nenhum deslocamento ionocrômico pode ser observado, e quando o outro grupo amino está formando ligação de hidrogênio intramolecular o efeito ionocrômico diminui substancialmente (1,4-DAAQ, 1,5-DAAQ e 1,8-DAAQ), como será discutido posteriormente.

Analisando a tabela 7 verificamos que os átomos que apresentam maior carga negativa são os nitrogênios N₁₇ e N₁₈ (figura 16), pois apesar de atuarem como ativantes doando elétrons para o anel, retiram carga negativa dos hidrogênios (efeito indutivo). De fato, os hidrogênios amínicos apresentam valores de carga que os tornam doadores de LH com o solvente, conforme foi mostrado através das RDF, e com ânions. Na figura 18 podemos observar que o hidrogênio H₂₂ apresenta o maior valor de carga positiva, enquanto os hidrogênios H₁₉ e H₂₁ apresentam valores positivos menores, provavelmente em função da repulsão eletrostática entre eles imposta pela geometria.

Logo, voltando à questão da magnitude do efeito ionocrômico na família das DAAQ, é possível constatar que na disposição dos grupos amino da 1,2-DAAQ, apenas um hidrogênio amínico faz ligação de hidrogênio intramolecular, enquanto, o segundo está livre para formar ligação de hidrogênio intermolecular, diferentemente da 1,4-DAAQ, 1,5-DAAQ e 1,8-DAAQ que apresentam o efeito ionocrômico em menor grau. Contudo, este fenômeno não pode ser explicado simplesmente pela quantidade de hidrogênios amínicos que não fazem ligação de

hidrogênio intramolecular, uma vez que no caso da 2,6-DAAQ não há ligação de hidrogênio intramolecular, mas também não há ionocromismo.

Figura 18: Distribuição de cargas atômicas nos grupamentos amino da 1,2-DAAQ.

Portanto, foi possível constatar que os grupos amino interferem na capacidade de recepção de ligação de hidrogênio na 1,2-DAAQ, através das carbonilas, não apenas pelo impedimento espacial que impõe a uma delas, mas, também em função da redistribuição de cargas que geram, fazendo com que haja grande assimetria na distribuição de cargas. Como exemplo, destacamos os átomos de carbono das carbonilas, onde o C₁₀ da carbonila adjacente ao grupo amino tem carga positiva 0,514 enquanto que o C₇ da segunda carbonila tem carga 0,451. Se considerarmos que a carga para os oxigênios O₁₅ e O₁₆, é -0,495 e -0,464, temos que a carbonila adjacente ao grupo amino (C₁₀=O₁₅), doravante chamada de carbonila alfa, possui maior valor de momento de dipolo que a carbonila (C₇=O₁₆) (carbonila beta). Esta diferença de momento de dipolo tem consequência nas interações soluto-solvente.

IV.2.3.2 - Análise das funções de distribuição radial de pares entre a 1,2-DAAQ e os solventes acetonitrila e diclorometano

Comparando as figuras 17 e 19 é possível constatar a grande semelhança das RDF envolvendo os hidrogênios H6, e isto é mostrado na tabela 8 que lista os valores das distâncias entre os pares. Por exemplo, 2,00/3,34 para o metanol e 2,16/3,39 para a acetonitrila. Considerando a integração dos picos temos respectivamente 0,70/3,85 e 0,94/3,17 moléculas. Como fica claro nas figuras temos uma estrutura com dois picos próximos, que pode ser interpretado como uma interação do tipo ligação de hidrogênio, onde os H6 da 1,2-DAAQ estão

próximos (2,00 e 2,16) Å dos átomos de oxigênio O3 e nitrogênio N2 dos solventes. A molécula mais próxima atua blindando a segunda camada com cerca de 3,85 e 3,17 moléculas. Porém, há um grau de interpenetração entre estas camadas, principalmente no caso do metanol onde há interação por ligação de hidrogênio entre as moléculas do solvente, confirmando assim a interpretação anterior.

Figura 19: Função de distribuição radial entre os átomos de hidrogênio dos grupos amino da 1,2-DAAQ e o átomo de nitrogênio da acetonitrila

Considerando o hidrogênio H7, podemos verificar novamente resultados semelhantes de valores médios de distância entre pares de 3,54 Å e 3,45 Å para metanol e acetonitrila. Por outro lado a diferença no número de moléculas na vizinhança de H7, é de respectivamente, 2,61 e 4,76, se considerarmos o ombro mostrado na figura 19 para metanol e acetonitrila. É razoável esperar que o espaço próximo ao H7, contíguo ao H6, seja mais restrito, fazendo com que o valor médio de distância entre pares seja sutilmente menor para a acetonitrila. Esta análise está em concordância com a desenvolvida para explicar o microambiente em torno da carbonila do oxigênio O2 e mostra, que do ponto de vista da doação de ligação de hidrogênio a 1,2-DAAQ se comporta de maneira semelhante em metanol e acetonitrila, diferentemente do comportamento como receptor de ligação de hidrogênio frente aos solventes citados.

Nas figuras 20 e 21 temos as RDF entre os átomos de oxigênio e os hidrogênios da acetonitrila e do diclorometano, e de fato, como já apontado no

início desta discussão a análise das curvas não indica doação de ligação de hidrogênio por parte destes solventes. Os valores de distâncias médias entre os pares estão resumidos na tabela 5. Contudo, é notável a diferença da organização do solvente nas proximidades das carbonilas, ou seja, para o diclorometano não há diferenças na organização em torno das carbonilas, embora uma pequena variação no número de vizinhos seja perceptível o que pode estar relacionado com o impedimento estérico provocado pelos grupos amino. Porém, estes grupos não afetam a estrutura dos primeiros vizinhos que é semelhante nas proximidades de ambas as carbonilas.

Figura 20: Função de distribuição radial entre os átomos de oxigênio da 1,2-DAAQ e os átomos de hidrogênio da acetonitrila.

No caso da acetonitrila há diferenças na distribuição dos primeiros vizinhos como pode ser notado nas figuras 19 e 20. As diferenças devem estar relacionadas, também, ao efeito estérico, mas diferentemente do observado com o diclorometano há diferenças nas proximidades das diferentes carbonilas, explicadas pela interação dos hidrogênios amínicos com o nitrogênio do solvente que é facilitada pela orientação imposta pela carbonila.

Figura 21: Função de distribuição radial entre os átomos de oxigênio da 1,2-DAAQ e os átomos de hidrogênio do diclorometano.

Finalmente, analisando a figura 22 onde o solvente é o diclorometano, podemos confirmar a análise anterior realizada a partir das carbonilas, ou seja, o microambiente de solvatação é menos estruturado que nos outros casos. No entanto, em torno do hidrogênio H6 há maior ordenamento que no H7, confirmando assim a tendência observada em torno dos hidrogênios para os demais solventes.

Figura 22: Função de distribuição radial entre os átomos de hidrogênio dos grupos amino da 1,2-DAAQ e os átomos de cloro do diclorometano.

Embora a principal interação entre sistemas polares seja a interação do tipo dipolo-dipolo, a análise das RDF confirmou que a ligação de hidrogênio

também é importante na análise das interações intermoleculares do tipo soluto-solvente em sistemas próticos. Assim, considerando a interação específica soluto-solvente foi possível traçar um quadro indicativo do microambiente de solvatação em torno dos sítios importantes da 1,2-DAAQ.

IV.2.4 – Cálculo das transições eletrônicas para a 1,2-DAAQ isolada e em meio solvente

Após obtermos os parâmetros 2τ e o número de moléculas na primeira camada de solvatação foi possível selecionar as estruturas para o cálculo das transições eletrônicas pelo ZINDO⁴³. A obtenção dos valores de energia da transição eletrônica em nanômetros e da força do oscilador foi realizada com a média dos valores calculados sobre 50 estruturas descorrelacionadas compostas de uma molécula de 1,2-DAAQ e 31 moléculas de metanol, ou 27 de acetonitrila ou 23 de diclorometano.

Na tabela 9, temos os valores obtidos com a 1,2-DAAQ para as três transições de menor energia calculada nos solventes metanol (MeOH), acetonitrila (MeCN) e diclorometano (DCL). Optamos por trabalhar com as três primeiras transições porque a banda na região do visível que estamos atribuindo é uma banda larga e pode ser entendida como um envelope que contém mais de uma transição. De fato, na figura 6.c onde temos o espectro da 1,2-DAAQ na presença do ânion fluoreto é possível observarmos uma estrutura de banda. A largura a meia altura das bandas localizadas na região do visível para os três solventes é de ca. de 200 nm. Esta largura é mais uma evidência de um possível desdobramento em até três bandas observadas com a presença do fluoreto, o que nos leva a concentrar a atenção sobre as três primeiras transições, de menor energia, obtidas no cálculo, e não apenas em uma das transições calculadas. Por outro lado, colocamos os valores da segunda banda de menor energia para verificar se alguma das transições calculadas pode ser relacionada com esta banda.

Tabela 9: Valores de comprimento de onda, em nanômetros, obtidos experimentalmente e calculados para a 1,2-DAAQ em equilíbrio.

Transição	Gas ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	MeOH ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	MeCN ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	DICI ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}
Exper. 1	460*	-	530,0	-	500,0	-	478,0	-
Exper. 2	311**	-	326	-	324	-	313	-
Primeira	456	0,00507	449,9	0,00834	457,3	0,09199	454,4	0,05515
Segunda	427	0,00005	415,1	0,00045	430,2	0,14626	422,2	0,09362
Terceira	356	0,23344	362,0	0,22516	352,4	0,00721	359,6	0,18454

* Estimativa utilizando a escala de Kamlet-Taft (ver seção IV.1.3) e valor obtido para o solvente hexano.

** Valor obtido para o solvente hexano.

Se compararmos os valores experimentais obtidos ($\lambda_{\text{máx.}}$) com os valores de transição calculados, observamos que os valores calculados não seguem a mesma tendência, embora há excelente concordância entre o valor calculado para a molécula isolada (primeira transição), o valor obtido por extrapolação no estudo solvatocrômico e o valor experimental obtido com o solvente hexano. Na literatura há um trabalho sobre o cálculo de espectros eletrônicos das DAAQ ¹⁰⁹, onde os autores fazem uma parametrização do ZINDO baseada na molécula precursora AQ. Os valores de $f_{\sigma\sigma'}$ e $f_{\pi\pi'}$ foram parametrizados ^{110, 111} visando reproduzir os valores experimentais, porém, sem incluir o efeito do solvente. Com isto, obtiveram valores de energia próximos aos valores experimentais. Esta alternativa é possível pela própria natureza do método de cálculo utilizado, um método semi-empírico, que foi parametrizado para o cálculo de propriedades espectroscópicas a partir de um grande número de moléculas orgânicas. Para o nosso estudo de solvatocromismo, não estamos interessados na reprodução exata dos valores de energia das transições, e sim, na reprodução da tendência observada experimentalmente.

Os deslocamentos experimentais em relação ao hexano para diclorometano, acetonitrila e metanol são respectivamente 18, 40 e 70 nm (Exper. 1, tabela 9). Por outro lado, os valores obtidos nas simulações considerando a

banda mais intensa (3^a. transição) foram 4, -4 e 6 nm. Os deslocamentos experimentais para os valores da segunda banda presente nos espectros são 2,13 e 15 (Exper. 2, tabela 8), ou seja, novamente não há concordância entre a tendência de deslocamento observada e a calculada, indicando que o ZINDO usado sem parametrização por uma molécula semelhante como a AQ não reproduz o efeito solvente para a 1,2-DAAQ embora apresente bom resultado para a molécula isolada.

Os valores obtidos pelos cálculos quânticos das transições eletrônicas não concordam com os valores experimentais embora o procedimento S-QM/MM utilizado neste trabalho para gerar as configurações para o cálculo apresente bons resultados, para moléculas semelhantes, na literatura^{47, 49, 112}.

Neste ponto a questão importante a ser respondida é se o nosso modelo é representativo das interações intermoleculares efetivas, ou seja, será que as estruturas tomadas como referência tanto do soluto quanto dos solventes de fato representam as estruturas existentes? Ou, se apesar de partirmos de configurações que descrevam bem o estado fundamental estamos diante de um sistema cujo estado excitado, solvatado, não possa ser adequadamente descrito pelo método INDO/S utilizado para o cálculo das propriedades eletrônicas?

Visando superar as dificuldades apresentadas no parágrafo acima buscamos em primeiro lugar, fazer uma reavaliação do modelo utilizado na nossa metodologia e investigar, em princípio, 3 possibilidades, a saber, polarização do soluto, estruturas com separação de cargas e formas tautoméricas.

Com relação ao modelo atual é preciso lembrar que se por um lado a simulação via Monte Carlo leva em consideração a interação dipolar e as interações específicas soluto-solvente, por outro lado, os possíveis processos de polarização e relaxação estrutural do soluto não são contemplados (modelo de corpos rígidos, cuja distribuição de carga reflete a fase gasosa). Ou seja, no nosso modelo a 1,2-DAAQ apresenta uma distribuição de cargas rígida. Contudo, a nuvem eletrônica molecular não é rígida e sofre deformação na presença das cargas de polarização do solvente^{112, 113}. Isto não significa que o método de cálculo utilizado (INDO/S) não reflete a polarização causada pelo solvente

explícito. Ao contrário, certamente o soluto será apropriadamente polarizado e o resultado do cálculo refletirá a polarização. Porém, a estrutura da solução, ou seja, as configurações selecionadas foram determinadas na simulação onde o solvente se arranhou para responder à distribuição de cargas do soluto, mas a distribuição de cargas do soluto na simulação reflete uma condição de fase gasosa⁵⁵.

Para solutos polares em solventes polares é possível utilizar um procedimento chamado de polarização implícita, que consiste em se considerar um dipolo induzido adicional no soluto de 20%, que é implementado pela uso de cargas parciais ajustadas por um potencial eletrostático calculado com método HF/6-31G*, que supervaloriza o momento de dipolo¹¹⁴. Contudo, algumas moléculas podem sofrer maior polarização se o campo elétrico provocado pelo solvente for grande (dependência com a constante dielétrica) e/ou se a susceptibilidade do soluto a esse campo for grande. No caso da 1,2-DAAQ os resultados obtidos pelo estudo com a escala solvatocrômica de Kamlet-Taft mostraram que a habilidade de doação de ligação de hidrogênio domina o comportamento solvatocrômico da 1,2-DAAQ e a dependência com a polaridade do solvente possui papel secundário, e assim, não utilizamos este procedimento.

Devido a dificuldades computacionais não foi possível utilizar o método de dinâmica quântica que leva em conta a redistribuição de cargas e a polarizabilidade do sistema com soluto e solvente explícitos, pois neste caso para cada etapa da simulação seria feito um cálculo quântico considerando o soluto e as 729 moléculas de solvente. O efeito de relaxação estrutural não será incluído, pois, em função da alta rigidez da estrutura antraquinônica e da ligação de hidrogênio intramolecular, esse processo é minimizado.

Portanto, a polarização do soluto foi implementada no nosso modelo através de um método auto-consistente envolvendo sucessivos cálculos quânticos e simulações MC visando obter cargas parciais do soluto que melhor representem os momentos de múltipolo do mesmo. Utilizamos 50 configurações geradas na primeira simulação escolhidas aleatoriamente para calcular o momento de dipolo induzido médio do soluto, assim como sua distribuição de cargas atômicas. Na prática fizemos a otimização de geometria com 50 configurações com o mesmo

método e nível de cálculo, usado neste trabalho, os átomos do solvente foram considerados como cargas pontuais. Em seguida uma nova simulação foi realizada considerando a média sobre as cargas atômicas obtidas nos 50 cálculos, onde, o solvente deverá responder ao novo estado de polarização do soluto. Este procedimento foi realizado usando o metanol e a acetonitrila como solventes, mas o valor de momento de dipolo obtido para o soluto após a primeira simulação não apresentou mudança em relação ao valor anterior, embora os valores de energia de transição e de força do oscilador apresentem alguma variação. No entanto, a ausência de mudança no valor de momento de dipolo após o primeiro passo deste procedimento confirma a baixa polarizabilidade da 1,2-DAAQ, uma vez que foi observado um aumento do dipolo de ca. de 50% após o primeiro passo deste mesmo procedimento para a molécula da benzofenona⁵⁵ e após 4 passos houve convergência dos valores alcançando aumento de 74% em relação ao valor inicial. Logo, é possível interpretar este resultado considerando que a polarização que a 1,2-DAAQ sofre pelo solvente deve ser pequena, o que significa que a molécula deve apresentar baixo valor de polarizabilidade que é a susceptibilidade da nuvem eletrônica da molécula à aplicação de um campo elétrico. Este resultado está de acordo com o observado no estudo solvatocrômico.

Na seqüência iniciamos um estudo para verificar se a presença de estruturas com separação de cargas ou tautomerismo poderiam explicar as diferenças observadas.

O efeito de separação de cargas para obtenção de estruturas com redistribuição interna de carga através da aproximação de prótons às carbonilas da 1,2-DAAQ (conforme descrito na seção de métodos) foi realizado visando determinar estruturas que melhor descrevam a distribuição eletrônica da 1,2-DAAQ em meio solvente. Esta estratégia permitiu a obtenção de 3 novas estruturas com diferenças na redistribuição interna de carga. Na figura 23, temos as estruturas geradas após a otimização e a retirada dos prótons colocados arbitrariamente. As novas estruturas foram tratadas de forma semelhante à descrita para a estrutura de referência, ou seja, fizemos as simulações MC e calculamos os espectros eletrônicos usando o ZINDO.

IV.2.5 – Análise das estruturas com separação de carga

Após a otimização das estruturas com os respectivos prótons, os mesmos foram removidos e as cargas atômicas foram então calculadas na ausência dos prótons com o procedimento CHELPG, mas ainda levando em conta a mudança geométrica causada pela presença dos mesmos.

Figura 23: Estruturas geradas com separação de carga da 1,2-DAAQ.

Nas tabelas 10-12 temos os valores número de onda em nanômetros e a força do oscilador, respectivamente, sobre as três primeiras transições observadas. Os valores foram obtidos sobre uma média de 50 estruturas calculadas.

Tabela 10: Valores de diferença de energia HF, momento de dipolo, λ e força do oscilador calculados para as simulações (1^a. transição).

Estrutura	ΔE (kcal/mol)	$\mu(D)$	Gas ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	MeOH ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	MeCN ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	DICI ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}
1,2-DAAQ	0,00	3,0	456	0,00507	449,9	0,00834	457,3	0,09199	454,4	0,05515
H α	10,70	3,7	484	0,00170	468,8	0,00340	482,5	0,11378	484,7	0,06450
H β	12,37	4,8	480	0,00000	456,5	0,01452	489,5	0,30035	477,8	0,27988
H2	23,04	5,4	497	0,00023	479,7	0,00727	511,0	0,40486	509,8	0,44908

Tabela 11: Valores de diferença de energia HF, momento de dipolo, λ e força do oscilador calculados para as simulações (2^a. transição).

Estrutura	ΔE (kcal/mol)	μ (D)	Gas ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	MeOH ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	MeCN ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	DICI ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}
1,2-DAAQ	0,00	3,0	427	0,00005	415,1	0,00045	430,2	0,14626	422,2	0,09362
H α	10,70	3,7	434	0,00047	419,4	0,01422	438,2	0,19910	440,9	0,31545
H β	12,37	4,8	467	0,01255	459,0	0,01617	460,2	0,03022	456,9	0,05006
H2	23,04	5,4	485	0,00132	459,2	0,11963	481,2	0,00163	479,3	0,00760

Tabela 12: Valores de diferença de energia HF, momento de dipolo, λ e força do oscilador calculados para as simulações (3^a. transição).

Estrutura	ΔE (kcal/mol)	μ (D)	Gas ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	MeOH ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	MeCN ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}	DICI ($\lambda_{\text{máx.}}$)	f_{osc}
1,2-DAAQ	0,00	3,0	356	0,23344	362,0	0,22516	352,4	0,00721	359,6	0,18454
H α	10,70	3,7	391	0,28571	400,6	0,29237	386,7	0,00069	383,7	0,00180
H β	12,37	4,8	398	0,33916	411,9	0,36067	399,8	0,07384	365,3	0,18454
H2	23,04	5,4	442	0,34582	459,4	0,27682	431,8	0,00150	430,0	0,00250

Outros parâmetros importantes obtidos com a otimização das estruturas com diferenças na distribuição de cargas são a energia Hartree Fock (HF) e o momento de dipolo (μ). Na segunda coluna das tabelas 10-12 temos a diferença entre os valores de energia HF calculados para cada uma das novas estruturas em relação a estrutura da 1,2-DAAQ em equilíbrio e na terceira coluna os respectivos valores de μ . Os valores ΔE de energia estão relacionados com a estabilidade de cada uma das espécies geradas com a aproximação dos prótons em relação a estrutura padrão da 1,2-DAAQ. Analisando as colunas 2 e 3 das tabelas podemos observar um aumento na energia e no momento de dipolo (μ) na ordem: 1,2-DAAQ < H α < H β < H2. Indicando que a estrutura H α é a mais estável das estruturas geradas a partir da 1,2-DAAQ.

Contudo, a análise da tendência dos valores de deslocamento ($\Delta\lambda$), considerando os três solventes, realizada para as transições eletrônicas calculadas com as estruturas com redistribuição de carga, novamente mostra

discordância em relação ao resultado experimental, de forma semelhante ao observado para a 1,2-DAAQ em equilíbrio. Logo, concluímos que a mudança de modelo proposta anteriormente como segunda possibilidade, com o uso de estruturas geradas com redistribuição de carga nesta etapa aparentemente não traz informação relevante para a atribuição das transições. Contudo no esquema 1 é possível observar que a estrutura $H\alpha$ é equivalente ao possível tautômero que pode ser estabilizado pela LH intramolecular (b), o que significa que a estratégia de aproximar os prótons das carbolinas levou a pelo menos uma estrutura ($H\alpha$) com grande probabilidade de ser encontrada (sendo inclusive a mais estável dentre elas), e assim consideramos que o nosso modelo é representativo das interações intermoleculares efetivas, o que nos permite utilizar os resultados estruturais obtidos nos procedimentos de otimização e nas simulações. Adicionalmente, considerando a semelhança da estrutura $H\alpha$ com um possível tautômero (esquema 1.c) é possível racionalizar que na realidade não deve haver tautomerismo, pois os resultados obtidos com as estruturas com redistribuição de carga não correspondem aos valores experimentais.

Portanto, a outra hipótese levantada, de que o método INDO/S talvez não descreva precisamente o estado excitado solvatado da 1,2-DAAQ no cálculo das propriedades eletrônicas precise ser considerada.

Esquema 1: Estruturas tautoméricas da 1,2-DAAQ.

Corroborando nesta direção sabemos da literatura que a LH entre heteroátomos não é tão forte quanto aquela existente para a LH homogênea²³, de fato, na literatura encontramos alguns exemplos de tautomerismo para derivados

antraquinônicos onde o substituinte próxima da carbonila é uma hidroxila ¹¹⁵, porém este efeito é minimizado quando o substituinte é um grupo amino.

Até aqui foi possível confirmar a atribuição proposta na literatura como $\pi \rightarrow \pi^*$ com caráter CT ^{95, 109}. Com relação à transferência de carga, na literatura encontramos apenas que o grupo amino é o grupo doador para o anel antraquinônico ^{95, 109}, como também fica claro neste trabalho. Porém, lamentavelmente não foi possível fazer a análise da contribuição dos orbitais atômicos que mais contribuem para os orbitais moleculares para a transição em questão o que nos permitiria determinar de que forma os dois diferentes grupamentos amino estão participando da transição e assim conjecturar sobre as diferenças de ionocromismo apresentadas pelos isômeros da 1,2-DAAQ. Esta análise depende de resultados de cálculos de estrutura eletrônica confiáveis. Contudo experimentalmente estes resultados podem ser obtidos por espectroscopia fotoeletrônica ou por espectroscopia Raman ressonante como será mostrado no capítulo de estudo vibracional da 1,2-DAAQ.

V – Resultados e discussão - Estudo do efeito ionocrômico nas DAAQ

Na figura 24 c podemos observar o espectro da 1,2-DAAQ obtido em solução de acetonitrila com fluoreto que apresenta uma banda larga centrada em ca. de 555 nm. Esta banda foi atribuída no capítulo anterior como $\pi \rightarrow \pi^*$ com caráter CT para a 1,2-DAAQ. Neste capítulo pretendemos mostrar que esta transição é fortemente perturbada pela ligação de hidrogênio envolvendo o ânion fluoreto (entre outros ânions) e os prótons dos grupos amino da 1,2-DAAQ, e depende criticamente da natureza do solvente. A compreensão detalhada da natureza desta interação, e a sua dependência com o microambiente de solvatação é um dos objetivos centrais desta investigação.

V.1 – Deslocamento espectral devido ao ânion

Na figura 24 temos os espectros da 1,2-DAAQ na região do visível em acetonitrila pura e em solução de sais de tetralquilamônio de dois ânions diferentes.

Figura 24: Espectro de absorção da 1,2-DAAQ em (a) acetonitrila 1.10^{-4} mol.L $^{-1}$ (b), adição de dihidrogenofosfato tetraetilamônio 1.10^{-2} mol.L $^{-1}$ (c) adição de fluoreto de tetraetilamônio 1.10^{-2} mol.L $^{-1}$.

Os espectros (b) e (c) mostram um deslocamento ionocrômico em relação ao espectro (a) devido à interação da 1,2-DAAQ com ânions. Este deslocamento é maior para fluoreto, pois, o mesmo é um aceitador de prótons mais forte que o H_2PO_4^- ²⁴, como pode ser confirmado pelos valores de pK_a , que para o HF é 3,45, enquanto, o valor de pK_{a1} para o H_3PO_4 é 2,12, ou seja, a base conjugada do HF é mais forte que a do H_3PO_4 , fazendo com que a interação do ânion fluoreto seja mais forte com os hidrogênios do grupo amino que apresentam altos valores de carga positiva como foi mostrado na figura 18 e tabela 6 do capítulo anterior. Por outro lado, esta pequena diferença de valores de pK_a não justifica completamente o considerável deslocamento no espectro eletrônico da 1,2-DAAQ de ca. de 30 nm frente aos diferentes ânions, indicando que outros fatores como carga, tamanho, geometria e polarização são importantes para uma melhor descrição. Contudo, estes fatores também são determinantes para a compreensão da solvatação dos ânions, que em última análise deve ser o fator determinante na interação 1,2-DAAQ / ânion supondo o contra-íon constante como é o nosso caso.

Obtivemos os espectros nas mesmas condições anteriores utilizando ânions como cianeto, brometo etc, porém, na forma dos seus sais alcalinos. Não foi possível verificar qualquer deslocamento, pois os deslocamentos acima somente são observados para sais com alta solubilidade em solventes orgânicos, ou seja, com altas concentrações do ânion, o que favorece o deslocamento do equilíbrio em direção ao complexo formado por ligação de hidrogênio.

V.2 – Solvatação do ânion fluoreto

A basicidade do ânion fluoreto é dependente do solvente no qual está dissolvido e do contra-íon presente ¹¹⁶. O ânion fluoreto é solubilizado por fortes LH entre o mesmo e solventes próticos, e de fato, há na literatura um número elevado de evidências ¹¹⁷⁻¹²¹ sugerindo que o ânion fluoreto é capaz de formar LH com solventes ou compostos próticos. Como exemplo, temos o KF que se dissolve em ácido acético com variação de entalpia de cerca de 100 kJ.mol^{-1} ^{118, 122-124}. Esta forte interação por LH leva à diminuição da sua nucleofilicidade, ao mesmo tempo que aumenta a nucleofilicidade do solvente na forma de sua base conjugada.

Por outro lado, em solventes polares apróticos a solvatação do fluoreto diminui sensivelmente deixando o ânion livre para interagir com a 1,2-DAAQ. Se por um lado os solventes polares apróticos solvatam pouco o ânion, por outro, são conhecidos por aumentar a solubilidade dos cátions, em especial, os tetralquilamônio. No presente estudo o cátion escolhido como contra-íon é o tetraetilamônio (TEA) que é conhecido desde a década de 1930 ¹²⁵ pela alta solubilidade de seus sais de fluoreto em solventes polares apróticos. O fluoreto de tetralquilamônio é conhecido na literatura como o sal de fluoreto mais reativo ¹¹⁶. A desvantagem do uso destes sais é a alta higroscopicidade, conforme já discutido, e a baixa estabilidade térmica que dificulta a preparação do material anidro.

Fluoretos diferem de bases convencionais em muitos aspectos, ou seja, apesar de assemelhar-se com outras bases fortes no que diz respeito a sua afinidade com água, ele não reage com a água o que implica que o seu papel em reações assistidas por base deve ser diferenciado de um simples receptor de prótons ¹²⁶. De fato, não há evidências de que transferência de prótons ocorra em quantidades significantes em soluções de KF em ácidos carboxílicos ^{118, 123, 124}, o que sugere que não deve haver transferência de prótons no caso da interação 1,2-DAAQ e fluoreto, uma vez que, grupos amino são doadores de prótons mais fracos que grupamentos carboxílicos. Portanto, o deslocamento observado nos espectros de absorção da 1,2-DAAQ pela adição de fluoreto não deve estar

relacionado à formação do respectivo ânion (figura 24.c). Resumindo, podemos afirmar que o papel da LH é central na solvatação de ânions, ou seja, esta interação é decisiva em reações de ácidos carboxílicos, fenóis, aminas e tióis dependentes ou baseadas na interação do íon fluoreto por LH, de maneira que grandes deslocamentos no espectro do infravermelho podem ser observados para as bandas atribuídas como estiramento O-H, N-H ou S-H quando compostos com estes grupos funcionais interagem com o ânion fluoreto.

É importante ressaltar que a interação por LH não é a única existente na solvatação de ânions, porém, como mostrado acima é extremamente importante no caso do fluoreto. O destaque para a dependência da solvatação do fluoreto por LH com o solvente neste trabalho é conveniente, uma vez que, a interação do fluoreto com a 1,2-DAAQ se dá por LH conforme estamos demonstrando neste capítulo. Na seqüência desta etapa sempre usaremos o ânion fluoreto por ser o que interage mais fortemente com a 1,2-DAAQ, produzindo o maior deslocamento, além de ser o mais simples para utilização em modelos teóricos e para a sistematização dos experimentos.

V.3 – Dependência da formação do complexo (1,2-DAAQ/n[F⁻]) com o solvente

Na figura 25 temos os espectros da 1,2-DAAQ em vários solventes após a adição de fluoreto (ca. de 100 vezes de excesso). Analisando os espectros é possível verificar que os sete espectros podem ser facilmente separados em quatro grupos diferentes.

Figura 25: Espectros de absorção da 1,2-DAAQ / fluoreto em (a) etileno glicol, (b) etanol, (c) acetonitrila, (d) diclorometano, (e) tetrahydrofurano, (f) dimetilformamida e (g) dimetilsulfóxido.

O primeiro grupo é formado pelos espectros obtidos das soluções em etanol (b) e etileno glicol (a). Para estes solventes os espectros não apresentam qualquer modificação com a adição do fluoreto. O segundo grupo é formado pelos espectros obtidos em soluções de acetonitrila (c) e diclorometano (d). A análise dos espectros mostra que os mesmos são idênticos apesar da diferença de solvente. O que estamos chamando de terceiro grupo a título de classificação é na verdade apenas o espectro obtido em tetrahydrofurano (e). O quarto e último grupo é formado pelos espectros obtidos em dimetilsulfóxido (f) e dimetilformamida (g), que de maneira semelhante ao observado no segundo grupo são muito parecidos entre si apesar de apresentarem deslocamento muito superior ao do grupo dois.

Os espectros do primeiro grupo (etanol e etileno glicol) se caracterizam por não sofrerem alteração com a adição do fluoreto, ou seja, os espectros das

soluções antes da adição de fluoreto são semelhantes (tabela 13), e com adição de fluoreto (figura 25 (a e b)) não apresentam qualquer deslocamento ou alteração da forma de linha. Este comportamento é explicado pela forte interação por LH entre o ânion fluoreto e compostos hidroxilados ²³, como discutido na seção anterior. Do ponto de vista da interação intermolecular, temos a blindagem do ânion pela interação do solvente hidroxilado por LH. A LH formada pelo fluoreto com o solvente é mais forte que a formada entre o ânion e a 1,2-DAAQ, de forma que o ânion fluoreto não interage com os grupos amino da 1,2-DAAQ como indicado pela ausência de deslocamento espectral nos espectros de absorção.

Tabela 13: Valores da transição de menor energia da 1,2-DAAQ em vários solventes na ausência e na presença do ânion fluoreto, valores de constante dielétrica e momento de dipolo.

Solvente	ϵ^*	μ^* (D)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) (sem fluoreto)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) (com fluoreto)	$\Delta\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Tetrahidrofurano	7,52	1,75	506	587/ 625 (sh)	81
Diclorometano	8,93	1,60	478	555	77
Etanol	25,3	1,69	530	530	0
Acetonitrila	36,64	3,93	500	555	55
Dimetilformamida	38,25	3,82	528	640/690	112
etileno glicol	41,4	2,36	530	530	0
Dimetilsulfóxido	47,24	3,96	538	640/695	102

* valores obtidos do Handbook 2005 ¹²⁷.

Diferentemente dos espectros obtidos em solventes hidroxilados na presença do ânion fluoreto, todos os demais espectros obtidos em solventes apróticos apresentam deslocamento batocrômico após adição do ânion (figura 25 c-g). Nestes casos não há interação por LH entre o solvente e o ânion de forma que a solvatação do cátion se torna o fator determinante na interação entre a 1,2-DAAQ e o fluoreto.

Na tabela 13 temos os valores de constante dielétrica (ϵ) e momento de dipolo (μ) para os solventes utilizados. Não há boa correlação linear entre estas grandezas, que representam uma medida indireta da polaridade dos solventes, e os deslocamentos observados na presença do ânion fluoreto. Portanto, não é possível explicar o comportamento observado na figura 25 apenas pela diferença de polaridade do solvente. De fato, a semelhança de alguns espectros apesar da

diferença do solvente confirma que a explicação não pode estar relacionada exclusivamente com propriedades intrínsecas do solvente.

Contudo, o solvente exerce papel fundamental neste processo como pode ser visto pelas diferenças apresentadas nos diferentes grupos de espectros. Como já discutido para o grupo dos solventes hidroxilados a interação por LH entre o solvente e o ânion determina o comportamento solvatocrômico deste grupo. Porém nos demais solventes não há possibilidade de interação por LH entre os mesmos e o ânion ou o cátion presentes. Nestes casos a interação intermolecular importante é a íon-dipolo uma vez que todos os solventes em questão são polares.

Pela natureza dos solventes apróticos utilizados podemos esperar uma interação mais forte dos mesmos com o cátion do que com o ânion. A interação mais fraca entre o solvente e o ânion permite que o fluoreto fique mais livre para interagir com os grupamentos amino da 1,2-DAAQ o que leva a um deslocamento espectral para todos os solventes apróticos como mostrado na tabela 13 (última coluna).

Como já levantado o comportamento de deslocamento espectral igual para solventes diferentes não pode ser explicado apenas pela polaridade do solvente devendo estar relacionado à interação do tipo específica entre os mesmos e os íons, de forma que, a interação entre alguns solventes seja semelhante para o cátion TEA e deixe o ânion fluoreto em situação equivalente para a interação por LH com a 1,2-DAAQ. Neste caso os solventes relacionados nos diferentes grupos solvatam os cátions de forma semelhante o que pode ser confirmado pela interação do ânion com a 1,2-DAAQ. Finalmente, podemos esperar que o fator determinante neste caso seja a influência do par iônico na interação do fluoreto com a 1,2-DAAQ, ou seja, no caso dos solventes dimetilformamida e dimetilsulfóxido há maior e equivalente interação entre os mesmos e o cátion levando a menor interação por par iônico da série. Por outro lado, nos solventes acetonitrila e diclorometano há uma menor interação entre os mesmos e o cátion o que significa alguma interação via par iônico entre os íons, e finalmente para o solvente tetrahidrofurano temos uma situação intermediária.

A análise destes resultados mostra mais um aspecto importante no estudo da interação anionocrômica das DAAQ que é o efeito do par iônico no eletrólito e sua dependência com o solvente utilizado, permitindo assim um maior controle sobre a magnitude da interação.

A principal consequência da adição do fluoreto nas soluções acima descritas é a formação de um complexo via ligação de hidrogênio do tipo 1,2-DAAQ/ $n[F^-]$. Para melhor compreensão da formação do complexo 1,2-DAAQ / $n[F^-]$ e da dependência da formação do complexo com o solvente apresentaremos a seguir um estudo que leva em conta a variação da concentração do fluoreto na formação do complexo e também um estudo que considera a variação da proporção de diferentes solventes no equilíbrio de complexação.

V.4 - Dependência da formação do complexo (1,2-DAAQ/ $n[F^-]$) com a concentração do fluoreto

Com o objetivo de determinar a concentração crítica de fluoreto para a formação do complexo por ligação de hidrogênio formado entre a 1,2-DAAQ e ânions fluoreto (1,2-DAAQ / $n[F^-]$), onde n é o número de ânions, preparamos 9 soluções de 1,2-DAAQ em acetonitrila com concentração $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e concentração de fluoreto variando entre $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Na figura 26 temos os espectros de absorção da 1,2-DAAQ em acetonitrila em várias concentrações de fluoreto. Analisando a figura podemos observar os passos que precedem a formação do complexo (espectros (a-c)) onde a concentração do ânion varia entre ($1 \cdot 10^{-5}$ e $1 \cdot 10^{-4}$) mol.L^{-1} que ainda não é suficiente para deslocar sensivelmente o equilíbrio, mas suficiente para causar alguma perturbação na forma de pequenos deslocamentos, que podem estar relacionados com o efeito de solvatação do ânion, e que começa a alterar a estrutura de solvatação da 1,2-DAAQ.

Figura 26: Espectros de absorção da 1,2-DAAQ em acetonitrila nas concentrações (a) $1 \cdot 10^{-5}$, (b) $5 \cdot 10^{-5}$, (c) $1 \cdot 10^{-4}$, (d) $5 \cdot 10^{-4}$, (e) $1 \cdot 10^{-3}$, (f) $5 \cdot 10^{-3}$, (g) $1 \cdot 10^{-2}$ e (h) $1 \cdot 10^{-1} \times (\text{mol.L}^{-1})$ de Fluoreto.

O espectro (d) já apresenta um deslocamento de ca. de 12 nm e um ombro na região de menor energia, indicando a presença do complexo. Nesta solução a concentração de fluoreto é 5 vezes maior que a concentração da 1,2-DAAQ.

Na figura 27 temos gráficos da dependência da concentração do ânion fluoreto com o comprimento de onda que mostra que não há linearidade entre todos os pontos, indicando múltiplas correlações lineares (figura 27.b), comportamento que pode ser explicado pela formação de diferentes tipos de “clusters” ou complexos na medida em que a concentração de fluoreto aumenta. No presente caso podemos pensar em dois tipos diferentes de complexo onde o equilíbrio de associação envolve as seguintes etapas:

Os complexos diferentes podem ser escritos como $1,2\text{-DAAQ}/n_1\text{F}^{-}$ e $1,2\text{-DAAQ}/n_2\text{F}^{-}$, sendo $n_2 > n_1$.

Figura 27: (a) Gráfico da dependência da concentração do ânion fluoreto com o comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx.}}$) da transição para a 1,2-DAAQ $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila e (b) idem, com a concentração de fluoreto em escala logarítmica.

Analisando intervalos arbitrários de pontos obtidos na figura 27.a através da correlação estatística entre os mesmos foi possível determinar que os 4 primeiros e os 3 últimos pontos apresentam excelentes valores de correlação (tabela 14) indicando que neste intervalos temos complexos com valores constantes de

fluoreto. Os demais pontos podem estar relacionados a concentrações de fluoreto onde mais de um complexo está presente.

Tabela 14: Valores de correlação (r) obtidos para intervalos arbitrários do gráfico da figura 27.a.

Intervalo	R
5 primeiros pontos	0,97767
4 primeiros pontos	0,99762
3 últimos pontos	0,99768
4 últimos pontos	0,82845

De fato, o espectro (e) apresenta a maior largura de banda da série e uma forma de linha bastante irregular o que nos levar a concluir que representa uma soma de dois espectros que correspondem a dois complexos diferentes.

Os espectros (f e g) são característicos do complexo de interesse deste estudo, ou seja, o equilíbrio parece estar deslocado no sentido do complexo. A pequena diferença entre ambos, apesar do aumento de cinco vezes na concentração de fluoreto, parece indicar uma estabilização do complexo 1,2-DAAQ/ n_2F^- de forma semelhante ao observado entre os espectros (a-c).

Finalmente no espectro (h) observamos um deslocamento maior apesar do mesmo aumento na concentração de fluoreto, indicando provavelmente uma modificação na estrutura do complexo com o aumento do número de ânions interagindo diretamente com a 1,2-DAAQ.

Conforme já salientamos a forma de linha do espectro (f) indica que esta banda pode ser desconvoluída em no mínimo três componentes. Uma vez que esta banda não se refere a uma nova transição e sim a um deslocamento em função da presença do ânion, esta aparente resolução espectral confirma que esta banda está relacionada com a presença dos grupos amino como substituintes da estrutura antraquinônica, pois os grupos amino são os responsáveis pela doação de ligação de hidrogênio (alto valor de coeficiente b no estudo solvatocrômico) e formam ligação de hidrogênio com o solvente (análise das RDF). Somado a isto a análise das cargas e das RDF mostrou que os hidrogênios dos grupos amino não são equivalentes e aquele situado próximo da carbonila α não faz ligação de

hidrogênio intermolecular, e a perturbação diferenciada sofrida por cada um dos outros três hidrogênios pode estar refletida na estrutura de banda. Esta possibilidade será verificada ainda neste capítulo por espectroscopia no infravermelho.

A concentração crítica de fluoreto para a formação do complexo 1,2-DAAQ/ nF^- utilizado neste estudo é de ca. $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, portanto, temos um excesso de no mínimo 50 vezes de fluoreto.

V.5 - Estudo da influência de um solvente hidroxilado na formação do complexo

Com o objetivo de determinar a dependência da formação do complexo com o solvente e a competição entre o íon fluoreto e solventes hidroxilados na formação da ligação de hidrogênio com a 1,2-DAAQ preparamos uma solução de 1,2-DAAQ em acetonitrila com concentração $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e concentração de fluoreto de $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e acrescentamos metanol de forma que a composição binária do solvente variasse entre 100% de acetonitrila e 100% de metanol em intervalos de 10%.

Na figura 28 temos os espectros da 1,2-DAAQ em várias composições binárias acetonitrila e metanol, onde é possível observar deslocamentos devido à solvatação preferencial.

Figura 28: Espectros de absorção do complexo 1,2-DAAQ ($5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) / $[F^-]$ ($5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) em acetonitrila / metanol (a) 10+0, (b) 9+1, (c) 8+2, (d) 7+3, (e) 6+4, (f) 5+5, (g) 4+6, (h) 3+7, (i) 2+8, (j) 1+9 e (k) 0+10 v/v.

A banda no espectro (a) característico do complexo em acetonitrila pura sofre um grande deslocamento hipsocrômico com o início da adição de metanol.

Nos espectros (b-g) a forma de linha e os valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ são característicos da 1,2-DAAQ em acetonitrila sem fluoreto. De fato, o espectro (b) coincide com o da 1,2-DAAQ em acetonitrila pura, indicando que a adição do metanol na proporção de 10% da mistura de solventes solvatoou os ânions fluoreto que formavam o complexo com a 1,2-DAAQ.

Com o enriquecimento do metanol na mistura podemos observar um progressivo deslocamento da banda para a região de menor energia até a situação limite onde não há acetonitrila. Com estes resultados foi possível constatar que a constante de formação do complexo $\text{F}^-/n(\text{metanol})$ é maior que a constante de formação do complexo $1,2\text{-DAAQ}/n\text{F}^-$, o que confirma a interpretação anterior, baseada em forte interação por LH, para a ausência de deslocamento ionocrômico para a 1,2-DAAQ em solventes hidroxilados.

O espectro (b) de composição 9+1 (acetonitrila/metanol) possui concentração de metanol em mol.L^{-1} ca. de $2 \cdot 10^{-2}$, portanto, no máximo ca. de 4 vezes maior que a do fluoreto em solução, indicando que há formação de um complexo de solvatação $\text{F}^-/4(\text{metanol})$, cuja constante de formação é maior que a do complexo $1,2\text{-DAAQ}/n\text{F}^-$, como já discutido, e também maior que a constante de formação do possível complexo $\text{F}^-/n(\text{acetonitrila})$. Em outras palavras, trata-se de uma competição entre a formação do complexo $1,2\text{-DAAQ}/n\text{F}^-$, a solvatação do ânion pela acetonitrila *versus* a solvatação do fluoreto pelo metanol.

O comportamento da 1,2-DAAQ na presença de fluoreto, e portanto do complexo $1,2\text{-DAAQ}/n\text{F}^-$ frente a solventes hidroxilados indica que o complexo é sensível a pequenas quantidades de solvente hidroxilado, o que torna este complexo um potencial candidato para a construção de um sensor de solventes hidroxilados (e água) em solventes orgânicos apróticos, com a vantagem de apresentar resposta sensorial na região do visível. Sendo possível ainda a imobilização do mesmo em matriz sólida, o que virtualmente resolveria o problema da higroscopicidade relacionada ao cátion TEA¹¹⁶ que certamente seria o maior empecilho na manufatura deste possível sensor.

V.6 – Caracterização da ligação de hidrogênio formada entre a 1,2-DAAQ e o ânion fluoreto

V.6.1 – Estudo da formação de ligação de hidrogênio entre 1,2-DAAQ e o ânion fluoreto por Infravermelho

Até este ponto mostramos fortes indícios de que a interação entre o ânion e a 1,2-DAAQ ocorre via os grupos amino. Visando caracterizar definitivamente a interação 1,2-DAAQ / fluoreto, utilizamos a técnica de espectroscopia vibracional na região de frequências altas no infravermelho (IV). A espectroscopia no IV tem uma importância histórica no estudo de ligações de hidrogênio, e em particular os trabalhos de Novak¹²⁸ e Saffiotti¹²⁹ são pioneiros no país. A presença de água altera drasticamente o comportamento básico do íon fluoreto^{130, 131}, o que implica que na ausência de um receptor de LH mais forte a água mascara o efeito do ânion fluoreto de forma que pequenas quantidade de água leva a variações de até 20 unidades de pK_a quando o fluoreto passa de água para solventes apróticos. Para isto o fluoreto de tetraetilamônio utilizado foi tratado rigorosamente como apresentado na parte experimental para retirar traços de água. Por se tratar de uma substância higroscópica pode haver interferência da água no experimento, embora o frasco do fluoreto tenha sido mantido em dessecador e manipulado em câmara seca.

Como mostrado na figura 24.c a presença de fluoreto dá origem a uma banda intensa em ca. 555 nm, que pode ser entendida como o deslocamento da banda em 478 nm na ausência de fluoreto. Na figura 29 temos os espectros no infravermelho para a 1,2-DAAQ em diclorometano com e sem fluoreto. O espectro obtido na presença de fluoreto (b) possui uma estrutura de banda larga com o aparecimento de 4 novas bandas na região de menor energia.

Um critério clássico para caracterização de LH por infravermelho é o deslocamento para região de menor energia da banda cuja atribuição é $\nu(X-H)_{\text{anti-simétrico}}$ (onde X normalmente é um átomo eletronegativo). Este deslocamento está

relacionado com o aumento da distância de ligação, ou seja, com um aumento do comprimento de ligação do par doador de LH ^{23, 24}. Neste ponto é importante mencionar que há casos relatados na literatura para LH ^{23, 24} com deslocamento para o azul, o que parece estar relacionado a um processo de transferência de elétron do receptor de LH para o doador. No entanto não há evidências deste processo no sistema em estudo, como pode ser visto na figura 29.

Figura 29: Espectros no infravermelho da 1,2-DAAQ ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em (a) diclorometano e (b) na presença de fluoreto em excesso.

Além da não equivalência entre os hidrogênios foi mostrado através das RDF que o hidrogênio que forma LH intramolecular com a carbonila não faz LH intermolecular, assim, a figura 30 mostra algumas possibilidades de interação intermolecular no sítio ativo da 1,2-DAAQ considerando apenas o plano da molécula.

Figura 30: Ilustração com diferentes possibilidades de interação do ânion fluoreto com a 1,2-DAAQ.

No presente caso as bandas na região de menor energia são características de LH indicando, ainda, que a interação do fluoreto é diferente com os hidrogênios dos grupos amino. Demonstramos anteriormente que estes hidrogênios não são equivalentes, e adicionalmente é importante notar que as bandas de absorção de menor energia de 1-aminoantraquinona (1-AAQ) e 2-aminoantraquinona (2-AAQ) (relacionadas a substituição de um grupo amino na 9,10-Antraquinona(AQ)) aparecem respectivamente em 466 nm e 432 nm em acetonitrila, sugerindo assim que as energias da transição dos dois grupamentos amino não equivalentes da 1,2-DAAQ, não são muito diferentes. Portanto, como revelado pelo espectro no infravermelho (figura 29.b), os sítios de interação da 1,2-DAAQ com o fluoreto são os hidrogênios dos grupos amino que não fazem LH intramolecular.

V.6.2 – Discussão sobre a força da LH intermolecular e seu papel no deslocamento ionocrômico

Uma vez determinada e caracterizada a LH é importante compreender como uma interação intermolecular considerada fraca quando comparada com valores típicos de ligação covalente (tabela 15) é capaz de promover alterações tão drásticas na distribuição eletrônica da 1,2-DAAQ levando a deslocamentos de até 112 nm no espectro eletrônico como mostrado anteriormente. Esta questão fica ainda mais intrigante se lembrarmos que a simples adição de grupos fortemente doadores de elétrons em sistemas aromáticos muitas vezes não leva a deslocamentos tão acentuados. Como exemplo podemos citar que no caso da 1-AAQ (480 nm) e 2-AAQ (455 nm) cujos deslocamentos pela adição de um grupo amino na 9,10-AQ (418 nm) em solução de etanol são de, respectivamente, 62 e 37 nm.

Na tentativa de desenvolver um modelo explicativo para este fenômeno uma hipótese seria buscar uma explicação baseada na força da LH presente, ou seja, dado aos grandes deslocamentos observados não seria absurdo esperar que a LH em questão fosse do tipo forte. Na literatura ²⁴ encontramos alguns critérios

para determinação da força de uma LH e na tabela 16 temos um resumo dos principais critérios usados.

Tabela 15: Valores de energia de ligação em (kcal.mol⁻¹).

Ligação	Energia (kcal.mol ⁻¹)
C-H	98,3
C-C	82,6
C=C	144,0
C≡C	199,6
N≡N	225,1
Kr-F	12,0

Tabela 16: Propriedades das ligações de hidrogênio: A-H...B

Critérios	Forte	Moderada	Fraca
Interação A-H...B	Principalmente covalente	Principalmente eletrostática	Eletrostática
Compr. da ligação	A-H ≈ H...B	A-H < H...B	A-H << H...B
H...B (Å)	≈ 1,2 – 1,5	≈ 1,5 – 2,2	2,2 – 3,2
A...B (Å)	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	3,2 – 4,0
Ângulo (°)	175 – 180	130 – 180	90 – 150
Energia (kcal.mol ⁻¹)	14 – 40	4 – 15	< 4
Desloc. relativo do v_s no IR	25 %	10 – 25 %	< 10 %
Desloc. químico de ¹ H (ppm)	14 – 22	< 14	-
Exemplos	Dímeros em fase gasosa c/ ácidos ou bases fortes Complexos c/ HF [F-H-F] ⁺ F... N/O	Ácidos, álcoois, hidratos e todas as moléculas biológicas.	Dímeros em fase gasosa c/ ácidos ou bases fracos. Ligação C-H...O/N Ligação O/N-H...π Ligação C-H...π

No presente estudo obtivemos valores de deslocamento no infravermelho de até ca. de 480 cm⁻¹ (ca. de até 13% de deslocamento relativo) e distâncias médias de LH intermolecular de 2,00 e 2,16 Å para os solventes metanol e acetonitrila (através das RDF, tabela 8). Comparando os valores obtidos por nós com os valores disponíveis na literatura (tabela 16) é possível classificar a LH presente no complexo 1,2-DAAQ/nF⁻ como moderada, porém em ambos os critérios disponíveis os valores obtidos estão no limite inferior do critério de

classificação, ou seja, próximo da classificação como LH fraca. É importante ressaltar que os valores obtidos através da análise das RDF não são para a interação da 1,2-DAAQ com o fluoreto e sim com os solventes, porém a interação 1,2-DAAQ com o fluoreto é mais forte do que com os solventes como demonstrado anteriormente.

Além dos parâmetros estruturais obtidos com as RDF e o deslocamento de banda no infravermelho é importante analisar as LH considerando os desdobramentos causados nas estruturas envolvidas através de efeitos cooperativos ²⁴. A formação de LH em sistemas como o nosso apresenta características do chamado efeito cooperativo tipo π , ou seja, temos grupos aceptores e receptores de LH ligados a cadeias carbônicas com ligações simples e duplas conjugadas ¹³⁰, sendo possível ainda um outro tipo de conectividade conhecida como cooperatividade tipo σ ¹³⁰. O último tipo foi observado inicialmente entre grupos hidroxila de cristais de carboidratos ¹³², mas há evidências teóricas e experimentais de outros grupos funcionais participando em LH via cooperatividade tipo σ como foi mostrado para “clusters” de HF ¹³³ onde a energia de ligação por LH aumenta com o aumento do tamanho do cluster, fazendo com que a distância N-H diminua quando passamos do complexo H_3N-HF para $H_3N-HF-HF$ ¹³⁴, e implica no aumento da força da LH. No presente caso a presença de um número grande de átomos de fluoreto formando LH junto a grupos amino conectados a sistema π deve implicar em um rearranjo de cargas que pode ser o responsável pela drástica mudança espectral observada.

Resumindo, confirmamos que não há limites bem definidos entre LH fraca, moderada e forte, sendo difícil classificar qualquer interação se apenas parâmetros energéticos e geométricos são considerados²⁴. Contudo, apesar de termos uma LH predominantemente moderada há o efeito cooperativo (σ e π) que permite que a LH desempenhe um importante papel ao modular a transferência de carga do grupo amino para a carbonila/anel, fazendo com que a mudança no espectro eletrônico seja drástica.

V.7 – Ampliação da análise do efeito ionocrômico considerando os isômeros estruturais da 1,2-DAAQ

Para compreender o efeito do solvente e do ânion na estrutura da 1,2-DAAQ foi necessário ampliar o estudo para a família das DAAQ e AAQ. Através da figura 31 podemos visualizar a estrutura geral das DAAQ e AAQ derivadas da 9,10-antraquinona (AQ) que são objeto do atual estudo.

Composto	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	R ₆	R ₈
1,2-DAAQ	NH ₂	NH ₂	H	H	H	H
1,4-DAAQ	NH ₂	H	NH ₂	H	H	H
1,5-DAAQ	NH ₂	H	H	NH ₂	H	H
2,6-DAAQ	H	NH ₂	H	H	NH ₂	H
1,8-DAAQ	NH ₂	H	H	H	H	NH ₂
1-AAQ	NH ₂	H	H	H	H	H
2-AAQ	H	NH ₂	H	H	H	H

Figura 31: Estrutura dos diamino e amino derivados da antraquinona (AQ).

Obtivemos os espectros de absorção para as DAAQ e AAQ, nos solventes acetonitrila e etanol, na presença e na ausência do ânion fluoreto. Na tabela 17 podemos observar os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção. Os espectros de absorção obtidos com etanol na presença de fluoreto não apresentaram deslocamentos em relação à mesma solução sem fluoreto, indicando que a interpretação anterior limitada apenas a 1,2-DAAQ pode ser ampliada para os demais derivados estudados até esta etapa.

Com relação ao deslocamento observado para o ânion fluoreto em acetonitrila, podemos observar, que a 1,4-DAAQ e 1,5-DAAQ apresentam deslocamentos muito pequenos pela presença do ânion fluoreto, respectivamente, $\Delta=10$ nm e $\Delta=6$ nm quando comparado com a 1,2-DAAQ ($\Delta=57$ nm).

Tabela 17: Valores de comprimento de onda em nanômetros da banda de menor energia.

Composto	ACN	ACN/F ⁻	$\Delta\lambda_{\text{acetonitrila}}$	Etanol
1,2-DAAQ	500	557	57	530
1,4-DAAQ	544 / 581	554 / 590	10 / 9	552 / 592
1,5-DAAQ	483	489	6	493
2,6-DAAQ	384	387	3	408
1-AAQ	466	472	6	480
2-AAQ	432	433	1	455

Por outro lado a 2,6-DAAQ praticamente não apresenta um deslocamento devido à presença do ânion fluoreto, embora, também haja interação por LH. A interpretação qualitativa destes resultados levando em conta a isomeria de posição nos permite dividir as DAAQ em três grupos quanto à interação com ânions.

No primeiro grupo temos a 2,6-DAAQ onde nenhum dos grupamentos amino forma ligação de hidrogênio intramolecular com as carbonilas; neste caso o deslocamento espectral com o ânion fluoreto é desprezível.

No segundo grupo temos a 1,4-DAAQ, 1,5-DAAQ e 1,8-DAAQ onde ambos os grupamentos amino formam, simultaneamente, ligação de hidrogênio intramolecular com as carbonilas; neste caso há deslocamento espectral com a presença do ânion fluoreto. No caso da 1,8-DAAQ os dois grupamentos amino formam ligações com a mesma carbonila

No terceiro grupo temos a 1,2-DAAQ onde um dos grupamentos amino forma ligação de hidrogênio intramolecular com a carbonila, enquanto que o outro não forma. Neste caso há o maior deslocamento espectral com a presença do ânion fluoreto.

No caso da 1-AAQ onde há interação por ligação de hidrogênio entre o grupamento amino e a carbonila, podemos observar um pequeno deslocamento de ca. de $\Delta=6$ nm pela presença do ânion, sendo este deslocamento semelhante ao observado na 1,5-DAAQ. Por outro lado na 2-AAQ onde não há interação por ligação de hidrogênio entre o grupamento amínico e a carbonila o deslocamento espectral pela presença do ânion não foi observado. Este comportamento coincide com o apresentado pela 2,6-DAAQ.

Uma interpretação definitiva sobre a dependência do deslocamento espectral com a posição dos grupamentos amino ainda não é possível, mas com os dados de UV-Vis disponíveis fica claro que um grupamento amino livre em uma estrutura onde um outro grupamento esteja ligado a uma das carbonilas, por ligação de hidrogênio pode desempenhar um papel fundamental.

VI – Resultados e discussão - Atribuição Vibracional e Estudo da 1,2-DAAQ em Superfície de Prata

VI.1 – Espectros Raman das DAAQ obtidos no FT-Raman

Nos capítulos anteriores discutimos as consequências da inclusão de um ou mais grupos amino na estrutura da AQ do ponto de vista da estrutura eletrônica. Neste capítulo mostraremos como o espectro Raman é afetado, e suas principais características. Após o processo de purificação descrito na seção experimental obtivemos os espectros de alguns isômeros da 1,2-DAAQ (Aldrich). A purificação foi necessária, uma vez que, alguns dos isômeros obtidos comercialmente não apresentavam pureza adequada para este trabalho. Na figura 32 temos os espectros Raman das DAAQ obtidos com excitação em 1064 nm, onde podemos notar grandes diferenças na intensidade relativa e também na posição das bandas, principalmente na região acima de 1200 cm^{-1} onde temos os modos de ν_{CN} , ν_{CC} e ν_{CO} .

Figura 32: Espectros Raman em fase sólida da (a) 1,2-DAAQ, (b) 1,4-DAAQ, (c) 1,5-DAAQ, (d) 1,8-DAAQ e (e) 2,6-DAAQ.

A análise dos espectros Raman será feita com o auxílio das frequências calculadas na região dos modos vibracionais envolvidos na transição eletrônica da região do visível. Este estudo visa esclarecer melhor as diferenças no espectro eletrônico das DAAQ. Na seqüência faremos a atribuição da 1,2-DAAQ para servir de base para seu estudo em superfície de prata e outros microambientes.

VI.2 - Parte Computacional

VI.2.1 – Otimização de estruturas e cálculo de frequências

Na literatura temos muitos trabalhos visando à atribuição vibracional da AQ^{135, 136}, inclusive, com auxílio de cálculos e análise de coordenadas normais, com boa concordância com os resultados experimentais. Liu realizou cálculos de frequência do tipo BLYP/6-31G* para atribuição do espectro vibracional da AQ e como critério de atribuição aceitou um desvio médio de até 14 cm⁻¹ entre os valores calculados e os valores experimentais confiáveis, sem o uso de qualquer fator de escalonamento¹³⁷.

Nesta etapa obtivemos as geometrias de equilíbrio para os isômeros da 1,2-DAAQ, a saber: 1,4-DAAQ; 1,5-DAAQ; 1,8-DAAQ; 2,3-DAAQ e 2,6-DAAQ, e da AQ como referência. As geometrias de equilíbrio e as frequências vibracionais foram obtidas com o mesmo método de cálculo e conjunto de funções base, ou seja, B3LYP/6-31G**. Esta metodologia vem sendo testada na literatura^{137, 138} e tem apresentado excelentes resultados para o cálculo de frequências vibracionais. As frequências calculadas não apresentaram valores negativos, e portanto o cálculo não gerou frequências imaginárias, o que é consistente com um mínimo da energia global para a geometria otimizada¹³⁹.

Nas tabelas 18 e 19 temos a atribuição realizada com o auxílio do programa GaussView 98, baseada na análise da matriz de deslocamento dos modos normais relacionada a cada uma das frequências. O que efetivamente fizemos foi utilizar a interface gráfica do software Gaussian para analisar as vibrações calculadas para as geometrias de equilíbrio dos isômeros das DAAQ. Com o auxílio desta interface é possível analisar os modos de simetria relacionados a cada um dos modos normais associados às frequências.

Os valores de frequência da primeira linha foram obtidos por cálculos onde a entrada de dados foi realizada usando a matriz de coordenadas internas, o que permitiu colocar arbitrariamente todos os átomos da 1,2-DAAQ no mesmo plano, inclusive os átomos dos grupos amino que apresentam pequeno desvio do plano da molécula. Esta estratégia faz com que durante o procedimento de otimização a

simetria da molécula seja definida e, conseqüentemente, as espécies de simetria para cada modo normal sejam também determinadas. Na segunda linha temos os valores de frequência obtidos para a geometria de equilíbrio juntamente com a indicação de quais átomos estão envolvidos.

A comparação dos valores de frequência obtidos pelos dois métodos acima nos permite tirar informações importantes sobre a estrutura das DAAQ. Comparando as frequências obtidas pelos dois métodos para cada modo normal apresentado nas tabelas 18 e 19. Entre as estruturas 1,4-DAAQ, 1,8-DAAQ e 1,5-DAAQ é possível observar que praticamente não há diferenças entre os valores, o que deve estar relacionado com a formação da LH intramolecular envolvendo todos os grupos amino das estruturas em questão. A formação da LH leva à formação do pseudo anel de seis membros estável, fazendo com que a estrutura de equilíbrio seja de fato *quasi* planar como os resultados indicam. Fizemos a mesma comparação acima para a AQ como referência para esta metodologia, e os resultados obtidos foram idênticos, como esperado, uma vez que a AQ tem simetria D_{2h} .

Por outro lado, fazendo o mesmo tipo de análise para as estruturas 2,3-DAAQ e 2,6-DAAQ observamos um comportamento bem diferente, ou seja, agora há diferença entre os valores obtidos pelos métodos diferentes. Contudo, as maiores diferenças se encontram nos modos com contribuição dos grupos amino, e portanto, as maiores diferenças aparecem nos modos de estiramento (CN) e as menores nos modos de estiramento (CO), confirmando a interpretação inicial e sendo possível agora garantir que a diferença está de fato associada à mudança de orientação dos grupamentos amino.

Tabela 18: Valores de número de onda calculado na região de estiramento νNH_2 e νCO .

Atribuição	1,2-DAAQ (C_s)	1,4-DAAQ (C_{2v})	1,8-DAAQ (C_{2v})	2,3-DAAQ (C_{2v})	2,6-DAAQ (C_{2h})	1,5-DAAQ (C_{2h})
νNH_2	3663 A' 3526 β s.	3489 B_2 3486 $\alpha\beta$ a.	3535 A_1 3535 $\alpha\beta$ s.	3667 A_1 3531 $\alpha\beta$ s.	3641 A_g 3593 $\alpha\beta$ s.	3511 B_u 3511 $\alpha\beta$ a.
νNH_2	3466 A' 3478 α s.	3486 A_1 3484 $\alpha\beta$ s.	3529 B_2 3529 $\alpha\beta$ a.	3659 B_2 3527 $\alpha\beta$ a.	3641 B_u 3593 $\alpha\beta$ a.	3509 A_g 3510 $\alpha\beta$ s.
νCO	1733 A' 1737 β	1711 A_1 1710 $\alpha\beta$ s.	1742 A_1 1742 β	1744 B_2 1747 $\alpha\beta$ a.	1743 B_u 1744 $\alpha\beta$ a.	1701 A_g 1701 $\alpha\beta$ s.
νCO	1698 A' 1705 α	1687 B_2 1689 $\alpha\beta$ a.	1680 A_1 1680 α	1732 A_1 1735 $\alpha\beta$ s.	1728 A_g 1731 $\alpha\beta$ s.	1698 B_u 1699 $\alpha\beta$ a.

Obs 1: Para cada atribuição há dois valores de frequência, o primeiro refere-se à estrutura otimizada de forma a garantir a planaridade e o segundo ao valor obtido com a estrutura em equilíbrio.

Obs 2: A informação à direita do primeiro valor é a espécie de simetria do modo obtido com a estrutura plana, e a informação à direita do valor da estrutura em equilíbrio indica qual grupo funcional está envolvido e se o modo é simétrico (s.) ou anti-simétrico (a.).

Tabela 19: Valores de número de onda calculado na região de estiramento νCN e νCC .

Atribuição	1,2-DAAQ (C_s)	1,4-DAAQ (C_{2v})	1,8-DAAQ (C_{2v})	2,3-DAAQ (C_{2v}) *	2,6-DAAQ (C_{2h})	1,5-DAAQ (C_{2h})
$\nu\text{CC}, \delta\text{CO}, \delta\text{CH}$	1377 A' 1377	1385 B_2 1384	1405 A_1 1405	1387 A_1 1377	1380 B_u 1385	1406 A_g 1407
$\nu\text{CN}\alpha, \nu\text{CC}, \delta\text{CO}, \delta\text{CCC}$	1371 A' 1360	1377 A_1 1377	1391 B_2 1391	1373 A_1 1366	1371 B_u 1361	1391 A_g 1391
$\nu\text{CN}\alpha\beta_s, \delta\text{CNH}_a, \delta\text{CH}, \nu\text{CC}$	1347 A' 1332	1337 B_2 1337	1356 A_1 1356	1318 B_2 1325	1367 A_g 1358	1366 B_u 1366
$\delta\text{CO}, \nu\text{CC}, \delta\text{CH}, \nu\text{CN}\beta$	1327 A' 1322	1335 A_1 1333	1328 B_2 1328	1304 B_2 1301	1319 B_u 1316	1329 A_g 1330
$\delta\text{CNH}, \delta\text{CH}, \delta\text{CO}\alpha, \nu\text{CN}\beta$	1305 A' 1301	1299 ^a 1 1299	1294 B_2 1294	1303 A_1 1295	1310 A_g 1305	1303 B_u 1303
$\delta\text{CH}, \delta\text{CNH}_s, \nu\text{CC}, \delta\text{CCC}$	1268 A' 1273	1270 B_2 1270	1254 A_1 1254	1262 B_2 1255	1273 B_u 1272	1242 B_u 1242

Obs 1: Para cada atribuição há dois valores de frequência, o primeiro refere-se à estrutura otimizada de forma a garantir a planaridade e o segundo ao valor obtido com a estrutura em equilíbrio.

Obs 2: A informação à direita do primeiro valor é a espécie de simetria do modo obtido com a estrutura plana.

Finalmente, quando analisamos a estrutura da 1,2-DAAQ percebemos que temos um comportamento diferente dos dois casos anteriores, ou seja, as frequências relacionadas aos modos com participação do grupo amino (α), que

forma LH intramolecular, apresentam menores diferenças ($\Delta\nu=12\text{ cm}^{-1}$ para estiramento NH_2), enquanto que, os modos com participação do grupo amino (β) apresentam diferenças bem maiores ($\Delta\nu=-137\text{ cm}^{-1}$ para estiramento NH_2). A diferença de deslocamento observada para o modo de estiramento NH_2 (β), é a mesma observada entre os modos de estiramento NH_2 da 2,3-DAAQ, que é bem superior à observada entre os modos de estiramento NH_2 da 2,6-DAAQ (ca. de 48 cm^{-1}), indicando que a repulsão entre os grupos amino adjacentes que ocorre para a 1,2-DAAQ e a 2,3-DAAQ leva a um maior desvio do plano para o grupamento que não forma LH.

VI.3 – Atribuição vibracional da 1,2-DAAQ

A atribuição vibracional da 1,2-DAAQ é de importância central para seu estudo como sonda de microambientes por técnicas de espectroscopia vibracional como infravermelho e Raman. Na literatura temos poucas contribuições neste sentido¹ além de um trabalho desenvolvido por nós¹⁴⁰ que será discutido em detalhes nas próximas seções. No entanto, é possível encontrar alguns trabalhos envolvendo o espectro Raman de alguns dos isômeros^{92, 141, 142}. Sendo assim, desenvolvemos estudos visando à atribuição vibracional da 1,2-DAAQ. Inicialmente, realizamos a atribuição tentativa por comparação dos espectros Raman de moléculas semelhantes como a 9,10-antraquinona¹³⁶ e a anilina¹⁴³ (este estudo não será apresentado). Porém, esta atribuição não é rigorosa por não levar em conta a forte interação entre os grupamentos amino e as carbonilas, como já discutido anteriormente.

Como alternativas consideramos a possibilidade de fazer a análise de coordenadas normais^{67, 144} onde o campo de força seria descrito pelas constantes de força determinadas por cálculos quânticos e por coordenadas de simetria. Embora esta abordagem seja historicamente a mais usual, apresenta algumas dificuldades em função do tamanho da molécula que contém 28 átomos, portanto, $3N-6=78$ modos normais de vibração.

Visando superar estas dificuldades optamos pelo cálculo de frequências usando a teoria do funcional da densidade que vem se tornando uma estratégia promissora para este problema em moléculas orgânicas com grande número de átomos^{137 145}. É importante considerar que as frequências calculadas e obtidas experimentalmente não devem apresentar necessariamente o mesmo valor. As diferenças estão relacionadas a efeitos de nível de cálculo e/ou de ambiente. Os valores calculados não foram submetidos a qualquer fator de escala, como é comum para este tipo de cálculo. Como critério de atribuição aceitamos um desvio médio de até 13 cm^{-1} entre os valores calculados e os valores obtidos experimentalmente, exceto para valores acima de 3000 cm^{-1} . Este desvio equivale ao utilizado por outros autores de ca. de 14 cm^{-1} ¹³⁷.

Na figura 33.a temos os espectros Raman da 1,2-DAAQ em colóide de prata, obtido por extração de solução de diclorometano (este método será amplamente discutido nas próximas seções), e o espectro do sólido com excitação em 1064 nm. Estes espectros apresentam melhor qualidade e serão utilizados como base para a atribuição vibracional e estudo da 1,2-DAAQ em superfície de prata juntamente com o espectro obtido em eletrodo de prata.

Figura 33: Espectros Raman de (a) 1,2-DAAQ/colóide de prata excitado em 514,5 nm e (b) 1,2-DAAQ sólida excitado em 1064 nm.

A figura 33 mostra as diferenças de ambiente experimentadas pela 1,2-DAAQ quando interage com a superfície da prata, ou seja, no espectro 33.a a interação com o colóide modifica fortemente algumas bandas, como veremos adiante, enquanto que no estado sólido (figura 33.b) a molécula está sujeita a forças intermoleculares.

Na tabela 20 temos a listagem das bandas experimentais observadas e dos valores calculados para auxílio na atribuição vibracional. Os modos de simetria relacionados na tabela aparecem na ordem de maior contribuição, visando descrever aproximadamente o modo normal.

Na região de maiores valores de número de onda estão os modos $\nu(\text{NH}_2)$, cujos valores na tabela 20 foram obtidos por infravermelho em solução de diclorometano como mostrado anteriormente, portanto, não apresentam deslocamento para a região de menor energia característico de LH intermolecular. Contudo, a diferença de 86 cm^{-1} para os diferentes grupos amino deve estar relacionada com a LH intramolecular existente entre o grupo amino alfa e a carbonila. Estes valores estão em concordância com os valores calculados para a molécula isolada.

Os modos na região de alta frequência ($\nu \text{ NH}_2$) listados no cálculo podem ser comparados com o experimental, pois foram obtidos em solução com um solvente que não apresenta interações específicas. O espectro Raman, na região do estiramento $\nu(\text{NH}_2)$ no sólido com excitação em 1064 nm não foi apresentado devido à baixa resposta do detector nesta região.

A região característica de $\nu(\text{CO})$ é entre ca. de 1750 e 1600 cm^{-1} onde estão os valores calculados. Entretanto, não observamos bandas atribuíveis somente ao modo $\nu(\text{CO})$ nesta região para a 1,2-DAAQ sólida ou interagindo com as superfícies de prata. De fato, o modo de $\nu(\text{CO})$ não aparece com alta intensidade no espectro Raman, diferentemente, do que ocorre no infravermelho. No entanto a banda em ca. de 1635 cm^{-1} no espectro do sólido tem contribuição deste modo juntamente com os modos $\nu(\text{CC})$ e $\delta(\text{NH}_2)$, sendo os primeiros fortemente acoplados. Os modos de estiramento da carbonila no espectro Raman são em geral de baixa intensidade havendo grande acoplamento com o modo $\nu(\text{C}=\text{C})$, o que se reflete no aparecimento deste modo em valores de número de onda menores, tanto no espectro do sólido quanto no espectro do colóide. De fato, o forte acoplamento entre $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{CO})$ é bem descrito na literatura, de maneira que a contribuição para o modo normal de vibração é de 1:1 ¹⁴⁶.

Os modos $\nu(\text{CN})$ e $\delta(\text{NH}_2)$ devem ser os mais afetados pela interação da 1,2-DAAQ com superfícies metálicas; logo, concentraremos nossa atenção nos mesmos. Analisando a região entre ca. de 1400 e 1650 cm^{-1} , onde também esperamos os modos $\nu(\text{C}=\text{C})$, é possível observar na descrição qualitativa dos

modos normais uma grande contribuição de $\nu(\text{CO})$ e $\delta(\text{NH}_2)$, o que confirma o forte acoplamento existente entre eles, que é esperado em função da alta conjugação existente na molécula.

Na região entre ca. de 1280 a 1380 cm^{-1} devemos esperar o modo $\nu(\text{CN})$. Na atual atribuição o modo $\nu(\text{CN}_\beta)$ aparece ca. de 30 cm^{-1} deslocado para a região de menores valores de número de onda em relação ao modo $\nu(\text{CN}_\alpha)$, confirmando que a ligação (CN_α) apresenta menor distância de ligação indicando maior caráter de dupla ligação. Os modos normais envolvendo a coordenada interna $R(\text{CN})$ aparecem entre 1300 e 1350 cm^{-1} . Estes modos merecem atenção especial pois apresentam grandes alterações quando a 1,2-DAAQ interage com superfícies de prata e outros ambientes.

Entre ca. de 1000 e 1250 cm^{-1} temos os modos de $\delta(\text{CH})$ e $\nu(\text{C-C})$. O modo de respiração do anel atribuído por nós em 1001 cm^{-1} para a 1,2-DAAQ nas superfícies não está presente no espectro do sólido puro, na descrição da frequência calculada observamos que há grande mistura nesta composição.

Na região abaixo de 1000 cm^{-1} podemos observar os modos de deformação do anel antraquinônico, que aparece fortemente acoplado a modos de deformação (NH_2) tanto no plano, quanto fora do plano do anel. Em menor extensão os modos de $\delta(\text{CO})$ também contribuem na descrição destas vibrações.

A presente atribuição é mais confiável que a feita anteriormente baseada em moléculas semelhantes (9,10-antraquinona e anilina) (não apresentada). A principal diferença está nos modos relacionados com o grupamento amino e mais especificamente os modos com contribuição de $\nu(\text{CN})$, pois este modo embora presente na anilina apresentava valores de frequências distintos em relação aos apresentados para a 1,2-DAAQ. Como veremos a seguir este modo é essencial para a interpretação do papel da 1,2-DAAQ como sonda de microambientes.

Optamos por atribuir na presente etapa apenas os modos de vibração no plano da molécula. Pois é nesta região que as variações devidas ao ambiente são mais visíveis, em função da geometria de adsorção da 1,2-DAAQ, como será mostrado.

Tabela 20: Valores de número de onda vibracional observados e calculados para a 1,2-DAAQ em cm⁻¹.

Sólido ^a	Eletrodo ^b	Colóide ^c	Cálculo ^d	Atribuição ^e
3686 ‡			3643	v NH ₂ (β) a.
3600 ‡			3630	v NH ₂ (α) a.
			3526	v NH ₂ (β) s.
			3477	v NH ₂ (α) s.
3074			3187	} v CH
3029			3176	
			1737	v CO(β), δ CCC
			1705	v CO(α), δ NH ₂ (α), δ NH ₂ (β), v CO(β), δ CCC
		1661 sh	1651	δ NH ₂ , v CN(α), δ CH, v CC
1635 s			1644	(v CC, v CO), δ CH, δ NH ₂
1622 sh	1618 vw	1629 s	1627	} v CC, δ CH, v CO, δ NH ₂ (β)
			1626	
				} v CC, δ CNH, δ CCC, v CO, δ CH
1591 w		1592 w	1590	} δ NH ₂ (α), δ NH ₂ (β), v CC, δ CH, v CO(α)
1574 sh	1587 w	1576 w		
1558 s				} v CC (?)
1543 vs	1542 vw			
		1508 vw	1510	v CC, δ CH, δ CNH, v CN, v CO(α)
1473 s	1474 vw	1478 m	1475	v CC, δ CNH, δ CH, δ CO(α)
1444 s				} v CC, ρ NH ₂ (β), δ CO(β), δ CH
	1432 w	1430 s	1422	
				} v CC, δ CH, δ CO, v CN
1385 vs	1384 w			
		1371 vw	1376	} v CN(α), δ CO, δ CH, δ CCC
			1360	
1330 m	1321 vs	1326 vs	1332	} v CN, v CC, δ CH, ρ NH ₂
			1322	
				} δ CO, v CC, v CN(β), δ CH
1307 vw			1301	} v CN(β), δ CH, ρ NH ₂ (α), δ CO(α)
1286 vw	1287 sh	1286 m	1273	
	1216 vw	1219 vw	1219	δ CH, ρ NH ₂ , δ CCC
				δ CH, v CC, δ CCC, ρ NH ₂
1197 w			1193	} δ CH, ρ NH ₂ , v CC
	1182 vw	1185 w	1186	
				} δ CH, v CC
1170 w			1174	δ CH, ρ NH ₂ (α), v CC
	1151 m	1158 s		?
1044 w	1040 w	1041 w	1043	Def. Anel (i.p.), δ CH, τ NH ₂ (β), v CN(α)
	1001 w	1001 w	1011	} Respiração do Anel, Def. Anel (i.p.),
				} δ CO(α), ρ NH ₂ , v CN(β)
	909 vw	905 vw	911	Def. Anel (i.p.), δ CO(β), v CN(α)
677 w	678 vw		680	Def. Anel (o.p.), χ NH ₂ (β), τ NH ₂ (α)
661 w	659 vw	659 vw	671	Def. Anel (i.p.), τ NH ₂ (α), χ NH ₂ (β), δ CO(α)
564 vw	577 vw	574 vw	571	Def. Anel (i.p.), τ NH ₂
520 vw	533 vw			?
478 sh	476 vw	477 m	479	} Def. Anel (i.p.), ρ NH ₂
467 s				
396 vw	394 vw	394 w	391	Def. Anel (i.p.), ρ NH ₂ , δ CO(β), ρ NH ₂ (α)
330 vw	336 w	333 w	330	Def. Anel (i.p.), χ NH ₂

^a Espectro do sólido purificado por cromatografia excitado em 1064 nm.

^b Espectro SERS obtido em eletrodo de prata com excitação em 632,8 nm em MeCN/(But)₄NF, (Pot.=-0,3V).

^c Espectro SERS do colóide obtido em solução de diclorometano com excitação em 514,52 nm.

^d Valores de frequência obtidos por cálculo B3LYP/6-31G**. ^e Atribuição baseada no cálculo.

‡ Valores obtidos por infravermelho em solução de diclorometano.

- χ(wagging), τ(twisting), ρ(rocking), δ(bending), v(stretching), s(strong), m(medium) e w(weak).

VI.4 - Estudo da 1,2-DAAQ em Superfícies de Prata

VI.4.1 - Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) em eletrodo de prata

Após a caracterização espectroscópica com auxílio de cálculos quânticos da 1,2-DAAQ e do estudo de seu comportamento ionocrômico no microambiente de solvatação mostraremos a seguir a interação da 1,2-DAAQ com superfícies de prata. A escolha deste tipo de ambiente foi realizada em função da ampla caracterização deste tipo de superfícies encontrada na literatura^{77, 85, 87, 147, 148} e principalmente em função do “know-how” do Laboratório de Espectroscopia Molecular no uso da técnica Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) desde a década de 1980.

O estudo por SERS da 1,2-DAAQ foi realizado usando perclorato e fluoreto como eletrólitos, para analisar o seu comportamento frente aos dois diferentes ânions em superfície de prata. Utilizamos também dois diferentes ânions nas soluções usadas para ativação dos eletrodos, a saber, cloreto e perclorato.

Na figura 34 temos os espectros Raman da 1,2-DAAQ em eletrodo de prata em vários potenciais com o eletrólito $(\text{but})_4\text{NClO}_4$, e na figura 35 temos os espectros em vários potenciais com o eletrólito $(\text{but})_4\text{NF}$. Em ambos os casos é possível notar a variação da intensidade relativa de alguns modos em função do potencial. Os espectros SERS da 1,2-DAAQ adsorvidos em eletrodo de prata apresentados a seguir mostram uma significativa diminuição da fluorescência em relação aos obtidos em solução (figura 47).

Figura 34: Espectros SERS da 1,2-DAAQ em (but)₄NClO₄ 1.10⁻² mol.L⁻¹/MeCN entre (0,0 e -1,2) V.

Figura 35: Espectros SERS da 1,2-DAAQ em (but)₄N 1.10⁻² mol.L⁻¹/MeCN entre (-0,14 e -1,2) V.

Quando o potencial é aplicado na direção dos potenciais mais negativos podemos observar algumas mudanças nas intensidades relativas. A principal

mudança é a intensificação das bandas em 1321 e 1287 cm^{-1} que são atribuídas a $\nu(\text{CN}_{\alpha})$ e $\nu(\text{CN}_{\beta})$. Na medida em que aplicamos potenciais mais negativos observamos que a intensidade de ambas as bandas aumenta, com a banda em 1287 cm^{-1} sofrendo maior intensificação, de forma que sua intensidade se torna comparável à da banda em 1321 cm^{-1} . Esta variação deve estar relacionada ao reposicionamento da molécula em relação à superfície. Porém, é preciso em primeiro lugar determinar a orientação da molécula para em seguida compreender a mudança em função da variação do potencial.

Existem duas orientações mais prováveis para a 1,2-DAAQ em relação à superfície de prata, ou seja, a orientação “flat” onde o plano do anel antraquinônico é paralelo ao plano da superfície, e a orientação onde o plano do anel é perpendicular à superfície. A determinação da orientação é realizada a partir das regras de seleção SERS para superfícies, que foram propostas independentemente por vários pesquisadores, a saber, Nichols e Hexfer ¹⁴⁹, Moskovits e Suh ¹⁵⁰, Creighton ¹⁵¹ e Hallmark e Campion ¹⁵². Todas elas têm um ponto em comum: se a molécula for adsorvida paralela à superfície, os modos fora do plano serão mais intensificados que os modos no plano, e por outro lado, se a molécula é adsorvida com seu plano perpendicular à superfície, os modos no plano serão os mais intensificados. Contudo, é preciso ter atenção com a determinação da orientação da 1,2-DAAQ, pois a mesma apresenta simetria C_s , onde todas as vibrações têm uma componente perpendicular à superfície em todas as orientações, sendo preciso analisar um grande número de vibrações.

A análise da figura 33 e da tabela 20 mostra que os modos SERS ativos são aqueles relacionados com vibrações no plano, indicando que a 1,2-DAAQ interage perpendicularmente ao eletrodo através dos grupamentos amino, resultado que está de acordo com as regras de seleção Raman de superfície. Na figura 37 temos esquematicamente a orientação da 1,2-DAAQ em relação ao eletrodo. Outro ponto importante é a presença das bandas, ainda que com baixa intensidade, em 1040, 678, 659, 572 e 336 cm^{-1} no espectro SERS, uma vez que, na atribuição das mesmas há contribuição de deformação fora do plano dos grupos amino, sendo que a banda em 678 cm^{-1} é atribuída como deformação do

anel fora do plano. A presença destas bandas não inviabiliza a determinação da orientação perpendicular da 1,2-DAAQ em relação à superfície, pois devido a esta orientação pode haver restrição do movimento fora do plano dos modos relacionados aos grupos amino.

Considerando a orientação perpendicular da 1,2-DAAQ interagindo com a superfície através dos hidrogênios dos grupos amino, é possível racionalizar sobre a dependência da frequência com o potencial aplicado. De acordo com a atribuição e a descrição do comportamento das bandas em 1321 e 1287 cm^{-1} , entendemos que na medida em que o potencial varia para valores mais negativos aumenta a interação da 1,2-DAAQ com a superfície através dos hidrogênios dos grupos amino (com grande carga positiva), o que deve diminuir a distância entre eles. Porém, há repulsão entre a carbonila alfa e a superfície devido a carga negativa do oxigênio. Neste caso há um reposicionamento da 1,2-DAAQ de forma a minimizar este efeito repulsivo fazendo com que a 1,2-DAAQ gire de modo a aumentar a distância entre o oxigênio e a superfície. Porém, a interação entre os hidrogênios e a superfície aumenta, aumentando assim a interação entre a superfície e os hidrogênios do grupo amino beta, o que se reflete no aumento da intensidade da banda em 1287 cm^{-1} $\nu(\text{CN}_\beta)$ em relação à banda em 1321 cm^{-1} $\nu(\text{CN}_\alpha)$.

Na figura 36 é possível observar que o espectro SERS obtido com perclorato em $-0,3\text{ V}$ é semelhante ao obtido com fluoreto no potencial $-0,14\text{ V}$, indicando que embora o potencial aplicado seja diferente, o efeito sobre a sonda é o mesmo. Os modos intensificados na presença da superfície mostrados na tabela 20. A figura 37 mostra um esquema da interação entre a 1,2-DAAQ e o eletrodo de prata. Neste esquema temos duas situações: a primeira onde o potencial efetivo no eletrodo está acima do potencial de carga zero (PZC) (imagem da esquerda), onde a carga líquida no eletrodo em relação ao ânion é positiva, havendo interação entre os ânions e a superfície. No outro caso (imagem da direita), o potencial efetivo está abaixo do PZC, forçando o ânion deixar a superfície e, assim, possibilitando a interação direta entre a superfície e a 1,2-DAAQ.

Figura 36: Espectros SERS da 1,2-DAAQ em (**superior**) (but)₄NClO₄ (-0,3 V) e (**inferior**) (but)₄NF (-0,14 V).

O potencial de carga zero é estabelecido para cada ânion e varia na seguinte ordem: $F^- > SO_4^{2-} > ClO_4^-$ ¹⁵³.

Figura 37: Geometria de adsorção da 1,2-DAAQ em eletrodo de prata (**esquerda**) abaixo do PZC e (**direita**) acima do PZC.

Considerando-se os valores de PZC, sabemos que o íon perclorato deixa de interagir diretamente com a superfície antes que o íon fluoreto, e neste caso a interação direta entre a 1,2-DAAQ e a superfície ocorrerá em potenciais mais negativos para o fluoreto que para o perclorato, como confirmado na figura 28 que apresenta o espectro da 1,2-DAAQ apenas a partir do potencial -0,3 V. Logo, a 1,2-DAAQ pode ser utilizada indiretamente na determinação da presença de ânions em superfícies de prata.

VI.4.2 - Espectros SERS em colóide de prata

Dando continuidade ao estudo do comportamento da 1,2-DAAQ junto a superfícies de prata substituímos o eletrodo pelo colóide de prata ⁹³. Inicialmente obtivemos os espectros de absorção a partir da mistura entre o colóide de prata e uma solução de 1,2-DAAQ $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em acetonitrila (1:1) v/v (figura 38.b) e da 1,2-DAAQ $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em acetonitrila (figura 38.a) para ser usado como referência. Esta técnica de preparo do substrato para análise SERS é amplamente utilizada na literatura, inclusive no estudo de outras DAAQ ^{141, 142}.

Na figura 38.a temos o espectro eletrônico da 1,2-DAAQ $1 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em acetonitrila onde é possível observar, além da banda de transferência de carga em ca. de 500 nm, uma banda muito forte em ca. de 265 nm atribuída à uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel quinônico. No espectro da figura 38.b obtido pelo método da mistura com solução de acetonitrila, é possível notar a presença da banda em ca. 265 nm com cerca de um terço do valor de absorbância original, indicando assim a presença 1,2-DAAQ com concentração de ca. $3,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹. Esta concentração de 1,2-DAAQ se reflete em um fundo residual de fluorescência observado no espectro SERS (figura 39.a).

O fundo de fluorescência observado no espectro 39.a é devido ao excesso de 1,2-DAAQ não adsorvida na superfície do colóide. Para superar esta limitação obtivemos novamente os espectros SERS da 1,2-DAAQ / colóide de prata utilizando uma nova metodologia (descrita na parte experimental), onde, ao invés, de adicionar a solução de 1,2-DAAQ ($1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em acetonitrila) ao colóide, fizemos a extração da 1,2-DAAQ para a fase coloidal aquosa a partir de solução da 1,2-DAAQ em solvente imiscível com água, mais especificamente o diclorometano.

Figura 38: Espectros de absorção de (a) 1,2-DAAQ $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila. (b) 1,2-DAAQ/colóide de prata obtido pela adição de solução de acetonitrila e (c) obtido por extração em diclorometano.

Figura 39: Espectros Raman de 1,2-DAAQ/colóide de prata (a) obtido pela adição de solução de acetonitrila e (b) obtido por extração em diclorometano. Excitação em 514,5 nm.

Com a nova metodologia de preparação do sistema 1,2-DAAQ/colóide por extração é possível controlar a concentração de moléculas interagindo com o colóide. Na figura 38.c temos o espectro de absorção 1,2-DAAQ/colóide obtido pelo método da extração, onde não é possível mais notar a banda em ca. 265 nm devido à baixa concentração de 1,2-DAAQ no colóide. De fato, em um estudo paralelo com diluições sucessivas da solução 1.10^{-4} mol.L⁻¹ em acetonitrila é possível constatar que a concentração da 1,2-DAAQ na solução é menor que 1.10^{-9} mol.L⁻¹. O efeito da concentração também pode ser notado na região da banda de transferência de carga, onde, a banda em ca. de 500 nm no sistema 1,2-DAAQ/colóide atribuída como ressonância de plasmon é observada, sobreposta à transição CT da 1,2-DAAQ.

Este método também se mostrou mais eficiente no controle da agregação do colóide, o que por sua vez está intimamente relacionado à intensificação do sinal Raman. As diferenças observadas nos espectros SERS (figura 39) aparecem principalmente na região acima de 1350 cm⁻¹. No espectro da figura 39.a é possível observar o surgimento de bandas em ca. de 1555, 1457 e 1375 cm⁻¹ para o espectro em acetonitrila quando comparamos com o espectro da figura 39.b. Estas bandas foram atribuídas como principalmente $\nu(\text{CC})$ na tabela 20. No espectro Raman do sólido temos as bandas em 1558, 1473 e 1385 cm⁻¹ entre as bandas mais intensas, que correspondem às bandas observadas no espectro da 1,2-DAAQ/colóide em acetonitrila descritas acima. Estas bandas da 1,2-DAAQ livre (solvatada) podem ser visualizadas no espectro 39.a devido à diminuição da fluorescência pelo colóide, uma vez que não é possível a observação do espectro Raman em solução de acetonitrila da 1,2-DAAQ devido à fluorescência. As bandas aparecem deslocadas para menores valores de número de onda em relação ao espectro do sólido, devido à ausência do empacotamento característico da fase sólida. Em outras palavras, na figura 39.a temos uma mistura de dois espectros, a saber, o espectro da 1,2-DAAQ/colóide (cujo espectro sem interferentes é o apresentado na figura 39.b) e o espectro da 1,2-DAAQ solvatada em acetonitrila. Este resultado confirma a importância de um controle absoluto sobre as condições de agregação e da quantidade de substrato adicionado ao

colóide uma vez que o excesso pode aparecer no espectro SERS inviabilizando a análise do efeito da superfície. Logo, a metodologia de extração desenvolvida por nós e apresentada pela primeira vez na literatura ¹⁴⁰, é uma alternativa viável para o uso de colóides para SERS em condições mais controladas. Adicionalmente realizamos um estudo de controle da agregação do colóide por espalhamento dinâmico de luz.

VI.4.3 - Caracterização de tamanho das partículas coloidais

Na seção anterior mostramos que a 1,2-DAAQ na presença do colóide de prata mostra substancial intensificação SERS. Através da extração da 1,2-DAAQ aparecem duas novas bandas em ca. 405 e 530 nm (figura 40.b). Tais bandas largas são atribuídas a plasmons de superfície das partículas de prata, e refletem diferentes tamanhos de agregados metálicos presentes na solução coloidal.

Considerando esta correlação entre o espectro eletrônico e a extensão da agregação do colóide, a interpretação do espectro SERS do colóide deve ser feita com base no espectro eletrônico. Sendo assim é importante determinar uma correlação entre as bandas do espectro eletrônico e o tamanho do agregado do colóide. A técnica de espalhamento dinâmico de luz foi utilizada para determinar as diferenças na agregação do colóide em função presença da 1,2-DAAQ.

Na figura 40.a temos o espectro eletrônico do colóide de prata puro cujo máximo da banda é em ca. de 391 nm. Na figura 41 temos a distribuição média de tamanho para este colóide, que é de ca. de 40 nm, que está de acordo com os valores da literatura para o colóide puro⁹³.

O espectro da figura 40.b, mostra a variação espectral em função da adição da 1,2-DAAQ por extração em diclorometano na mistura utilizada na obtenção do espectro SERS da figura 39.b. Na figura 42 temos a distribuição média de tamanhos de colóide presente nesta solução, ou seja, temos duas curvas uma correspondente ao colóide não agregado com ca. de 40 nm de diâmetro e outra com ca. de 100 nm de diâmetro que corresponde à banda em ca. de 530 nm da figura 40.b. De forma semelhante a figura 43 mostra a distribuição de tamanhos para a mistura usada para obter o espectro SERS da figura 39.a com adição de solução em acetonitrila. O espectro de absorção desta mistura está na figura 38.b. De forma semelhante à distribuição de tamanhos da figura 42 temos duas bandas em posições equivalentes, indicando aproximadamente o mesmo tipo de distribuição de tamanho dos agregados coloidais.

Figura 40: Espectros de absorção de (a) colóide de prata puro e (b) 1,2-DAAQ/colóide obtido por extração em diclorometano.

Figura 41: Distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz do colóide de prata puro.

Figura 42: Distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz da 1,2-DAAQ/colóide de prata obtido por extração em diclorometano.

Figura 43: Distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz da 1,2-DAAQ/colóide de prata obtido pela adição de solução de acetonitrila.

Na literatura está descrito o tamanho médio de 90-100 angstroms como sendo o que apresenta melhor sinal SERS⁸⁵ para excitação na região do verde.

Porém, apesar da mesma distribuição de tamanhos a área integrada de cada curva mostra que há maior quantidade de agregados com tamanho adequado para a intensificação SERS na mistura coloidal obtida por extração (figura 42), o que de fato se reflete na qualidade do espectro obtido. De maneira geral o controle de tamanho de agregado coloidal para SERS é realizado por técnicas de microscopia eletrônica para o material precipitado¹⁵⁴. O uso de espalhamento dinâmico de luz apresenta vantagens em relação à microscopia por ser uma técnica não destrutiva nos limites da experiência realizada por nós, não sendo necessário precipitar o colóide, o que necessariamente altera seu estado de agregação.

Um outro aspecto relevante foi a estabilidade da amostra preparada por extração que possibilitou a obtenção de espectros Raman em até 30 dias após seu preparo, nos permitindo acompanhar variações associadas com mudança de agregação ou “envelhecimento” da amostra. Por outro lado, amostras preparadas por mistura não apresentam a mesma estabilidade com o tempo e dificilmente podem ser utilizadas após 24 horas do seu preparo. Como na maioria das vezes as técnicas necessárias para a caracterização não estão disponíveis no mesmo laboratório a estabilidade é um fator importante.

Na figura 44 temos os espectros SERS obtidos em eletrodo e colóide de prata, onde podemos observar grande concordância entre os mesmos à exceção de algumas bandas indicadas com asterisco no espectro em colóide. Os valores de número de onda das bandas indicadas são 1629, 1478, 1185 e 477 cm^{-1} que foram atribuídas, respectivamente, como $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{CH})$ e deformação do anel (principal contribuição do modo, tabela 20). Além destas bandas que não são muito intensificadas no espectro do eletrodo é possível observar alguns pequenos deslocamentos da ordem de 5 cm^{-1} que estão relacionados ao efeito de ambiente que são de difícil racionalização.

Figura 44: Espectros SERS da 1,2-DAAQ (a) em eletrodo de prata com $\text{MeCN}/(\text{but})_4\text{NF}$ (-0,14 V) em 633 nm e (b) em colóide de prata obtido por extração em diclorometano em 514,5 nm.

Em ambos os espectros as bandas intensificadas são atribuídas a modos no plano do anel, não devendo haver diferença na orientação da 1,2-DAAQ em relação à superfície, ou seja, perpendicular à superfície em ambos os casos. As bandas mais intensas são as mesmas nos dois espectros, ou seja, em 1326 e 1287 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, a $\nu(\text{CN}_\alpha)$ e $\nu(\text{CN}_\beta)$. Nota-se ainda que a relação de intensidades é mantida. Tudo indica que a 1,2-DAAQ interage com o colóide através dos grupos amino, como no caso do eletrodo de prata para valores de potencial menos negativos.

As diferenças observadas podem estar relacionadas aos diferentes mecanismos de intensificação SERS. No caso do eletrodo de prata, através da aplicação de potencial é possível a formação de um complexo de transferência de carga ⁸⁸ entre a 1,2-DAAQ e a superfície, cuja transição deve ocorrer acima de 500 nm, podendo haver intensificação por ressonância com a radiação do laser de He-Ne em 632,8 nm. Logo, os modos mais intensificados são aqueles com participação do nitrogênio, cujo par isolado estaria envolvido na transição. Por outro lado, no caso do colóide a maior contribuição seria do efeito eletromagnético ⁸⁷ que depende do campo elétrico produzido na superfície do metal, e deste modo a frequência da radiação incidente coincide com a frequência de plasma do metal, (elétrons de condução são excitados para um estado eletrônico da superfície gerando um altíssimo campo elétrico – A coincidência entre a frequência do plasmon de superfície e a frequência de radiação incidente leva a formação de dipolos elétricos associados às nanoestruturas, que resultam em campos gigantes entre elas) que faz com que os modos vibracionais da 1,2-DAAQ em posição normal em relação à superfície sejam extremamente intensificados. Por este mecanismo não é necessário a formação de um complexo CT com a superfície, bastando que a molécula e a superfície estejam próximas. Na verdade, ambos os mecanismos devem contribuir para a intensificação do espectro SERS, mas a maior contribuição seria dada pelo mecanismo eletromagnético. Neste caso todos os modos perpendiculares seriam intensificados como ocorre no caso do colóide, inclusive os modos do anel.

A orientação de diaminoantraquinonas em relação à superfície de prata em colóide vem sendo discutida na literatura ^{141, 142}. Para a 1,5-DAAQ a proposta de orientação em relação à superfície é semelhante à nossa proposta para a 1,2-DAAQ, embora os modos intensificados não sejam os mesmos ¹⁴¹. Na verdade, o trabalho da literatura mostra uma altíssima intensificação da banda em 3056 cm⁻¹ atribuída como $\nu(\text{CH})$, que se torna ca. de 3 vezes mais intensa que as seguintes intensas, a saber, 1632, 1290 e 476 cm⁻¹, atribuídas como $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CN})$ e $\delta(\text{CO})$ no plano. A surpreendente intensificação da banda em 3056 cm⁻¹ não foi observada por nós para a 1,2-DAAQ, assim como, não observamos intensificação

da banda atribuída à carbonila. Por outro lado, a intensificação da banda atribuída a $\nu(\text{CN})$ está em concordância com nossos resultados. A comparação destes resultados com os nossos mostra que nossa atribuição está correta e que o modelo descrito para justificar a orientação proposta é coerente, ou seja, a interação com a superfície se dá através dos grupos amino e não há participação da carbonila, que no presente caso teve sua intensidade muito diminuída em relação ao espectro do sólido.

Em outro trabalho sobre SERS de diaminoantraquinonas, a 1,4-DAAQ é estudada em colóide de prata e apresenta resultados diferentes no que diz respeito à orientação da molécula em relação à superfície ¹⁴². O trabalho mostra resultados experimentais muito pobres, mas mostra pela primeira vez a alta intensificação da banda em 3096 cm^{-1} atribuída como $\nu(\text{CH})$. Contudo, se baseia na intensificação das bandas em 922 e 877 cm^{-1} atribuídas como $\delta(\text{CH})$ fora do plano para afirmar que a orientação da 1,4-DAAQ em relação à superfície é “flat”. Estes resultados mostram, além do interesse no estudo SERS de DAAQ, que os diferentes isômeros apresentam grandes diferenças de comportamento frente a superfícies.

VI.4.4 - Estudo da variação da radiação excitante no sistema 1,2-DAAQ/colóide

Outro aspecto importante na análise da interação de sondas de microambientes em superfícies SERS ativas é a dependência da intensificação das bandas em função da radiação excitante. Na literatura temos vários estudos onde foi possível notar a variação da intensidade relativa de alguns modos em função da radiação excitante.

A figura 45 apresenta os espectros Raman do sistema 1,2-DAAQ/colóide obtidos com excitação em 413,1 nm (a), 457,9 nm (b) e 514,5 nm (c). Analisando esta figura podemos observar uma grande variação na intensidade dos modos na região entre $(1500 - 1250) \text{ cm}^{-1}$, que são atribuídos como envolvendo principalmente $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ e $\delta(\text{NH}_2)$.

Quando excitamos em 514,5 nm as bandas na região de $\nu\text{C}-\text{N}$ e δNH_2 são preferencialmente intensificadas e à medida que a excitação é feita com menores comprimentos de onda estas bandas diminuem de intensidade até praticamente desaparecerem quando a excitação é feita em 413,1 nm.

Figura 45: Espectros Raman de 1,2-DAAQ/colóide de prata, obtidos por extração em diclorometano e excitados com radiação laser em (a) 413,1 nm, (b) 457,9 nm e (c) 514,5 nm.

A figura 40 apresenta o espectro eletrônico da solução usada para obtenção dos espectros Raman (figura 40.b) juntamente com o espectro eletrônico do colóide puro (figura 40.a). Analisando a figura 34.b observamos que surgem duas bandas em ca. 405 e 530 nm, ambas atribuídas a plasmons de ressonância relacionados a tamanhos diferentes de agregados de prata ⁹³.

O espectro SERS excitado próximo da transição CT em ca. 478 nm (ver figura 5.c) mostra uma substancial intensificação dos modos C-N, C=C e do anel, revelando assim uma participação substancial do efeito RR no espectro SERS, ou seja, temos o chamado efeito SERRS. Por outro lado, a excitação em 413 nm revela a intensificação SERS preferencial do modo C=O sem contribuição RR significativa.

Portanto, o comprimento de onda é decisivo na obtenção e interpretação do efeito SERS ou SERRS, sendo, necessário que o espectro eletrônico seja conhecido para a atribuição final do observado.

VI.4.5 – Efeito do ânion fluoreto no sistema 1,2-DAAQ/colóide

Acrescentamos fluoreto de tetrabutilamônio a uma solução de 1,2-DAAQ 1.10^{-4} mol.L $^{-1}$ em diclorometano e em seguida fizemos a extração como indicado na parte experimental.

A figura 46 mostra os espectros da 1,2-DAAQ/colóide/F $^{-}$ (a), da 1,2-DAAQ/colóide (b) e do diclorometano (c). O espectro 46.a apresenta baixa relação sinal/ruído, comportamento relacionado à formação de agregados de maior tamanho no colóide causado pela introdução do eletrólito fluoreto de tetrabutilamônio. Vários fatores podem influenciar na agregação do colóide principalmente eletrólitos, e neste caso não é possível detectar o efeito do fluoreto no sistema 1,2-DAAQ/colóide. De fato, quando comparamos os espectros (a) e (b) somente é possível constatar a diminuição da relação sinal/ ruído no espectro (a). As bandas do diclorometano presentes no colóide (solução aquosa) provavelmente se devem ao arraste pelo cátion tetrabutilamônio.

Figura 46: Espectros Raman de 1,2-DAAQ/colóide de prata (b) obtido por extração em diclorometano (a) na presença de fluoreto e (c) diclorometano puro. Excitação em 514,5 nm.

VI.5 - Espectroscopia Raman ressonante de DAAQ

VI.5.1 - Espectroscopia Raman ressonante 1,2-DAAQ em solução

Visando esclarecer os modos vibracionais envolvidos na transição eletrônica e complementar ao resultado dos cálculos, utilizamos a espectroscopia Raman ressonante (RR).

Na figura 47 temos os espectros Raman da 1,2-DAAQ em solução de diclorometano (a) e do diclorometano puro (b). O espectro (a) apresenta um alto fundo de fluorescência, impedindo a visualização do espectro. As únicas bandas perceptíveis são as do próprio solvente como pode ser constatado ao compararmos o espectro (a) com o espectro (b). Em função desta limitação experimental não foi possível obter os espectros Raman ressonante para a 1,2-DAAQ em solução.

O mesmo problema foi detectado na tentativa de obtenção do espectro de 1,2-DAAQ em diclorometano na presença do fluoreto. Também não foi possível obter os espectros RR para a 1,2-DAAQ no estado sólido.

Figura 47: Espectros Raman da (a) 1,2-DAAQ em diclorometano e (b) do diclorometano puro, excitado com radiação laser em 457,9 nm.

VI.5.2 - Espectroscopia Raman ressonante da 1,4-DAAQ sólida

Devido ao fundo de fluorescência observado na 1,2-DAAQ não foi possível obter os espectros Raman ressonante para suas soluções e para o sólido. Na figura 48 temos os espectros Raman no estado sólido da 1,4-DAAQ. O espectro 48.a foi obtido com excitação em 752,5 nm, portanto, distante do máximo de absorção (figura 49). Por outro lado, o espectro 48.b foi obtido com excitação em 514,5 nm, portanto, em condição de ressonância. Obtivemos ainda espectros com excitação em 413,1; 457,9; 488,0 e 647,1 nm, sendo possível levantar o perfil Raman ressonante para a 1,4-DAAQ no estado sólido (figura 49). O nitrato de sódio foi usado como padrão interno. Os modos que intensificam na medida em que excitamos a amostra com linhas laser que coincidem em energia com os níveis eletrônicos da molécula, são aqueles diretamente relacionados com o cromóforo ¹³⁸.

Figura 48: Espectros Raman da 1,4-DAAQ excitados em (a) 752,5 nm e (b) 514,5 nm. As bandas marcadas com asterisco pertencem ao padrão interno (NaNO_3).

No presente caso os modos mais intensificados são 1306, 1277, 1400 e 411 cm^{-1} (figura 49) que são tentativamente atribuídos por nós, com o auxílio dos cálculos mecânico-quânticos (tabela 21). A transição eletrônica em questão é do tipo transferência de carga, envolvendo o grupamento amino e o anel antraquinônico como seria esperado, uma vez que a 9,10-antraquinona somente

apresenta uma banda na região de 400 nm com baixo valor de absortividade molar.

Figura 49: Perfil Raman ressonante da 1,4-DAAQ excitado em 413,1, 457,9, 488,8, 514,5, 647,1 e 752,5 nm.

Tabela 21: Atribuição vibracional dos modos envolvidos na transição eletrônica da 1,4-DAAQ.

Vib.	Atribuição	Cálculo	Sólido
55	$\nu\text{CN}, \nu\text{CC}, \delta\text{CO}, \delta\text{CCC}$	1384	1400
51	$\delta\text{CNH}, \delta\text{CO}, \delta\text{CH}, \nu\text{CN}$	1299	1306
50	$\delta\text{CH}, \nu\text{CC}, \rho\text{NH}_2, \delta\text{CCC}$	1270	1277
14	$\rho\text{NH}_2, \text{def. anel}$	411	411

Na figura 49 podemos observar que a curva do espectro de absorção mostra um ombro na região de menor energia, que poderia ser associado com uma segunda transição eletrônica, mas analisando o perfil RR fica claro que os modos intensificados são exatamente os mesmos, e assim esta hipótese pode ser descartada. Sendo assim, este ombro deve estar relacionado a uma progressão vibrônica que aparece pouco resolvida no estado sólido, mas é visível em solução. Este resultado está em concordância com o espectro calculado e discutido anteriormente¹⁰⁹.

Finalmente, foi possível caracterizar as DAAQ, principalmente a 1,2-DAAQ e estudar seu comportamento em superfície de prata, inclusive no que diz respeito ao reconhecimento de ânions.

VII- Conclusões

A análise dos resultados obtidos com estudo solvatocrômico mostrou que o comportamento da 1,2-DAAQ é dominado pela capacidade de doação de ligação de hidrogênio pelos grupos amino. Este comportamento foi confirmado em detalhes pela análise das RDF que nos permitiu, ainda, traçar um quadro indicativo do microambiente de solvatação em torno dos grupamentos amino e carbonila da 1,2-DAAQ no nível microscópico.

Partindo do entendimento obtido sobre o efeito solvente da 1,2-DAAQ foi possível mostrar a dependência da solvatação do ânion fluoreto na interação com a 1,2-DAAQ, e através da espectroscopia no infravermelho realizamos a caracterização definitiva do sítio de interação da 1,2-DAAQ com ânions.

Com a análise dos resultados da simulação computacional em conjunto com os resultados das transições eletrônicas calculadas nosso modelo inicial foi colocado discussão, e através dos testes realizados sobre as hipóteses alternativas levantadas, foi possível mostrar que o modelo descreve bem o estado fundamental e que, possivelmente, há uma limitação do método semi-empírico INDO/S para descrever adequadamente a estrutura solvatada da 1,2-DAAQ no estado excitado.

Através dos cálculos de frequências vibracionais realizado foi possível a atribuição vibracional da 1,2-DAAQ. Os resultados da atribuição por sua vez foram decisivos para a compreensão da potencialidade da 1,2-DAAQ como sonda aniônica de superfícies. Com o estudo SERS em eletrodo de prata mostramos que a 1,2-DAAQ pode ser utilizada no reconhecimento de ânions na superfície de prata.

O estudo por espectroscopia Raman ressonante nos permitiu uma atribuição mais detalhada da transição na região do visível das diaminoantraquinonas.

Os estudos com as demais diaminoantraquinonas foi realizado com o objetivo de explicar a razão da 1,2-DAAQ apresentar um efeito ionocrômico tão destacado em relação aos demais isômeros. Porém, este objetivo não foi

satisfatoriamente alcançado pela impossibilidade de obtenção da composição dos orbitais moleculares da transição eletrônica no visível, o que nos permitiria determinar com precisão como os diferentes grupos amino contribuem para esta transição. Assim, foi possível apenas fazer conjecturas sobre a dependência deste efeito com a posição relativa dos grupos amino.

Paralelamente, mostramos que a técnica de espalhamento dinâmico de luz é uma ferramenta importante no acompanhamento da agregação do colóide, e demonstramos uma metodologia para preparação de amostras para SERS por extração que apresentou excelentes resultados quando comparada com a técnica tradicional de mistura de solventes.

VIII- Referências

1. Krishnakumar, V.; Xavier, R. J., *Spectrochimica Acta Part A* **2005**, 61, 1799.
2. Zhan, J.; Gunatilaka, L. A. A., *J. Nat. Prod.* **2006**, 69, 1525.
3. Meyer, T. J., *Acc. Chem. Res.* **1989**, 101, 269.
4. Vyayashree, M. N.; Subramayam, S.-V., *Macromolecules* **1992**, 25, 2986.
5. Reddy, T. A.; Macaione, D.; Erthan, S., *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 1977.
6. Takazuko, K.; Suzuki, T.; Ikegami, Y.; Akiyama, K.; Fukazawa, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4576.
7. Habeeb, M. M.; Gohar, G. A., *J. Chem. Research* **2002**, 99.
8. Miyaji, H.; Sessler, J. L., *Angew. Chem. Int.* **2001**, 40, 154.
9. Sanchez, F. G.; Reig, F. B.; Estela, J. M., *Afinidad* **1979**, 36, 156.
10. Sanchez, F. G.; Lopez, M. H.; Villodres, E. D., *Microchim. Acta* **1987**, 2, 217.
11. Heiduschka, P.; Thanos, S., *Neuroreport* **1998**, 9, 4051.
12. Von Bohlen und Halbach, O.; Albrecht, D.; Heinemann, U.; Schuchmann, S., *Neuroimage* **2002**, 15, 633.
13. Schuchmann, S.; Albrecht, D.; Heinemann, U.; Von Bohlen und Halbach, O., *Neurobiology of Disease* **2002**, 11, 96.
14. Dacres, H.; Narayanaswamy, R., *Microchim. Acta* **2005**, 152, 35.
15. Kang, S. O.; Jeon, S.; Nam, K. C., *Supramol. Chem.* **2002**, 14, 405.
16. Centelles, J. J.; Fernandes-Cancio, N.; Imperial, S., *Anal. Lett.* **2003**, 36, 2139.
17. Bru, M.; Burguete, M. I.; Galindo, F.; Luis, S. V.; Marin, M. J.; Vigar, L., *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1787.
18. Funeriu, D. P.; Lehn, J. M.; M., F. K.; al., e., *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2103.
19. Wang, K. M.; Yang, X. H.; Yang, R. H., *Sens. Actuators, B* **2000**, 263.
20. Lopes, J. G. S. Espectroscopia Raman de sistemas supramoleculares envolvendo espécies oxocarbônicas. USP, São Paulo, **2001**.
21. Fischer, E.; Dt., B., *Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985.
22. Alcock, N. W., *Bonding and Structure*. Ellis Horwood Limited: Chichester, **1990**.
23. Grabowski, S. J., *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2006**, 102, 131.
24. Jeffrey, G. A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*. New York, **1997**.
25. Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D., *Inclusion Compounds*. Academic Press: London, **1984**; Vol. vol. 2.
26. Lam, C.-K.; W Mak, T. C., *Tetrahedron* **2000**, 56, 6657.

-
27. Aakeröy, C. B.; Seddon, K., *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397.
28. Suppan, P.; Ghoneim, N., *Solvatochromism*. Paston Press: London, **1997**.
29. Reta, M. R.; Cattana, R.; Anuziata, J. D.; Silber, J. J., *Spectrochim. Acta, Part A* **1993**, 49, 903.
30. Almeida, K. J. d.; Coutinho, K.; Almeida, W. B. d.; Rocha, W. R.; Cauto, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3 1583.
31. Yüksel, F.; Gürek, A. G.; Lebrum, C.; Ahsen, V., *New J. Chem.* **2005**, 29, 726.
32. Nigam, S.; Rutan, S., *Appl. Spectrosc.* **2001**, 55, 362.
33. Reilhardt, C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979** 18, 98.
34. Reichardt, C., *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319.
35. Suksai, C.; Tuntulani, T., *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 192.
36. Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
37. Pople, J. A., *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 1267.
38. Yamanaka, S.; Yamaguchi, K., *Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 1269.
39. Kohn, W., *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 1253.
40. Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1964**, 136, 864.
41. Pople, J. A.; Beveridge, D. L., *Approximated Molecular Orbital Theory*. MacGraw Hill: New York, **1970**.
42. Jensen, F., *Introductionn to Computational Chemistry*. Wiley: Chichester, **1999**.
43. Zerner, M. C.; Ridley, J. E.; Bacon, A. D.; Edwards, W. D.; Head, J. D.; McKelvey, J.; Culberson, J. C.; Knappe, P.; Cory, M. G.; Weiner, B.; Baker, J. D.; Parkinson, W. A.; Kannis, D.; Yu, J.; Roesch, N.; Kotzian, M.; Tamm, T.; Karelson, M. M.; Zheng, X.; Pearl, G.; Broo, A.; Cullen, K. A. J. M.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G.; Li, J.; Hawkins, G. D.; Liotard, D. A.; *ZINDO 99.1 for Linux*.
44. Yatsenko, A. V.; Tafeenko, A.; Zakharov, V. N.; and, S. I. P.; Schenk, H., *Dyes and Pigments* **1998**, 37, 273.
45. Ridley, J.; Zerner, M. C., *Theor. Chim. Acta* **1973**, 32, 111.
46. Baraldi, I.; Momicchioli, F.; Ponterini, G.; D. Vanossi, *Chem. Phys.* **1998**, 238, 353.
47. Coutinho, K.; Canuto, S., *J. Mol. Struc.: Theochem* **2003** 632, 235.
48. Canuto, S.; Coutinho, K.; Zerner, M. C., *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 7293.
49. Coutinho, K.; Canuto, S.; Zerner, M. C., *J. Chem. Phys.* **2000** 112, 9874.
50. Hinton, J. F.; Amis, E. S., *Chem. Rev.* **1971** 71, 627.
51. Almeida, K. J.; Coutinho, K.; Almeida, W. B.; Rocha, W. R.; Canuto, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1583.

-
52. Valota, K. L. Estudos teóricos de propriedades estruturais e eletrônicas de complexos paladaciclos derivados dos enantiômeros da N,N-dimetil-1-fenetilamina que apresentam atividade anti-tumoral diferenciada. Universidade de Mogi das Cruzes, São Paulo, **2005**.
53. Allenn, M. P.; Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*. Claredon Press: Oxford, **1987**.
54. Coutinho, K. Modelo discreto de solventes: Solvatocromismo no espectro de absorção molecular. USP, São Paulo, **1997**.
55. Georg, H. C. Efeitos do meio em propriedades conformacionais e eletrônicas de moléculas. USP, São Paulo, **2006**.
56. Coutinho, K.; Canuto, S. *DICE version 2.9* São paulo, **2005**.
57. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, J., *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
58. Hansen, J. P.; MacDonald, I. R., *Theory of Simple Liquids*. 2nd. ed.; Academic Press: New York, **1986**.
59. Urahata, S. H. Efeito hidrofóbico: Aplicação de modelos clássicos e quântico no sistema benzeno-água. USP, São Paulo, **1999**.
60. Allinger, N. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
61. Weiner, S. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 765.
62. Van Gtmsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. *Groningen Molecular Simulation (GROMOS)*, Library Manual, Biomos: The Netherlands, **1987**.
63. Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225.
64. Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2773.
65. Kirkwood, J., *Theory of Liquids*. Gordon and Breach: New York, **1968**.
66. McQuarrie, D. A., *Statistical Mechanics*. Haper and Row: New York, **1976**.
67. Sala, O., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Editora Unesp: São Paulo, **1996**.
68. Placzcek, G., *handbuch der Radiologie*. Akademische Verlagsgesellschaft,: Leipzig, **1934**; Vol. 6.
69. Clark, R. J. H.; Dines, T. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 131.
70. Albrecht, A. C., *Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1476.
71. Albrecht, A. C.; Tang, J., *Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1144.
72. Albrecht, A. C., *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1476.

-
73. Jeanmaire, D. L.; Duyne, R. P. V., *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 1.
74. Albrecht, M. G.; Creighton, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215.
75. Fleischman, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A., *J. Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 123.
76. Nie, S.; Emory, S. R., *Science* **1977**, *275*, 1102.
77. Kneipp, K.; Kneipp, H.; Wang, Y.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S., *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667.
78. Zou, S. Z.; Weaver, M. J., *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2387.
79. Mrozek, M. F.; Xie, Y.; Weaver, M. J., *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5953.
80. Ben, B.; Lin, X. F.; Yan, J. W.; Mao, B. W.; Tian, Z. Q., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 899.
81. Liu, G. K.; Yao, J. L.; Ren, B.; Gu, R. A.; Tian, Z. Q., *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 392.
82. Andrade, G. F. S. Caracterização espectroscópica da tiossemicarbazona do formilferroceno (TFF) através das técnicas SERS e Raman Ressonante. USP, São Paulo, **2003**.
83. Chang, R. K.; Furtak, T. E., *Surface Enhanced Raman Scattering*. Plenum Press: New York, **1982**.
84. Sala, O.; Temperini, M. L. A.; Faria, D. L. d., *Quím. Nova* **1999**, *22*, 541.
85. Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2957.
86. Sant'Ana, A. C. Caracterização de ácido esquárico e materiais derivados por espectroscopia Raman intensificada (uso de substratos metálicos SERS de alto desempenho). USP, São Paulo, **2005**.
87. Xiao, T.; Ye, Q.; Sun, L., *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 632.
88. Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W., *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, *4*, 1143.
89. Corio, P.; Temperini, M. L. A.; Rubin, J. C.; Santos, P. S., *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, *55*, 2411.
90. Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D., *Purification of Laboratory Chemicals*. Fourth edition ed.; Butter Worth Heinemann: Oxford, **1997**.
91. Houben, J., *Methoden Der Organischen Chemie*. Fourth edition ed.; Eugen Muller Ed.: Stuttgart,, **1986**; Vol. 7.
92. Mikahailova, K. V.; Kopteva, T. S.; Shigorin, L. N.; Basha, L. Y., *Russ. J. Phys. Chem.* **1989**, *63*, 1457.

93. Creighton, J. A.; Blatchford, C. G.; Albrecht, M. G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1979**, 75, 790.
94. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; J. A. Montgomery, J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adam, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Camm, R.; Pomelli, C.; Ochtersk, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewsk, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gil, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision B.04*, Wallingford: **2004**.
95. Reta, M. R.; Cattana, R.; Anuziata, J. D.; Silber, J. J., *Spectrochim. Acta, Part A* **1993**, 49, 903.
96. Díaz Navas, A., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1990**, 53, 141.
97. Fabian, J.; Nepras, N., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1980**, 45 2065.
98. Novak, A.; Titz, M.; Nepras, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1972**, 37, 2674.
99. Urahata, S. H., *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, 80, 1062.
100. Bruns, R. E.; Neto, B. B.; Scarminio, I. S., *Como fazer experimentos*. Editora da Unicamp: Campinas, **1995**.
101. Marcus, Y., *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 409.
102. Marcus, Y., *J. Solution Chem.* **1991**, 20, 929.
103. Moog, R. S.; Kim, D. D.; Oberle, J. J.; Ostrowsky, S. G., *Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9294.
104. Canuto, S.; Coutinho, K.; Trzesniak, D., *Adv. Quantum. Chem.* **2002**, 41, 161.
105. Cichos, F.; Brown, R.; Bopp, P. A., *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 6834.
106. Reynolds, L.; Gardecki, J. A.; Frankland, S. J. V.; Horng, M. L.; Maroncelli, M., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10337.
107. Golini, C. M.; Williams, B. W.; Foresman, J. B., *J. Fluoresc.* **1998**, 8, 395.

108. McCarthy, P. K.; Blanchard, G. J., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12205.
109. Khan, M. S.; Khan, Z. H., *Spectrochimica Acta Part A* **2003**, 59, 1409.
110. Vala, M.; Szczepanski, J.; Pauzat, F.; Parisel, O.; Talbi, D.; Y.Ellinger, *J. Chem. Phys.* **1994**, 9187.
111. Szczepanski, J.; Vala, M.; Talbi, D.; Parisel, O.; Ellinger, Y., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 4494.
112. Canuto, S.; Georg, H. C.; Coutinho, K., *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429, 119.
113. Pliego, J. R., *Quím. Nova* **2006**, 29, 535.
114. Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5179.
115. Fain, V. Y.; Zaitsev, B. E.; Ryabov, M. A., *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, 42, 1469.
116. Clark, J. H., *Chem. Rev.* **1980**, 80, 429.
117. Clark, J. H.; Miller, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 498.
118. Clark, J. H.; Emsley, J., *J. Chem. Soc., Dakon Trans.* **1974**, 1125.
119. Clark, J. H.; Emsley, J., *J. Chem. Soc., Dakon Trans.* **1973**, 2154
120. Clark, J. H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 1326.
121. Clark, J. H., *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 1481.
122. Emsley, J., *J. Chem. Soc.* **1971**, 2511.
123. Emsley, J., *J. Chem. Soc.* **1971**, 2702.
124. Emsley, J.; Hoyte, P. A.; Overill, R. E., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 2079.
125. Lanning, Z. A., *Phys. Chem. A* **1932**, 161, 255
126. Clark, J. H.; Emsley, J., *J. Chem. Soc., Dakon Trans.* **1975**, 2129.
127. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics Internet Version 2005*. In CRC Press: 2005.
128. Gruger, A.; Novak, A.; Regis, A.; Coloban, P., *J. Mol. Struct.* **1994**, 328, 153.
129. Saffioti, W.; Novak, A., *Compts. R. Herbd. Seances Acad. Sci. B* **1973**, 276, 709.
130. Pless, J., *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2644
131. Bartsch, R. A., *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 1023.
132. Jeffery, G. A.; Gress, M. E.; Takagi, S., *Cabohydr. Res.* **1978**, 69, 179.
133. Ricón, L.; Almeida, R.; Garcia-Aldea, D.; Riega, H. D. y., *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 5552.
134. Hunt, S. W.; Higgins, K. J.; B.Craddock, m.; Brauer, C. S.; Leopold, R. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13850.

135. Singh, S. N.; Singh, R. S., *Spectrochem. Acta Part. A* **1968**, 24, 1597.
136. Girlando, A.; Ragazzon, D.; Pecile, C., *Spectrochem. Acta Part. A* **1980**, 36, 1053.
137. Ball, B.; Zhou, X.; Liu, R., *Spectrochem. Acta Part. A* **1996**, 52, 1803.
138. Howell, S. L.; Gordon, K. C., *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 2536.
139. Frisch, M. J.; Frisch, A.; Foresman, J. B., *Gaussian 94 User's*. Pittsburgh, **1995**.
140. Lopes, J. G. S.; Santos, P. S., *J. Mol. Estruct.* **2005**, 744, 75.
141. Ramakrishnan, V.; Umadevi, M., *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34, 13.
142. Jayaraj, S. E., *Spectroscopy Letter.* **1999**, 32, 103.
143. Akalin, E.; Akauz, S., *J. Mol. Estruct.* **1999**.
144. Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C., *Molecular Vibrations - The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* General Publishing Company: Toronto, **1995**.
145. Reiher, M.; Brehm, G.; Schneider, S., *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 734.
146. Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules: Advances in Infrared Group Frequencies* 2nd edition ed.; Chapman & Hall: London, **1980**.
147. Pessoa, M. M. B.; Temperini, M. L. A., *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 50.
148. Pessoa, M. M. B.; Temperini, M. L. A.; Santos, M. R., *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 545, 117.
149. Nichols, H.; Hexter, R. M., *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 3126.
150. Moscovits, M.; Suh, J. S., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1293.
151. Creighton, J. A., *Surf. Sci.* **1983**, 124, 209.
152. Hallmark, V. M.; Champion, A., *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 2942.
153. Chen, J.-H.; Si, S.-H.; Nie, L.-H.; Yao, S.-Z., *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 689.
154. Leopold, N.; Lendl, B., *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 5723.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: **José Guilherme da Silva Lopes**

Local e data de nascimento: Juiz de Fora, quatro de janeiro de mil novecentos e setenta e dois.

EDUCAÇÃO

Curso técnico/profissionalizante em Contabilidade. Fundação Educacional Machado Sobrinho, Juiz de Fora, Brasil. **1987 - 1989**

Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brasil. **1994 – 1999**. Graduação em Química (Bacharelado).

Universidade de São Paulo, USP- São Paulo, Brasil. **1999 – 2001**. Mestrado em Físico-Química. *Espectroscopia Raman de Sistemas Supramoleculares Envolvendo Espécies Oxocarbônicas*. Orientador: Paulo Sérgio Santos.

Universidade de São Paulo, USP-SP, São Paulo, Brasil. **2004 – 2005**. Graduação em Química (Licenciatura).

OCUPAÇÃO

Professor Assistente na Universidade Cruzeiro do Sul – **desde fev/ 2006**.

PUBLICAÇÕES

Artigos completos publicados em periódicos

- 1) LOPES, J. G. S.; FARANI, R. A.; OLIVEIRA, L. F. C.; SANTOS, P. S. *Resonance Raman spectra of Hydroxyphenyl squaraines: acid-base versus aggregation equilibria.* JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY **2006**, 37, 142-147.
- 2) LOPES, J. G. S.; BITZER, R. S.; PEREIRA, R. P.; ROCCO, A. M.; SANTOS, P. S.; NASCIMENTO, M. A. C.; FILGUEIRAS, C. A. L. *A contribution to the coordination chemistry of 2,3,5,6-tetrakis(a-pyridyl)pyrazine (TPP): Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and density-functional study of {[Mo(CO)₄]2(μ -TPP)}.* JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY **2006**, 691, 2005-2013.
- 3) LOPES, J. G. S.; SANTOS, P. S. *The SERS spectrum of 1,2-diaminoanthraquinone studied on silver colloid.* JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE **2005**, 744, 75-78.
- 4) LOPES, J. G. S.; BITZER, R. S.; FILGUEIRAS, C. A. L.; SANTOS, P. S.; HERBST, M. H. *Mono- and bimetallic chromium(III) complexes containing 2,3,5,6-tetrakis-(a-pyridyl)pyrazine as a tridentate ligand: synthesis and spectroscopic characterization.* TRANSITION METAL CHEMISTRY **2005**, 30, 636-642.
- 5) LOPES, J. G. S.; SANTOS, P. S.; HORN JR., A.; FILGUEIRAS, C. A. L.; WARDELL, J. L.; HERBST, M. H.; HOWIE, R. A.; VUGMAN, N. V. *A Fresh look into VO(salen) chemistry: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and crystal structure of [VO(SALEN)(H₂O)]Br 0.5CH₃CN.* INORGANICA CHIMICA ACTA **2004**, 357, 4240-4246.
- 6) LOPES, J. G. S.; OLIVEIRA, L. F. C.; EDWARDS, H. G. M.; SANTOS, P. S. *The Raman spectrum of thiourea-oxocarbon adducts.* JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY **2004**, 35, 131-139.
- 7) LOPES, J. G. S.; OLIVEIRA, L. F. C.; SANTOS, P. S. *The squaric acid aggregate in mordenite investigated by Raman spectroscopy.* SPECTROCHIMICA ACTA PART A- MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY **2001**, 57, 399-404.

- 8) LOPES, J. G. S.; OLIVEIRA, L. F. C.; SANTOS, P. S.; BARONE, P. M. V. B.; RIBEIRO, M. C. C. *Resonance Raman investigation and semiempirical calculations of the bis(dicyanomethylene)croconate ion*. SPECTROCHIMICA ACTA PART A-MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY THEOCHEM **1999**, 97-105.
- 9) LOPES, J. G. S.; OLIVEIRA, L. F. C. *Oxocarbonos: de Curiosidades Químicas a Sistemas Modelo*. REVISTA EXATAS, **1997**, 3, 45.

Resumos publicados em anais de congressos

- 1) LOPES, J. G. S.; CUNHA, R. L. O. R.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; COMASSETO, J. V.; SANTOS, P. S. *Estudo espectroscópico e caracterização do cromóforo presente em teluretos e teluranas*. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2005**, Poços de Caldas - MG. Livro de resumos da 28ª RASBQ, 2005. FQ-038.
- 2) LOPES, J. G. S.; SANTOS, P. S. *The SERS spectrum of 1,2-diaminoanthraquinone studied on silver colloid*. XXVIIth European Congress on Molecular Spectroscopy, **2004**, Kraków. Livro de resumos, 31.
- 3) LOPES, J. G. S.; SANTOS, P. S. *Interação da 1,2-diaminoantraquinona com éteres coroa em acetonitrila e diclorometano*. XXVI Conferência Latino Americana de Química 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2004**, Salvador - BA. Livro de resumos XXVICLAQ/ 27ª RA-SBQ.
- 4) LOPES, J. G. S.; SANTOS, P. S. *Small-angle X-ray scattering study of bis(phloroglucinol)squaraine aggregation*. Brazilian Synchrotron Light Laboratory, **2004**, Campinas. LNLS Activity Report.
- 5) LOPES, J. G. S.; SANTOS, P. S. *Caracterização espectroscópica do sistema 1,2-diaminoantraquinona como sonda aniônica*. 26ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, **2003**, Poços de Caldas. Livro de resumos 26ª SBQ, 2003. FQ-044.

- 6) LOPES, J. G. S.; SANTOS, P. S. *1,2-Diamine-Anthraquinone as an anion recognition system studied by surface enhanced Raman Spectroscopy*. 11th International Conference on Surface and Colloid Science, **2003**, Foz do Iguaçu. Livro de resumos, 2003.
- 7) LOPES, J. G. S.; HORN JR., A.; FILGUEIRAS, C. A. L.; WARDELL, J. L.; VUGMAN, N. V.; SANTOS, P. S.; HOWIE, R. A. *Crystal Structure and Spectroscopy Properties of [VO(SALEN)(H₂O)]Br.1/2CH₃CN Obtained from the Unusual Redox Behavior of VO(SALEN) and SnBr₂*. XI Brazilian/Italian Meeting on Inorganic Chemistry, **2002**, Ouro Preto - Mg. Livro de resumos, 2002. CC-017.
- 8) LOPES, J. G. S.; SANTOS, P. S. *Espectroscopia Raman ressonante de esquaraínas*. 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2001**, Poços de Caldas. Livro de resumos da 24^a SBQ, 2001. FG-009.
- 9) LOPES, J. G. S.; SANTOS, P. S.; OLIVEIRA, L. F. C. *The Raman Spectrum of Squaric Acid in Mordenite: A Charge Transfer Interaction Induced by the Restrict Geometry*. XVIIth International Conference on Raman Spectroscopy, 2000, Beijing. Proceedings of The XVIIth International Conference on Raman Spectroscopy 2000. New York : John Wiley & Sons, **2000**. 814-815.
- 10) LOPES, J. G. S.; OLIVEIRA, L. F. C. *Estudo por Espectroscopias Vibracional e Eletrônica do Bis(diciano)croconato de potássio*. 21^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **1998**, Poços de Caldas. Livro de resumos da 21^a SBQ, 1998. FQ-053.
- 11) OLIVEIRA, L. F. C.; LOPES, J. G. S.; SANTOS, P. S. *The pre-resonance Raman spectrum of the bis(dicyano)croconate ion*. XVIth International Conference on Raman Spectroscopy, 1998, Cape Town. ICORS CAPE TOWN'98 XVIth International Conference on Raman Spectroscopy. New York : John Wiley & Sons, **1998**. 110-111.
- 12) LOPES, J. G. S.; Oliveira, M. B. DE; César, E.T. *Síntese de complexos de Platina com Aminoaçucres Potenciais Antineoplásicos*. 20^a Reunião Anual da Sociedade

Brasileira de Química, **1997**, Poços de Caldas. Livro de Resumo – 20ª SBQ, 1997. QI-154.

13) LOPES, J. G. S.; OLIVEIRA, L. F. C. *Determinação de Parâmetros Físico-Químicos de Íons Oxocarbônicos em Solução aquosa*. 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **1997**, Poços de Caldas. Livro de resumos da 20ª SBQ, 1997. FQ-58.

14) LOPES, J. G. S.; Oliveira, M. B. DE; OLIVEIRA, M. *Estudo Químico e Biológico de Compostos de Platina*. 10ª Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, **1996**, Viçosa. Livro de Resumos, 1996.105-105.