

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS CÂMPUS CENTRAL – SEDE :
ANÁPOLIS - CET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

JUSSARA MIGUEL FALLEIROS

**ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DO
CORANTE *SOLVENT BLUE 22* E DOS EFEITOS DE SUBSTITUIÇÕES NO
SEU ANEL FENILÊNICO**

Anápolis-GO

2021

JUSSARA MIGUEL FALLEIROS

**ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DO
CORANTE *SOLVENT BLUE 22* E DOS EFEITOS DE SUBSTITUIÇÕES NO
SEU ANEL FENILÊNICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

Anápolis-GO

2021

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

MJ96e MIGUEL FALLEIROS, JUSSARA
 ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DO CORANTE SOLVENT BLUE
 22 E DOS EFEITOS DE SUBSTITUIÇÕES NO SEU ANEL
 FENILÊNICO / JUSSARA MIGUEL FALLEIROS; orientador JOSÉ
 DIVINO DOS SANTOS. -- Anápolis, 2021.

111 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação Mestrado
Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus Central -
Sede: Anápolis - CET, Universidade Estadual de Goiás,
2021.

1. CORANTE. 2. ESTUDO TEÓRICO. 3. COMPRIMENTO DE
ONDA. 4. ESTIMATIVA DE COR. 5. ANÁLISE CONFORMACIONAL.
I. DOS SANTOS, JOSÉ DIVINO, orient. II. Título.

**ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DO CORANTE SOLVENTE BLUE 22 E
DOS EFEITOS DE SUBSTITUIÇÕES NO SEU ANEL FENILÊNICO**

JUSSARA MIGUEL FALLEIROS

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

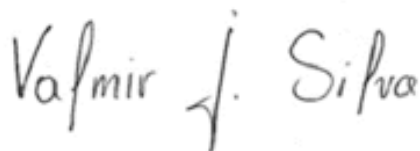
Aprovada em 16/11/2021 por:



José Divino dos Santos (orientador)



Olacir Alves Araújo



Valmir Jacinto da Silva

ANÁPOLIS – GO

Dedico este trabalho ao meu orientador que por diversas vezes me mostrou o quão imenso é o número de variáveis da natureza. A ele minha mais profunda admiração!

AGRADECIMENTOS

Usar o ombro de gigantes para enxergar mais longe adquiriu um significado ainda maior pra mim após fazer parte do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* Mestrado em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás-UEG. Aos professores, coordenadores e aos brilhantes mestrandos, meus mais sinceros agradecimentos.

Agradeço ao meu orientador Professor Doutor José Divino dos Santos por tardes de imenso valor e aprendizado e aulas impressionantes. Os conselhos, alertas, respeito, atenção, consideração e “vamos lá coleguinha” jamais serão esquecidos.

O apoio dos companheiros de estudo do grupo de Química Quântica Avançada 2019/1 e a dedicação do Professor Doutor Clodoaldo Valverde foram significativos, prometo dividir tudo que aprendi assim como vocês fizeram. Obrigado.

Agradeço ao Prof. Me Jeziel Rodrigues dos Santos do GQTAM (Grupo de Química Teórica Aplicada a Materiais), pelas oportunidades de contribuir com a elaboração dos artigos publicados pelo grupo e pela contribuição somada a presença dele no artigo referente a esta dissertação. Orgulho-me de tê-lo como companheiro nesta formação.

Qualidade, direcionamento, respeito e competência são alguns dos adjetivos dos professores desta instituição, agradeço ao imenso aprendizado e a contribuição de cada um. Estarão sempre comigo.

A participação dos professores Doutores Olacir Alves Araujo e Valmir Jacinto da Silva pelas preciosas contribuições realizadas nas bancas de qualificação e defesa.

Obrigado a CAPES pela bolsa que verdadeiramente possibilitou a dedicação a a pesquisa. Que muitos outros possam contar com este apoio.

Finalmente muito obrigado a minha família em especial a minha filha Beatriz e a minha mãe Germana que gostariam de ter um pouco mais da minha presença, mas que se alegram e se orgulham com as minhas conquistas. Podem continuar torcendo e apoiando porque essa não é a última !!!!

“Não há vento favorável para um barco sem destino.”

“A distância que nos separa do nosso objetivo é inversamente proporcional ao esforço para alcançá-lo.”

Autores desconhecidos

RESUMO: Uma substância corante apresenta um ou mais cromóforos que absorvem radiação luminosa na faixa do UV-VIS, a cor visualizada corresponde ao comprimento de onda complementar ao absorvido e pode ser satisfatoriamente estimada pela *Woodward Fieser Rules* quando a estrutura apresenta planaridade e núcleo de absorção com transições do tipo $\pi-\pi^*$. Compostos que apresentam cromóforos com promoção eletrônica do tipo $n-\pi^*$ exigem estudos específicos que permitam estimar a cor e/ou propriedades. O corante *Solvent Blue 22* é um exemplo, além das transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, o grupo azometina permite a rotação do anel da parte fenilênica, possibilitando a ocorrência de confôrmeros com maior ou menor intensidade da cor dentro da matiz azul. Este trabalho estudou computacionalmente diferentes estruturas decorrentes do corante *Solvent Blue 22* com os objetivos de determinar a precisão dos resultados entre o $\lambda_{\text{máx}}$ calculado e o experimental para alguns conjuntos de bases *Pople*, identificar o fator norteador da batocromia para três versões substituídas e propor uma metodologia para estimativa da cor observada. Dentre os resultados foi identificado que a menor variação relativa para o $\lambda_{\text{máx}}$ foi de 0,28%, obtida com o Modelo Polarizável Contínuo (*PCM*) e a *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)*. Nesta situação constatou-se o aumento da polaridade da molécula e a elevação da densidade de cargas sobre a região do cromóforo, quando comparado ao estudo no vácuo e na formação de um cluster com o metanol. A existência de barreiras rotacionais resulta em duas conformações de menor energia em cada versão com absorção e propriedades distintas. Os confôrmeros mais estáveis para estrutura padrão ($X=H$) e para as substituições ($X=Cl$, $X=CH_3$ e $X=OCH_2CH_3$), apresentam batocromia com a perda da planaridade ou seja, com a redução da extensão do sistema π . Os picos de absorção calculados ($\lambda_{\text{máx}}$) de 562, 572, 578 e 576 nm para a estrutura padrão e para as substituições com cloro, metila e etoxi respectivamente, são menores que os experimentais, intensificando as tonalidades azul na escala RGB, quando comparadas as estimadas com os valores experimentais. Em conclusão, a cor do *Solvent Blue 22* pode ser ajustada controlando a torção entre os anéis com grupos substituintes alquila ou arila. Para os substituintes halogenados deve ser realizado um estudo específico já que a substituição com Cl apresentou resultados divergentes dos demais.

PALAVRAS-CHAVE : Azometina, comprimento de onda, fotografia, estimativa de cor, análise conformacional

ABSTRACT: A coloring substance has one or more chromophores that absorb light radiation in the UV-VIS range, the visualized color corresponds to the wavelength complementary to the absorbed one and can be satisfactorily estimated by Woodward Fieser Rules when the structure presents planarity and absorption core with $\pi-\pi^*$ transitions. Compounds that present chromophores with electronic promotion of the $n-\pi^*$ type require specific studies to estimate color and/or properties. The Solvent Blue 22 dye is an example, in addition to the $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ transitions, the azomethine group allows the ring rotation of the phenylene part, allowing the occurrence of conformers with greater or lesser color intensity within the blue hue. . This work computationally studied different structures resulting from the Solvent Blue 22 dye with the objective of determining the accuracy of the results between the calculated and the experimental λ_{\max} for some Pople bases sets, identifying the guiding factor of the bathochromia for three substituted versions and proposing a methodology for estimate of the observed color. Among the results, it was identified that the smallest relative variation for λ_{\max} was 0.28%, obtained with the Continuous Polarizable Model (PCM) and TD-DFT/B3LYP/6-311G(d). In this situation, an increase in the polarity of the molecule and an increase in the charge density on the chromophore region were observed, when compared to the study in vacuum and in the formation of a cluster with methanol. The existence of rotational barriers results in two lower energy conformations in each version with different absorption and properties. The most stable conformers for the standard structure (X=H) and for the substitutions (X=Cl, X=CH₃ and X=OCH₂CH₃), show bathochromy with the loss of planarity, that is, with the reduction of the π system extension. The calculated absorption peaks (λ_{\max}) of 562, 572, 578 and 576 nm for the standard structure and for the substitutions with chlorine, methyl and ethoxy respectively, are smaller than the experimental ones, intensifying the blue tones in the RGB scale, when compared to the estimated with the experimental values. In conclusion, the color of Solvent Blue 22 can be adjusted by controlling the twist between rings with alkyl or aryl substituent groups. For the halogenated substituents, a specific study should be carried out since the substitution with Cl presented divergent results from the others.

KEYWORDS: Azomethine, wavelength, photography, color estimation, conformational analysis

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B3LYP	Funcional híbrido, <i>Becke Three Parameter Hybrid Functionals, Lee-Yang-Parr</i>
CLOA	Combinação linear de orbitais atômicos
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
GABEDIT	<i>Software</i> de visualização em química computacional
GAUSSIAN	<i>Gaussian Electronic Structure Program</i> , <i>software</i> da química computacional
GMOLDEN	<i>Software</i> de visualização em química computacional
GNUPLOT	Utilitário gráfico portátil orientado por linha de comando para <i>Linux</i>
GTO	Gaussiana
HF	Método de <i>Hartree-Fock</i>
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado
INDO/S	<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy</i> : Método semiempírico com parâmetros para produzir energias do estado
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado
MOPAC	<i>Molecular Orbital Package</i> , programa semi-empírico da química computacional
OA	Orbital atômico
OM	Orbital Molecular
pH	Potencial hidrogeniônico
PM7	<i>Parametric Method 7</i> : Método paramétrico do <i>MOPAC</i> (<i>software</i> semi- empírico)
BASE POPLE	Conjuntos de base de valência dividida da série de John Anthony Pople
QC	Química computacional
SE	Semi-empírico
STO	<i>Slater</i>
TD-DFT	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo
UEG	Universidade Estadual de Goiás
UV-VIS	Ultra violeta visível
VB	Abordagem da ligação de valência
WFR	<i>Woodward-Fieser Rule</i> – Regra de Woodward Fieser

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Energia
F_{ka}	Força do oscilador harmônico
h	Constante de Planck
ν	Frequência da radiação
ϵ	Coefficiente de extinção ou intensidade da absorção
λ	Comprimento de onda
π	Pi, segunda ligação em uma dupla
π^*	Pi anti-ligante
σ	Sigma - ligação simples
σ^*	Sigma anti-ligante
n	Orbital não ligante
φ_d	Potencial eletrostático (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1:	Representação da estrutura do <i>Solvent Blue 22</i> ($X=H$), ($C_{20}H_{20}N_2O$), CAS 2363-99-7), X posição de substituição dos grupos Cl, CH ₃ e OCH ₂ CH ₃21
Figura 2.1:	Distribuição da disponibilidade de substâncias colorantes em 2016...25
Figura 2.2:	Esquemática da estrutura geral da azometina R1, R2, R ₃ grupo aril ou alquil.....28
Figura 2.3:	Esquema da reação de acoplamento da N,N-Dietil- <i>p</i> -fenilenodiamina e α -Naftol para formação do corante <i>Solvent Blue 22</i> no processo de revelação fotográfica29
Figura 2.4:	Esquemática de saltos crômicos possíveis para as substituições na estrutura do corante <i>Solvent Blue 22</i>30
Figura 2.5:	Representação das transições decorrentes da absorção de energia. ...32
Figura 2.6:	Esquemática transição eletrônica ($E=h\nu$)34
Figura 2.7:	Combinação de Gaussianas para aproximação a Slater39
Figura 4.1:	Fluxograma simplificado das etapas do estudo42
Figura 4.2:	Reação entre comprimento de onda absorvido e observado (nm).....44
Figura 5.1:	Representação gráfica dos $\lambda_{m\acute{a}x}$ para o corante <i>Solvent Blue 22</i> calculados com <i>TD-DFT/B3LYP</i> com os doze conjuntos de bases <i>Pople</i>48
Figura 5.2:	Representação da estrutura de menor energia do <i>Solvent Blue 22</i> resultante do cálculo com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>52
Figura 5.3:	Representação do ângulo diedral 3 da estrutura do <i>Solvent Blue 22</i> resultante do calculado com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>54
Figura 5.4:	Representação da interação entre as estruturas de metanol e do <i>Solvent Blue 22</i> obtidas <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>55
Figura 5.5:	Mapa de potencial eletrostático do <i>Solvent Blue 22</i> obtido com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>58

Figura 5.6:	Representação dos orbitais 78 a 81 do Solvent Blue 22 , calculados com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d).....	60
Figura 5.7:	Relação entre o comprimento de onda absorvido e o observado	64
Figura 5.8:	Cores na escala RGB estimadas para o Solvent Blue 22	65
Figura 5.9:	Representação da barreiras de energia para as substituições calculadas com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d).....	69
Figura 5.10:	Espectro UV-VIS na opção de $\lambda_{\text{máx}}$ de menor divergência dos experimentais, obtidos com TD-DFT/B3LYP.....	71
Figura 5.11:	Representação da conformação de menor energia para as substituições obtidos com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d).....	72
Figura 5.12:	Representação da superfície de potencial eletrostático para o Solvent Blue 22 e substituições calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)	77
Figura 7.1:	Espectro UV-VIS , estrutura X=CH ₃ , ponto de mínimo global, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),	95
Figura 7.2:	Espectro UV-VIS , estrutura X=CH ₃ , ponto de mínimo local, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),	95
Figura 7.3:	Espectro UV-VIS , estrutura X=OCH ₂ CH ₃ , ponto de mínimo global, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),	96
Figura 7.4:	Espectro UV-VIS , estrutura X=OCH ₂ CH ₃ , ponto de mínimo local, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),.....	96
Figura 7.5:	Espectro UV-VIS , estrutura X=Cl, ponto de mínimo global, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),	97
Figura 7.6:	Espectro UV-VIS , estrutura X=Cl, ponto de mínimo local, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),	97
Figura 7.7:	Espectro UV-VIS , estrutura X=H, ponto de mínimo global, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)	98
Figura 7.8:	Espectro UV-VIS , estrutura X=CH ₃ , ponto de mínimo local, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)	98

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1:	Comprimento de onda absorvido e respectivas cores absorvidas e observadas.....	26
Quadro 2.2:	Grupos cromóforos mais comuns, esquematização e denominação	27
Quadro 2.3:	$\lambda_{\text{máx}}$ de absorção experimental para o Solvent Blue 22	31
Quadro 2.4:	Número de registro no CAS e denominação das estruturas	31
Quadro 2.5:	Pico de absorção de alguns solventes utilizados na determinação experimental do espectro de absorção.....	35
Quadro 4.1:	Digitos de identificação inserido na descrição dos arquivos gerados.....	43
Quadro 7.1:	Conformações no ponto mínimo global e local das estruturas, obtidas com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d).....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1:	Publicações do portal de periódicos CAPES	23
Tabela 5.1:	$\lambda_{\text{máx}}$ para a estrutura do corante <i>Solvent Blue 22</i> (X=H), calculados com <i>TD-DFT/B3LYP</i>	46
Tabela 5.2:	Contribuição dos orbitais atômicos dos elementos N12,C13,C10 e H30 na formação do orbital de fronteira HOMO(81) da estrutura de <i>Solvent Blue 22</i> obtidos com <i>TD-DFT/B3LYP</i> e utilizando o <i>PCM</i> com metanol como solvente.....	47
Tabela 5.3:	Variações relativas percentuais entre os $\lambda_{\text{máx}}$ experimentais e teóricos calculados com <i>TD-DFT/B3LYP</i> com as estruturas de partida.....	48
Tabela 5.4:	Energia absorvida para transição aos estados excitados do <i>Solvent Blue 22</i> calculados com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>	50
Tabela 5.5:	Representação de orbitais de fronteira do estado excitado de menor energia e energia absorvida pela estrutura do <i>Solvent Blue 22</i> , calculados com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>	51
Tabela 5.6:	Dimensões principais entre átomos da estrutura de menor energia do <i>Solvent Blue 22</i> resultante do calculado com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i> . .	53
Tabela 5.7:	Representação dos orbitais de fronteira e valores das energias calculadas para o <i>Solvent Blue 22</i> com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>	56
Tabela 5.8:	$\lambda_{\text{máx}}$, diferença da energia em módulo e comprimento de diferença entre HOMO-LUMO para o <i>Solvent Blue 22</i> com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>	57
Tabela 5.9:	Cargas Mulliken dos átomos da estrutura de <i>Solvent Blue 22</i> calculada com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>	59
Tabela 5.10:	Representação e valores do momento de dipolo Debye da estrutura de <i>Solvent Blue 22</i> obtidos com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>	61
Tabela 5.11:	Estimativa do pico de absorção do <i>Solvent Blue 22</i> utilizando <i>Woodward-Fieser Rule (WFR)</i> e dados experimentais.	63
Tabela 5.12:	Representação das estruturas substituídas, número do CAS, fórmula molecular e nome químico.....	68
Tabela 5.13:	Energia das conformações nos pontos de mínimo e respectivos $\lambda_{\text{máx}}$ para as estruturas substituídas, calculados com <i>TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)</i>	70

Tabela 5.14:	Estados excitados para as estruturas substituídas calculados com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d).....	70
Tabela 5.15:	Dimensões nas conformações substituídas do Solvent Blue 22, obtidas com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)	73
Tabela 5.16:	Energias dos estados fundamentais e excitados para o Solvent Blue 22 e suas substituições, calculadas para as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d).....	75
Tabela 5.17:	Ângulos e λ_{\max} das conformações de menor energia do Solvent Blue e suas substituições, calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d).....	76
Tabela 5.18:	Cargas <i>Mulliken</i> do grupo cromóforo obtidas com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d), moléculas no vácuo.	78
Tabela 5.19:	Representação do momento de dipolo para as estruturas substituídas calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d) ...	79
Tabela 5.20:	Representação e energia dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas substituídas calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)	80
Tabela 5.21:	Estimativa de cores RGB para as estruturas substituídas calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d).....	82
Tabela 7.1:	Cargas Mulliken Calculadas com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d) . Estrutura de Solvent Blue X=H, conformação em mínimo local	93
Tabela 7.2:	Cargas Mulliken das substituições calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d), estruturas na conformação de mínimo global.....	94

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. REFERENCIAL TEÓRICO	24
2.1 <i>Corantes e pigmentos</i>	24
2.2 <i>Cromóforos, auxocromos e cromógenos</i>	25
2.3 <i>Grupos Cromóforos e suas denominações.....</i>	27
2.4 <i>Base de Schiff</i>	28
2.5 <i>Corante Solvent Blue 22.....</i>	29
2.6 <i>Propriedades espectrofotométricas de moléculas orgânicas</i>	32
2.7 <i>O efeito da conjugação do sistema π</i>	33
2.8 <i>O efeito do solvente no espectro de absorção.....</i>	35
2.9 <i>Modelo contínuo do solvente (PCM).....</i>	36
2.10 <i>A Cor na escala RGB (Red, Green, Blue).....</i>	36
2.11 <i>Química teórica e Química computacional.....</i>	37
2.12 <i>Conjunto de Bases</i>	38
3. OBJETIVOS	40
3.1 <i>Objetivo geral</i>	40
3.2 <i>Objetivos específicos</i>	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 <i>Esquematização do procedimento computacional.....</i>	41
4.2 <i>Conjuntos de bases utilizados</i>	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 <i>Estudo computacional do Solvent Blue 22.....</i>	45
5.1.1 <i>Definição do conjunto de bases</i>	45
5.1.2 <i>Absorção de radiação</i>	49
5.1.3 <i>Estrutura de menor energia</i>	51
5.1.4 <i>Orbitais de fronteira HOMO-LUMO</i>	55
5.1.5 <i>Superfície de potencial eletrostático</i>	57
5.1.6 <i>Momento de dipolo Debye</i>	61
5.1.7 <i>Estimativa da absorção de radiação com Woodward-Fieser rule</i>	62
5.1.8 <i>Estimativa da cor na escala RGB</i>	63
5.1.9 <i>Resumo do estudo do Solvent Blue 22</i>	66
5.2 <i>Estudo computacional das estruturas substituídas</i>	67
5.2.1 <i>Estudo de barreira rotacional para as estruturas substituídas</i>	67

5.2.2	Absorção das radiações	70
5.2.3	Confôrmeros de maior estabilidade	72
5.2.4	Efeitos das substituições.....	74
5.2.5	Superfície de Potencial Eletrostático das substituições.....	76
5.2.6	Polaridade das estruturas substituídas	79
5.2.7	Orbitais HOMO e LUMO das substituições	80
5.2.8	Estimativa das cores RGB para as estruturas substituídas	81
6.	CONCLUSÃO	83
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
	<i>ANEXO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA-COMPUTACIONAL</i>	<i>88</i>
	<i>A equação de Schrodinger</i>	<i>88</i>
	<i>Os métodos semi-empíricos.....</i>	<i>89</i>
	<i>Os métodos ab initio.....</i>	<i>90</i>
	<i>O método Hartree-Fock.....</i>	<i>90</i>
	<i>A Teoria do Funcional de Densidade - DFT</i>	<i>91</i>
	<i>APÊNCIDE A : RESULTADOS COMPLEMENTARES</i>	<i>92</i>
	<i>APÊNCIDE B: PRINCIPAL ALGORITMO DESENVOLVIDO</i>	<i>99</i>
	<i>Algoritmo para elaboração dos inputs</i>	<i>99</i>
	<i>APÊNCIDE C: INPUTS DA ÚLTIMA ETAPA.....</i>	<i>101</i>
	<i>UV-VIS estrutura padrão de partida X=H, ponto de mínimo local.</i>	<i>101</i>
	<i>UV-VIS estrutura padrão X=H refinada, ponto de mínimo global.</i>	<i>102</i>
	<i>UV-VIS estrutura padrão de partida X=Cl, ponto de mínimo local.</i>	<i>103</i>
	<i>UV-VIS estrutura padrão X=Cl refinada, ponto de mínimo global.</i>	<i>104</i>
	<i>UV-VIS estrutura padrão de partida X=CH₃, ponto de mínimo local.</i>	<i>105</i>
	<i>UV-VIS estrutura padrão X=CH₃ refinada, ponto de mínimo global</i>	<i>106</i>
	<i>UV-VIS estrutura padrão de partida X=OCH₂CH₃, ponto de mínimo local. .</i>	<i>107</i>
	<i>UV-VIS estrutura padrão X=OCH₂CH₃ refinada, ponto de mínimo global ...</i>	<i>109</i>
	<i>APÊNCIDE D: TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO</i>	<i>110</i>

1. INTRODUÇÃO

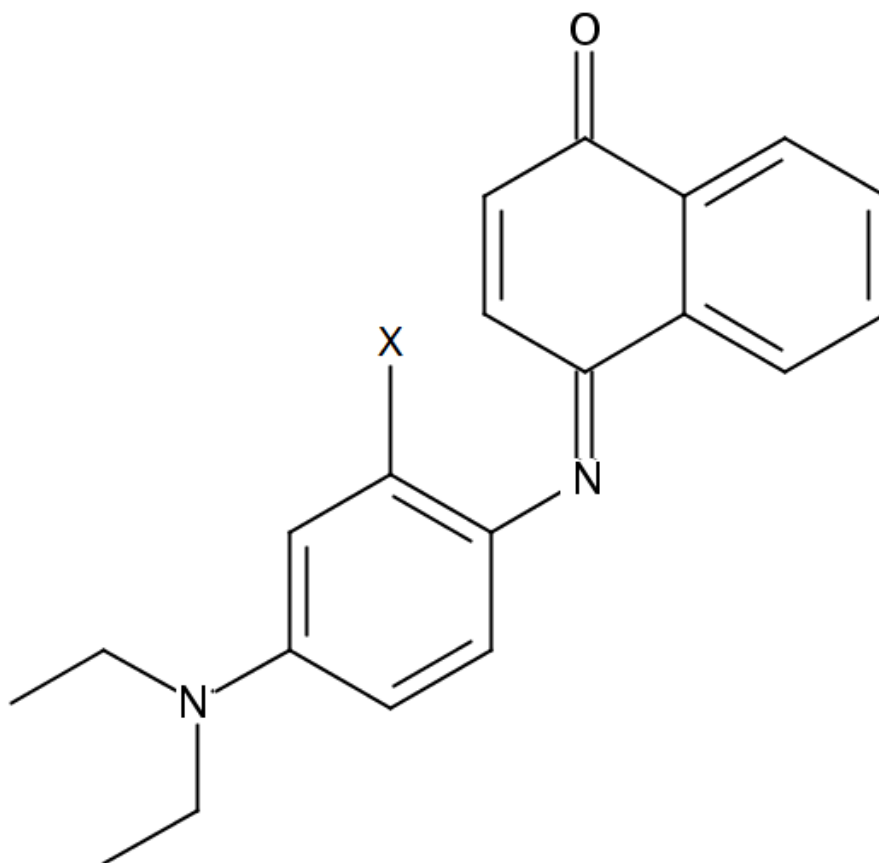
A cor é uma propriedade da matéria que desafiou a ciência desde que o olho humano evoluiu para percebê-la (ORNA, 2013), porém o entendimento químico da cor é mais recente, inicialmente contou com a contribuição da teoria do compartilhamento de elétrons que levou ao conceito de ligação covalente, particularmente apropriada para lidar com as ligações carbono-carbono encontradas em quase todos os compostos orgânicos (BALDWINSON; SHORE, 1990), posteriormente os cálculos da mecânica quântica de *Linus Pauling* baseados na ideia de ressonância, levaram a uma linha de raciocínio que veio a ser conhecida como a abordagem de ligação de valência (VB), enquanto que a teoria baseada na combinação linear de orbitais atômicos (CLOA), levou a entender a absorção da radiação pela transição de elétrons entre orbitais moleculares (GUPTA, 2016).

Atualmente define-se como colorantes as substâncias capazes de absorver energia no comprimento de onda visível do espectro eletromagnético e, conforme proposto por *Otto Nikolaus Witt* em 1876, uma molécula colorida contém um grupo insaturado chamado cromóforo e outros grupos, chamados cromógenos e auxocromos (SINGH; BHARATI, 2014).

Dentro da categoria dos colorantes, os compostos orgânicos com núcleos de absorção de radiação que apresentam transições no UV-VIS são denominados corantes. Uma substância corante apresenta um ou mais grupos que absorvem radiação luminosa na faixa do UV-VIS, a cor visualizada corresponde ao comprimento de onda complementar ao absorvido e pode ser satisfatoriamente estimada pela Woodward Fieser Roules quando a estrutura apresenta planaridade e transições do tipo $\pi\text{-}\pi^*$.

Compostos que apresentam cromóforos com promoção eletrônica do tipo $n\text{-}\pi^*$ exigem estudos específicos que permitam estimar a cor e/ou propriedades. O corante *Solvent Blue 22* é um exemplo (Figura 1.1), além das transições $n\text{-}\pi^*$ e $\pi\text{-}\pi^*$, o grupo azometina permite a rotação do anel da parte fenilênica, possibilitando a ocorrência de confôrmeros com maior ou menor intensidade da cor dentro da matiz azul.

Figura 1.1: Representação da estrutura do *Solvent Blue 22* ($X=H$), ($C_{20}H_{20}N_2O$), CAS 2363-99-7), X posição de substituição dos grupos Cl, CH_3 e OCH_2CH_3



Fonte : adaptado (FREEMAN, HAROLD S.; PETERS, 2000) p.65

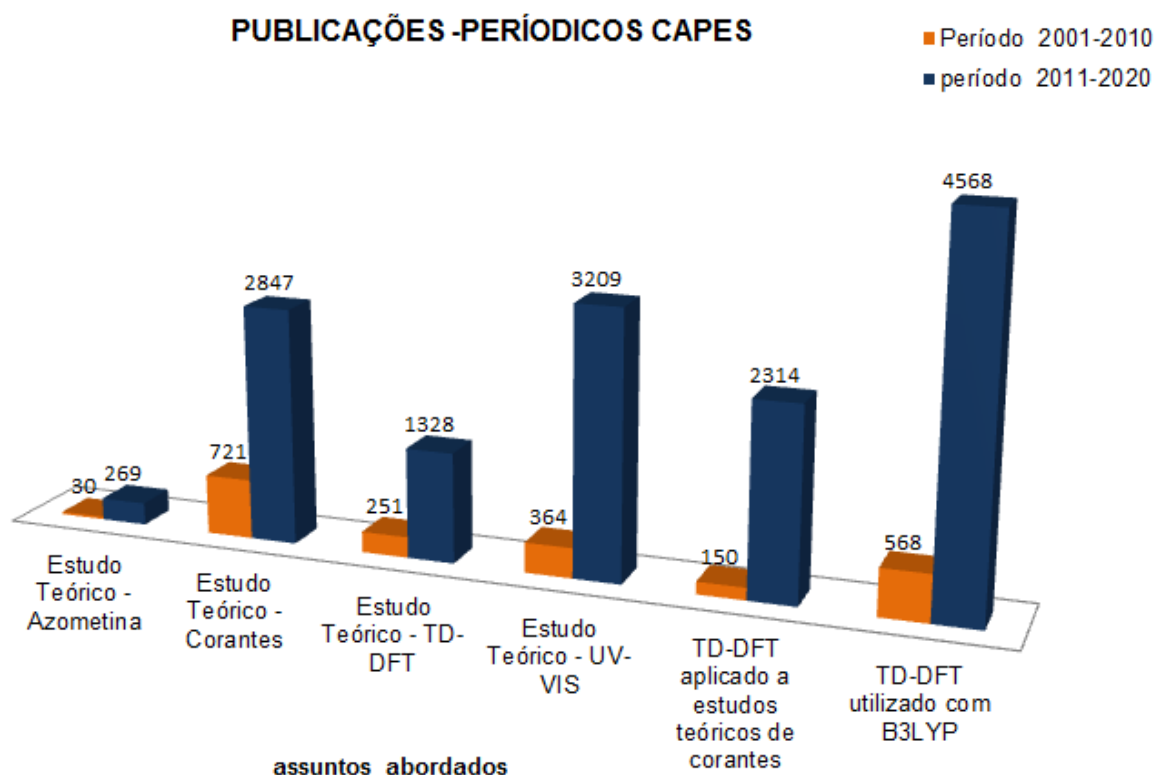
Quimicamente, o Solvent Blue 22 possui uma estrutura formada por ligações covalentes, fato que favorece o estudo utilizando métodos computacionais decorrentes do desdobramento da equação de *Schorendiger*, permitindo estimar teoricamente, entre outras propriedades, a cor, a geometria espacial, os espectros de absorção, a polaridade e a reatividade. (EL-SHAFEI; HINKS; FREEMAN, 2011).

A azometina ($>C=N-$) presente na molécula compõe uma vasta série de ciano corantes denominados quinoanis e está presente em uma série de compostos denominados Bases de *Schiff* com significativa aplicação como antifúngico (ESTEVES-SOUZA, 2004). Os quinoanis frequentemente apresentam comportamento batocrômico com menor extensão do sistema π , fato que impulsiona a realização de diversos estudos no sentido de elucidar o perfil norteador da cromia desta categoria.

A presença de orbitais não ligantes desempenha um papel fundamental conforme relatado nos trabalhos de ADACHI;MURATA,1998 e nos dois estudos de ADACHI;MURATA;NAKAMURA,1993a,1993b.

Por outro lado, nas duas primeiras décadas deste século houve um crescimento significativo nas publicações ligadas aos estudos computacionais de corantes. A Figura 1.2 foi elaborada utilizando como fonte o portal CAPES (www.periodicos.capes.gov.br). A busca listou artigos publicados nas décadas de 2001-2010 e 2011-2020 acessando o conteúdo assinado pela Universidade Estadual de Goiás-UEG, na opção “busca avançada” utilizando as palavras chaves : “*Theoretical Study AND DYE*”, “*Theoretical Study AND UV-VIS*”, “*TD-DFT AND B3LYP*”, “*Theoretical Study AND TD-DFT*”, “*Theoretical Study AND Azomethine*” e “*TD-DFT AND DYE*”.

Figura 1.2: Publicações no portal de periódico CAPES relacionada a estudos teóricos de corantes.



Fonte : Portal de Periódicos CAPES, busca avançada, conteúdo assinado pela UEG , acesso em 18/12/2020.

A tabela 1.1 contém os dados utilizados na construção do gráfico , e evidencia o percentual de crescimento de publicações entre as duas décadas. A palavra-chave *TD-*

DFT AND DYE obteve um aumento 1443%, indicando que o método *Time-dependent density-functional theory (TD-DFT)*¹ foi expressivamente utilizado.

Dentre as pesquisas mais recentes (2020-2021) utilizando o *DFT*² e/ou *TD-DFT* associados ao funcional *B3LYP*³ destacam-se estudos de azocorantes, cumarinas, clorofila, corantes para resinas acrílicas, para celulose além de diversos estudos teóricos de corantes destinados a aplicação em células solares (AL-TEMIMEI; OMRAN ALKHAYATT, 2020; ARI; ÖZPOZAN, 2020; ARUNKUMAR et al., 2020; DEREVYANKO; ISHCHENKO; KULINICH, 2020; DIVYA; SURESH, 2020; ELROBY; JEDIDI, 2020; MAAHURY; MALE; MARTOPRAWIRO, 2020; RĂDULESCU-GRAD; VISA; MILEA, 2020; SIDDIQUA; IRFAN; ALI, 2020)

Tabela 1.1: Publicações do portal de periódicos CAPES

Assunto abordado	Palavras chaves	Período		
		2001 2010	2011 2020	%*
Estudo Teórico - Corantes	Theoretical Study AND DYE	721	2847	295
Estudo Teórico - TD-DFT	Theoretical Study AND UV-VIS	251	1328	429
TD-DFT utilizado com B3LYP	TD-DFT AND B3LYP	568	4568	704
Estudo Teórico - UV-VIS	Theoretical Study AND TD-DFT	364	3209	782
Estudo Teórico - Azometina	Theoretical Study AND Azomethine	30	269	797
TD-DFT aplicada a estudos teóricos de corantes	TD-DFT AND DYE	150	2314	1443

*% : percentual relativo de crescimento das publicações entre a primeira e a segunda década consultadas.
Fonte : www.periodicos.capes.gov.br acesso em 13/02/2021.

Este trabalho estudou computacionalmente diferentes estruturas decorrentes do corante *Solvent Blue 22* com os objetivos de determinar a precisão dos resultados entre o $\lambda_{\text{máx}}$ calculado e o experimental para alguns conjuntos de bases Pople, identificar o fator norteador da batocromia para três versões substituídas e propor uma metodologia para estimativa da cor observada

¹ Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)

² Density Functional Theory (Teoria do Funcional de Densidade)

³ Becke-3 Parameter-Lee-Yang-Parr (Funcional híbrido Becke 3 parâmetros-Lee-Yang-Parr)

2. REFERENCIAL TEÓRICO

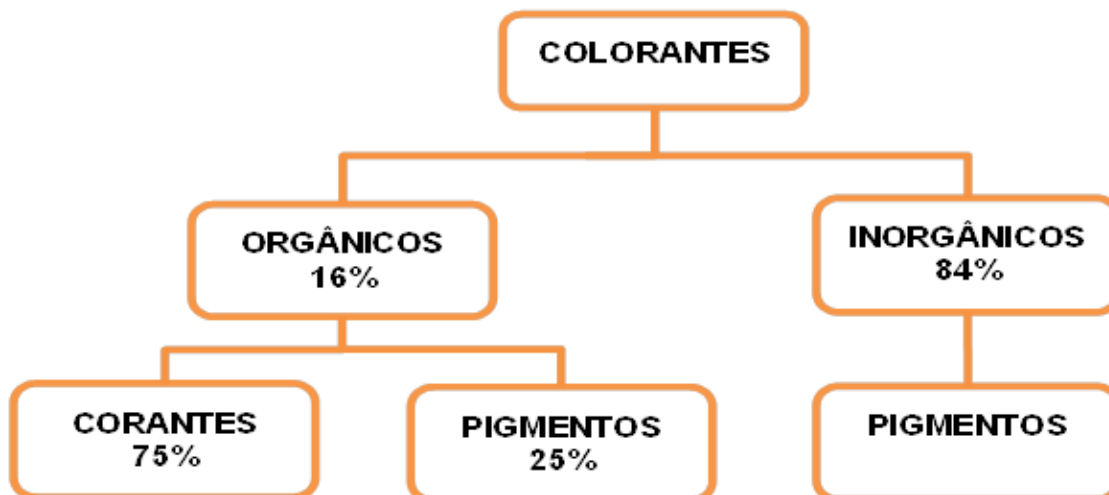
2.1 Corantes e pigmentos

As substâncias que conferem cor aos substratos possuem como propriedade a absorção e emissão da radiação luminosa na faixa do UV-VIS, estes compostos são denominados colorantes e são subdivididos em corantes e pigmentos (BALDWINSON; SHORE, 1990). A diferença principal reside no fato dos corantes serem solúveis na grande maioria dos substratos onde são adicionados, apresentando versões polares e apolares, enquanto os pigmentos são dispersos como cristais, permanecendo na forma de partículas nos veículos de dispersão onde são adicionados e raramente apresentam solubilidade. Nesta segunda categoria a tecnologia de reduzir cada vez mais o tamanho das partículas, como no caso dos nanopigmentos, tem sido uma opção para melhoria do desempenho, enquanto que dominar a regra que determina a cor, permite o desenvolvimento e melhoria dos corantes (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016).

Pigmentos são principalmente sais e óxidos inorgânicos, como os de ferro e cromo. Tendem a ser altamente duráveis, estáveis ao calor, resistentes a solventes polares ou apolares, resistentes à luz e com migração rápida, porém apresentam maior dificuldade de processamento industrial pela necessidade prévia de redução do tamanho dos cristais, além de exigir o uso simultâneo de compostos coadjuvantes para estabilização da dispersão. O pouco brilho apresentado pelos substratos tonalizados com pigmentos é um fator que reduz sua aplicabilidade, além da baixa resistência da cor (FREEMAN, HAROLD S.; PETERS, 2000). Os corantes, em sua grande maioria, possuem origens naturais ou são sintetizados a partir de compostos orgânicos, tendem a ter excelente brilho e força de cor, são normalmente fáceis de processar industrialmente pela solubilidade a grande maioria dos veículos normalmente utilizados, mas têm pouca durabilidade, estabilidade ao calor e alta migração (SINGH; BHARATI, 2014).

A esquematização da divisão das substâncias colorantes foi ilustrada na Figura 2.1 os percentuais foram estabelecidos em 2016, segundo o levantamento da revista *Dyes and Pigments* (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016)

Figura 2.1: Distribuição da disponibilidade de substâncias colorantes em 2016.



Fonte : Adaptado de (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016)

O núcleo de absorção da radiação luminosa em um corante é definido como cromóforo, este grupo contém átomos ligados ao carbono com ligações duplas ou triplas, constituindo o sistema π , a presença de um ou mais grupos cromóforos associados a fortalecedores de cor (auxocromos) definirá o comprimento de onda que será absorvido (HERBST; HUNGER, 2005).

2.2 Cromóforos, auxocromos e cromógenos

O progresso na mecânica quântica durante meados da década de 1920 contribuiu para o desenvolvimento das abordagens qualitativas para associar cor à constituição química (JOHNSTON, 2001). Em resumo, considera-se que as moléculas de corantes orgânicos contém três componentes principais: cromógeno, cromóforo e auxocromo.

O grupo cromóforo é o núcleo de absorção da radiação luminosa, uma estrutura que contém este grupo, porém não absorve e/ou emite na região visível do espectro, é denominada de cromógeno, os grupos doadores ou removedores de cargas ligados ao cromógeno são denominados auxocromos e contribuem para alterar o comprimento de onda absorvido pela substância.

Os núcleos dos elementos do grupo cromóforo impactam na absorção, embora o $\lambda_{\text{máx}}$ resulte de uma excitação de elétrons do estado fundamental para o estado excitado, a força entre prótons e elétrons definirá a energia, portanto o comprimento de onda absorvido é propriedade de um grupo e não dos elétrons individualmente (DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, GEORGE S. KRIZ, 2010).

Uma substância corante pode possuir um ou mais grupos cromóforos que formarão uma banda de absorção e ainda mais de um auxocromo que atuará como reforçador ou atenuador da cor. Alguns exemplos são os ácidos carboxílicos, o ácido sulfônico, o grupo amino, os halogênios e os grupos hidroxila (IARC 2010).

A extensão do sistema π dos cromóforos é outra contribuição significativa no comprimento de onda absorvido, a maior presença de alternância entre ligações σ e π em uma estrutura resultará em um desvio batocrômico, ou seja, a absorção de comprimentos de onda maiores (BALDWINSON; SHORE, 1990).

Um corante possui seu grupo cromóforo necessariamente fazendo parte de um sistema conjugado onde os auxocromos participam doando ou removendo densidade eletrônica. A cor observada será aquela complementar ao comprimento de onda absorvido, visualizado no quadro 2.1 (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016).

Auxocromos doadores de elétrons, como exemplo o NH_2 colocados em conjugação com o sistema π fornecem um efeito batocrômico, o aumento do número de grupos de atração de elétrons conjugados com um doador de elétrons tem um efeito batocrômico e os efeitos doadores de elétrons de um grupo amino são aumentados pela adição de grupos alquil ao átomo de nitrogênio (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016).

Quadro 2.1: Comprimento de onda absorvido e respectivas cores absorvidas e observadas

Comprimento de onda absorvido (nm)	Cor absorvida	Cor observada
400–435	Violeta	Amarela esverdeada
435–480	Azul	Amarela
480–490	Verde azulada	Laranja
490–500	Azul esverdeada	Vermelha
500–560	Verde	Púrpura
560–580	Amarela esverdeada	Violeta
580–595	Amarela	Azul
595–605	Laranja	Verde azulada
605–700	Vermelha	Azul esverdeada

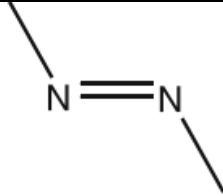
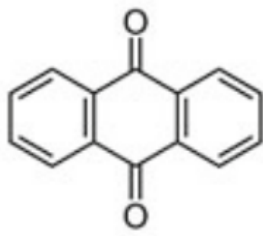
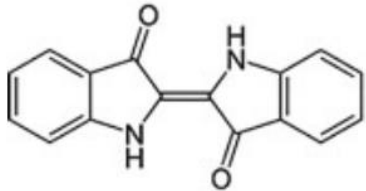
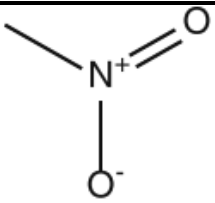
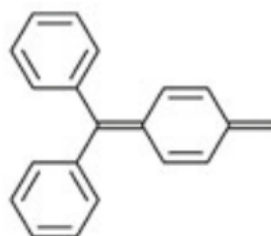
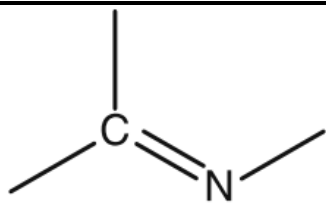
Adaptado de (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016)

2.3 Grupos Cromóforos e suas denominações

A característica marcante do grupo etileno ($-C = C-$), grupo imino ($C = N$), grupo nitro ($-NO_2$), grupo nitroso ($-N = O$), grupo azo ($-N = N-$), grupo azoxi ($N = NO$), grupo azometina, ($>C=N-$), grupo dissulfeto ($-S = S-$), grupo naftoquinona e antraquinona, grupo índigo, e grupo triarilmetano, é a presença de elétrons ressoando em uma determinada frequência, que capturam ou irradiam luz continuamente. A ligação com anéis quinona, benzeno, naftaleno ou antraceno alteram a captação desta radiação pelo efeito da extensão da conjugação do sistema π (JOHNSTON, 2001).

O quadro 2.2 contém a representação de estruturas com absorção de luz de significativa intensidade ou coeficiente de extinção (ϵ), isoladamente absorvem próximo a 200 nm (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016; ISENMANN, 2013).

Quadro 2.2: Grupos cromóforos mais comuns, esquematização e denominação

 <p>AZO</p>	 <p>ANTRAQUINONA</p>	 <p>ÍNDIGO</p>
 <p>NITRO</p>	 <p>TRIARILMETANO</p>	 <p>AZOMETINA</p>

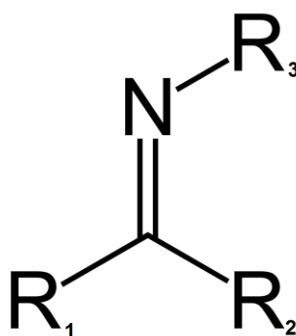
Fonte : Adaptado de (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016)

2.4 Base de Schiff

As bases de Schiff constituem uma importante classe de compostos orgânicos primeiramente relatados por Hugo Schiff⁴, em 1864. A característica estrutural comum é a presença do grupo azometina com fórmula geral $R_1R_2C=N-R_3$, em que R_3 é um grupo alquil, aril ou ainda grupos heterocíclicos (Figura 2.2). São conhecidas como iminas ou azometinas, análogos nitrogenados de um aldeído ou cetona em que o grupo carbonila é substituído por um grupo imina.

Devido as suas inúmeras propriedades, as bases de Schiff têm sido amplamente exploradas nas mais variadas aplicações, são utilizadas como corantes, catalisadores, intermediários em síntese orgânica e como estabilizadores de polímeros. Apresentam ainda um importante papel na química de coordenação, pois formam complexos estáveis com vários metais de transição, como exemplo, têm-se a aplicação dessas substâncias na área de bioinorgânica, em que possibilitam a construção de modelos sintéticos de metaloproteínas e metaloenzimas, demonstram uma ampla gama de atividades biológicas, incluindo propriedades antifúngica, antibacteriana, antimalárica, antiproliferativa, anti-inflamatória, antiviral e antipirética (BERHANU et al., 2019). O grupamento imina existente nos compostos tem revelado ser fundamental para suas atividades biológicas (HUSSAIN et al., 2014). Seu núcleo de absorção de radiação luminosa possui uma dupla ligação entre o carbono e o nitrogênio ($C=N$), esquematizada na Figura 2.2, além destas ligações a estrutura conta com um orbital não ligante preenchido por dois elétrons decorrentes do átomo de nitrogênio (BERHANU et al., 2019; DA SILVA et al., 2011).

Figura 2.2: Esquematização da estrutura geral da azometina R_1 , R_2 , R_3 grupo aril ou alquil



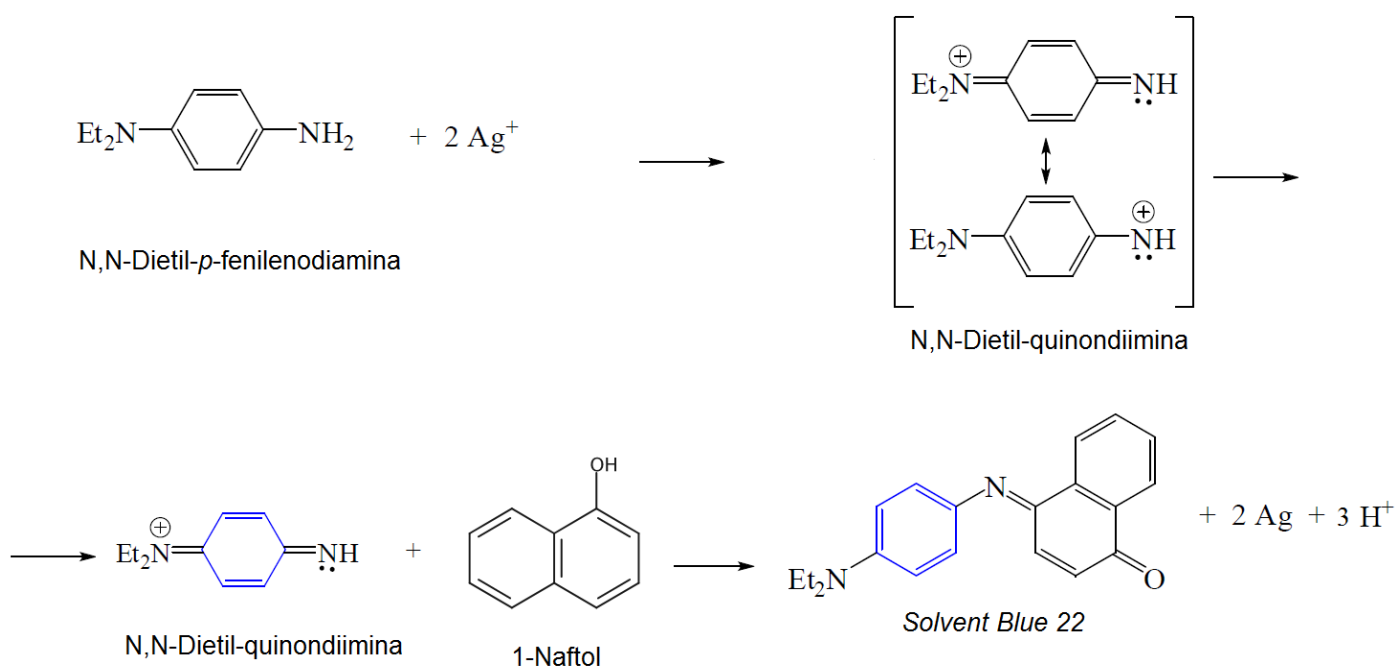
⁴ Hugo Schiff : Químico alemão (26 abril de 1934 a 8 de setembro de 1951)

2.5 Corante *Solvent Blue 22*

O *Solvent Blue 22* é um corante de matiz azul classificado como uma naftoquinonaimina. Sua nomenclatura segundo a IUPAC é 4-[4-(diethylamino)phenyl]iminonaphthalen-1-one⁵, com fórmula estrutural C₂₀H₂₀N₂O e CAS number⁶ 2363-99-7, é insolúvel em água, solúvel em álcool, éster e solventes de hidrocarbonetos.

O centro de absorção de radiação luminosa do composto é um grupamento azometina com o sistema π conjugado entre os anéis. É resultante do acoplamento do α -naftol que é sua região naftoquinona e a da N,N-Dietil-*p*-fenilenodiamina que é a parte fenilênica da estrutura (ISENMANN, 2013). Uma das formas de obtenção é a reação de acoplamento na presença de íons de prata, esquematizado na Figura 2.3, processo da revelação de filmes fotográficos de patente original da *Kodak* (FREEMAN, HAROLD S.; PETERS, 2000).

Figura 2.3: Esquema da reação de acoplamento da N,N-Dietil-*p*-fenilenodiamina e α -Naftol para formação do corante *Solvent Blue 22* no processo de revelação fotográfica



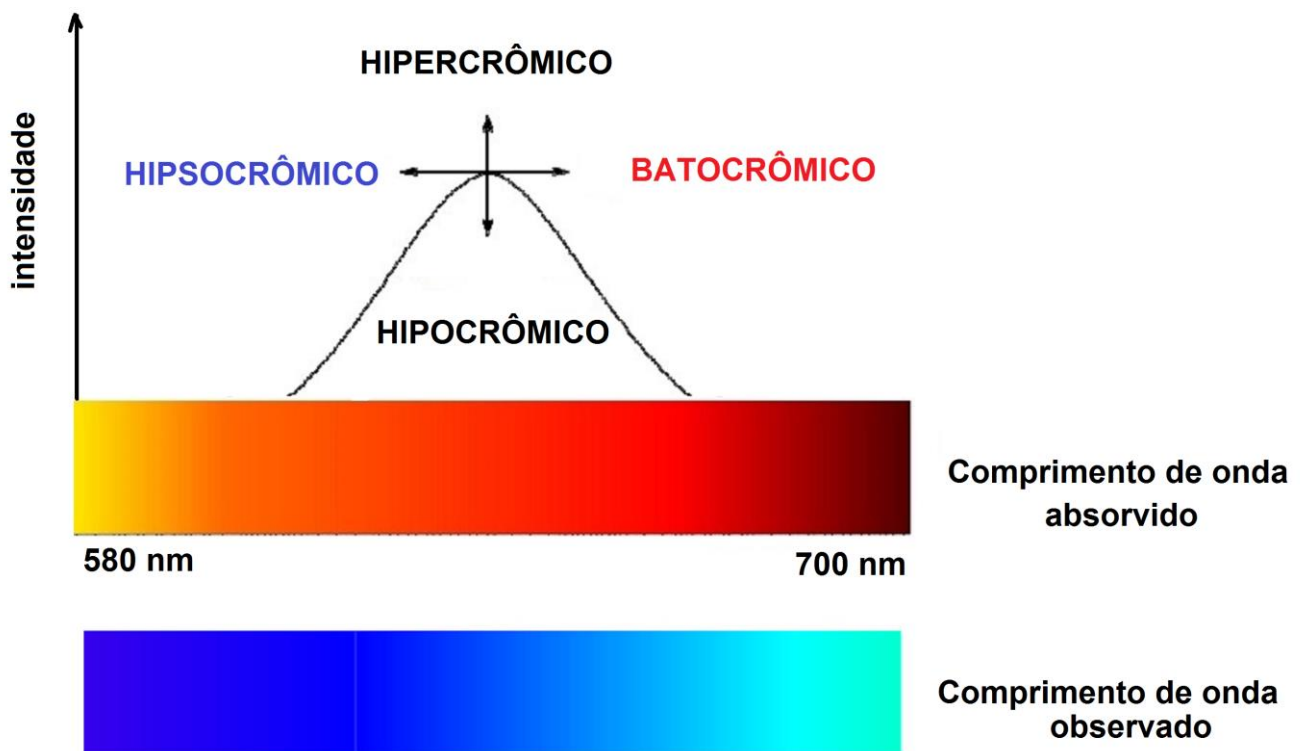
Fonte : Adaptado de Corantes A Isenmann, 2013 p.195

⁵ 4- [4- (diethylamino) fenil] iminonafalen-1-ona

⁶ Número do registro da substância no *Chemical Abstracts Service (CAS)*

De acordo com a natureza dos substituintes adicionados tanto na região fenilênica quanto na naftoquinona, a cor observada pode variar do azul intenso ao azul esverdeado com deslocamentos do $\lambda_{\text{máx}}$ entre 580 e 700 nm. A Figura 2.4 esquematiza os possíveis saltos da cromia. O efeito batocrômico ocorre quando o deslocamento do comprimento de onda máximo absorvido aumenta em direção região do vermelho e hipsocrômico quando é reduzido em direção ao amarelo. As alterações na intensidade são denominadas saltos hiperacrômicos ou hipocrômicos com elevação e redução do coeficiente de extinção (ϵ). (FREEMAN, HAROLD S.; PETERS, 2000).

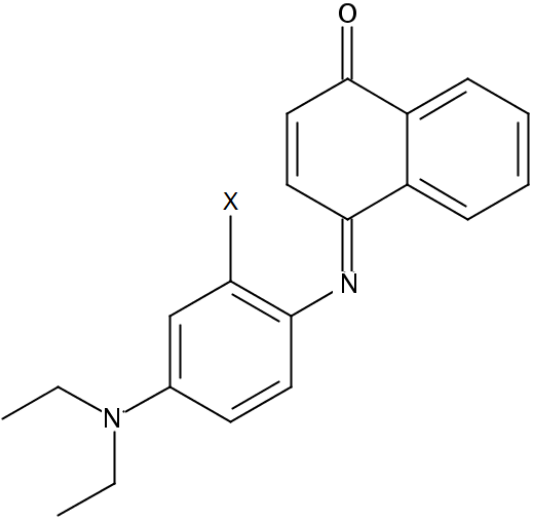
Figura 2.4: Esquematização de saltos crômicos possíveis para as substituições na estrutura do corante *Solvent Blue 22*.



Fonte : Adaptado de Handbook of Natural Dyes (SINGH; BHARATI, 2014)

O quadro 2.3 contém valores experimentais para o comprimento máximo de onda absorvido para os substituintes.

Quadro 2.3: $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção experimental para o Solvent Blue 22

Esquematização da estrutura	X	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) em metanol
	Cl	596
	H	605
	CH ₃	623
	OCH ₂ CH ₃	630

Adaptado de Colorants for non-textile applications, Elsevier, 2000, p.65

As denominações e os números do registro no CAS para as estruturas foram inseridas no quadro 2.4 .

Quadro 2.4 : Número de registro no CAS e denominação das estruturas

X	CAS	DENOMINAÇÃO INGLÊS/ PORTUGUÊS
Cl	2364-00-3	4-[[2-Chloro-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1(4H)-naphthalenone 4 - [[2-cloro-4- (dietilamino) fenil] imino] -1 (4H) -naftalenona
H	2363-99-7	4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1(4H)-Naphthalenone 4 - [[4- (Dietilamino) fenil] imino] -1 (4H) - Naftalenona
CH ₃	2363-97-5	4-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-1(4H)-naphthalenone 4 - [[4- (Dietilamino) -2-metilfenil] imino] -1 (4H) -naftalenona
OCH ₂ CH ₃	2363-93-1	4-[[4-(Diethylamino)-2-ethoxyphenyl]imino]-1(4H)-naphthalenone 4 - [[4- (Dietilamino) -2-etoxifenil] imino] -1 (4H) -naftalenona

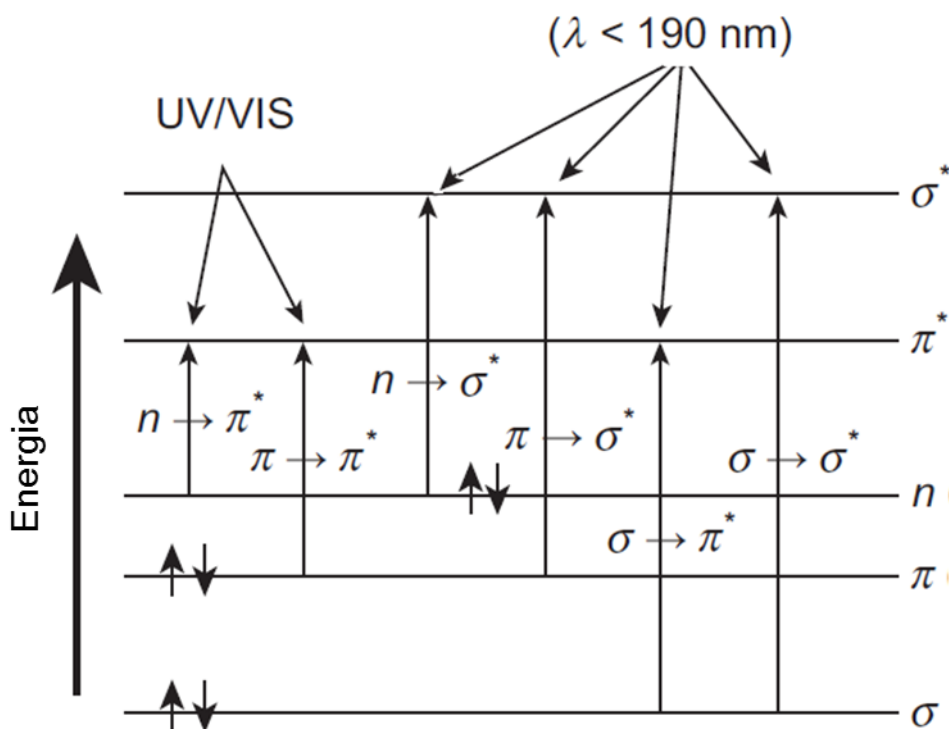
Fonte : SciFinder (<https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>) acesso 29/07/2021.

2.6 Propriedades espectrofotométricas de moléculas orgânicas

Quando uma radiação luminosa incide em um material transparente, parte atravessa e outra é absorvida. Ao atravessar produz um gradiente com intervalos transparentes, denominado espectro de absorção (DONALD L. PAVIA , GARY M. LAMPMAN , GEORGE S. KRIZ, 2010).

Quando substâncias químicas absorvem radiação, ocorre a transição de elétrons de um orbital ocupado para um desocupado de maior energia potencial. Na maioria das moléculas orgânicas os orbitais ocupados são σ , π , n (não ligante) e os desocupados são σ^* e π^* . A Figura 2.5 esquematiza as transições possíveis.

Figura 2.5: Representação das transições decorrentes da absorção de energia.



Fonte : Adaptado de (DONALD L. PAVIA , GARY M. LAMPMAN , GEORGE S. KRIZ, 2010)

Conforme ilustrado na Figura 2.5 a transição de um elétron de um orbital não ligante para um orbital π^* (pi antiligante) requer menor nível de energia em relação as demais, portanto o comprimento de onda da radiação luminosa absorvida é maior já que a energia das transições respeita a relação $E=hc/\lambda$ (h : constante de Planck , c : velocidade luz vácuo, λ : comprimento de onda da radiação).

Grupos com a presença de orbitais não ligantes, a exemplo o grupo azometina ($>C=N-$) existente no *Solvent Blue 22*, tendem a apresentar transições $\pi-\pi^*$ e/ou $n-\pi^*$ caso sua conjugação seja estendida com a presença de anéis aromáticos, efeito acentuado quanto mais disponíveis estiverem os orbitais não ligantes (PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009).

Em anéis aromáticos os substituintes com elétrons não ligantes causam efeitos de elevação do comprimento de onda de absorção (efeito batocrômico) e quanto mais disponíveis estiverem os elétrons, maior será o deslocamento do comprimento de onda em direção ao vermelho (DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, GEORGE S. KRIZ, 2010).

Os grupos amina (NH_2), hidroxila (OH), metoxi (OR) e os halogênios são exemplos de causadores da conjugação estendida do sistema π do anel benzênico. O elétron disponível entra em ressonância com o sistema aromático.

Outro fator de alteração da absorção dos compostos aromáticos é a presença de substituintes que, por si só, são cromóforos capazes de realizar a conjugação em um sistema π . Ligantes doadores e aceptores de elétrons causam deslocamento no λ_{max} , assim como a posição da substituição (orto, meta, para) (DYER, 1969)

2.7 O efeito da conjugação do sistema π

Na química, um sistema conjugado é um sistema de orbitais π conectados com elétrons deslocalizados em uma molécula, o que geralmente reduz a energia geral da molécula e aumenta a estabilidade. A conjugação é possível por meio de ligações simples e duplas alternadas nas quais cada átomo fornece um orbital "p" perpendicular ao plano da molécula, ou seja, a estrutura conjugada possui ligações simples e múltiplas alternadas. Pares isolados (não-ligantes) podem fazer parte do sistema, que pode ser cíclico, acíclico, linear ou misto. O termo "conjugado" foi cunhado em 1899 pelo Johannes Thiele⁷ (HERBST; HUNGER, 2005).

Entende-se que um sistema conjugado possui uma região de orbitais p sobrepostos, fazendo a ponte entre os locais interjacentes que diagramas simples ilustram como não tendo uma ligação π . Eles permitem uma deslocalização de elétrons π em todos os orbitais "p" alinhados adjacentes. Os elétrons π não pertencem a uma única ligação ou átomo, mas a um grupo de átomos (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015).

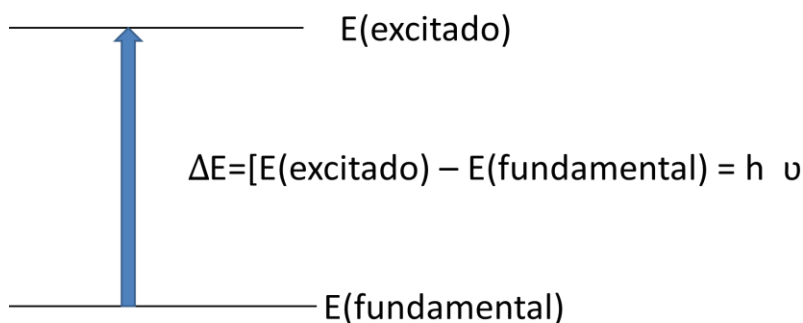
⁷ Friedrich Karl Johannes Thiele (13 de maio de 1865 - 17 de abril de 1918) foi um químico alemão e professor de destaque, desenvolveu muitas técnicas de laboratório relacionadas ao isolamento de compostos orgânicos

Um requisito para a conjugação é a sobreposição orbital, portanto o sistema conjugado deve ser plano ou quanto mais plano mais conjugado será. Como consequência, pares solitários que participam de sistemas conjugados ocuparão orbitais de caráter “p” puro em vez de orbitais híbridos sp^n típicos para pares solitários não conjugados.

No quesito corante, a cor é significativamente influenciada pelo fenômeno da conjugação estendida, este fenômeno contribui com uma estabilidade a mais nas ligações, reduzindo a diferença de energia entre HOMO e LUMO da molécula e consequentemente elevando o comprimento de onda máximo absorvido (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015). As moléculas de corantes têm um amplo sistema de conjugação e a maioria ainda contém unidade(s) aromática(s), caso uma molécula disponha de vários grupos cromofóros que não estejam em contato através de orbitais n ou π , obtém-se um espectro UV-VIS que se dá aditivamente de cada cromóforo isolado. A exceção provem dos efeitos estéricos, ou seja, quando dois grupos cromofóros estão forçados em posições próximas, sem ser vizinhos diretos. Nestes casos os grupos cromofóricos podem interagir, mesmo sem ser conectados através de saltos batocrômicos.

Um salto batocrômico é conseguido com o aumento da extensão da conjugação de um sistema de insaturações, os níveis de energia entre o estado fundamental e o excitado de um cromóforo ficam mais próximos exigindo menor energia na transição (Figura 2.6), consequentemente absorvendo em comprimento de onda maior (DONALD L. PAVIA , GARY M. LAMPMAN , GEORGE S. KRIZ, 2010) .

Figura 2.6: Esquemática transição eletrônica ($E=h\nu$)



Outro fator de impacto no estudo do espectro de absorção de uma substância é a presença de um solvente. O efeito da polarização do solvente intensifica

significativamente a absorção e reduz o tempo no qual a estrutura permanece no estado excitado. Os choques e as energias de rotação, translação e demais energias envolvidas na interação soluto – solvente afetam não só a altura do pico de absorção como sua largura.

2.8 O efeito do solvente no espectro de absorção

A seleção do solvente para uma determinação experimental ou mesmo teórica do pico de absorção de uma substância deve levar em consideração as interações com o soluto e seu próprio espectro de absorção, além dos efeitos de polarização sobre a substância. O principal critério é o uso de solventes que absorvam fora da faixa do soluto, outro ponto a ser criticamente considerado é o uso de solventes que não estabeleçam ligações com a substância analisada, desta forma o espectro de absorção será mais próximo do espectro que seria produzido no estado gasoso. Solventes que interagem formando um complexo soluto-solvente podem causar o desaparecimento de estruturas finas (DONALD L. PAVIA , GARY M. LAMPMAN , GEORGE S. KRIZ, 2010). O quadro 2.5 contém valores para alguns solventes comumente utilizados.

Quadro 2.5: Pico de absorção de alguns solventes utilizados na determinação experimental do espectro de absorção.

Solvente	Pico absorção (nm)	Solvente	Pico absorção (nm)
Acetonitrila	190	n-Hexano	201
Clorofórmio	240	Metanol	205
Cicloexano	195	Isoctano	195
1,4 -dioxano	215	Fosfato de trimetila	210
Etanol (95%)	205		

Fonte : Adaptado de DONALD L.PAVIA, GARY M. LAMPMAN, GEORGE S.KRIZ, 2010)

Em um estudo teórico computacional a consideração do efeito do solvente é normalmente realizada utilizando o Modelo Contínuo Polarizável (PCM) ,os fundamentos desta ferramenta foram descritos no referencial teórico.

2.9 Modelo contínuo do solvente (*PCM*)

O principal efeito do solvente sobre o soluto é o efeito da solvatação, uma interação eletrostática se estabelece com a estrutura do soluto e com isso uma polarização eletrônica. Nos cálculos teóricos esta interação é incluída considerando, entre outras ferramentas, um modelo de simulação contínua dielétrica (PLIEGO, 2006), sendo que um dos modelos mais utilizado é o *PCM* (“*Polarizable Continuum Model*”).

A densidade eletrônica é determinada por cálculos de estrutura eletrônica *ab initio*, de forma que a polarização do soluto, é incluída. Além disso, a distribuição de cargas do soluto é contínua, sendo altamente realista. Na última década foi mostrado que o formalismo de equações integrais desenvolvido para o método *PCM* seria capaz de incluir parcialmente a polarização de volume, de forma que ao se utilizar esta rotina computacional, nenhuma correção precisaria ser feita. A obtenção do potencial eletrostático ϕ_d é feita por resolução numérica da Equação de Poisson (PLIEGO, 2006)

2.10 A Cor na escala *RGB* (*Red, Green, Blue*)

RGB é a abreviatura do sistema de cores utilizado para reprodução de diversas outras cores por meio das cores básicas iniciais que são o vermelho (*Red*), o verde (*Green*) e o azul (*Blue*) (PASCALE, 2003).

A escala de *RGB* varia de 0 (mais escuro) a 255 (mais claro). Nos programas de edição de imagem, esses valores geralmente são representados por meio de notação hexadecimal, indo de 00 (mais escuro) até FF (mais claro) para o valor de cada uma das cores (VENKATESAN; KUMAR; SAHOO, 2019).

Este sistema é usado para a criação de cores em monitores e baseia-se nas mesmas propriedades fundamentais da luz que ocorrem na natureza. Quando se combina 255 possíveis valores de cada cor, o número total de cores atinge aproximadamente 16,7 milhões (JOHNSTON, 2001).

A cor visualizada em um corante é obtida mediante a relação entre o comprimento de onda absorvido e observado utilizando a correção com a escala *RGB* (VENKATESAN; KUMAR; SAHOO, 2019).

2.11 Química teórica e Química computacional

A química teórica são as relações matemáticas, enquanto que o termo química computacional é usualmente empregado quando um método matemático é suficientemente bem desenvolvido para ser programado e executado em um computador (SÁ; COSTA; SILVA, 2020). Os estudos realizados com química computacional (QC), são orientados por metodologias bem definidas e com finalidades específicas, alinhados com os sistemas em análise. Os métodos empíricos e semi-empíricos (SE) são desenvolvidos a partir de parâmetros experimentais derivados da química quântica, mecânica estatística, mecânica clássica, dentre outras, já os métodos não empíricos, conhecidos como *ab initio*, são desenvolvidos exclusivamente com base em dados teóricos, não apresentando informações experimentais. Os métodos *ab initio* são empregados para descrever precisamente pequenos sistemas (com poucos átomos, elétrons), seu uso não é indicado para o cálculo de macromoléculas (proteínas, ácidos nucleicos, polímeros), devido de um alto custo computacional (tempo de cálculo). Por outro lado, o método conhecido por Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) possibilita realizar cálculos baseados na estrutura eletrônica do sistema, descrevendo com relativa precisão grandes sistemas, sem a necessidade de uma alta demanda computacional (ATKINS, PETER; DE PAULA, JULIO; FRIEDMAN, 2009).

Para realização de um estudo teórico-computacional a escolha de um método, um funcional e um conjunto de bases deve ser realizado de forma adequada ao objetivo do trabalho e requer conhecimento científico da área de pesquisa, tornando-se às vezes uma tarefa complexa (KIM; YOON; PARK, 2012). O custo computacional associado à metodologia escolhida deve ser levado em consideração.

Tais métodos e parâmetros de cálculo podem ser aplicados com o auxílio de ferramentas como *softwares* computacionais que utilizam algoritmos na execução das ações para a solução dos problemas. Atualmente existe uma grande variedade disponível nas versões pagas e gratuitas, os pacotes computacionais apresentam ferramentas apropriadas para cada tipo de investigação, com programas desenvolvidos para cálculos, edição e análise de dados, além de visualização gráfica das estruturas e das propriedades químicas. A partir dos valores gerados no ambiente computacional, é possível definir características geométricas, eletrônicas e energéticas dos íons, átomos e moléculas, dentre elas o calor de formação, a entalpia, a energia eletrônica, a entropia, a energia livre de Gibbs, os orbitais de fronteira *Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)* e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)*, a energia de ionização, a

afinidade eletrônica, a densidade eletrônica, as cargas atômicas, o momento dipolo, o mapa de potencial energético, os espectros de absorção *UV-VIS*, *IR*, *RAMAN*, espectros magnéticos, entre outras (SÁ; COSTA; SILVA, 2020),(KIM; YOON; PARK, 2012).

O domínio da tecnologia e a aplicação dos *softwares* utilizados nos estudos teórico-computacionais são ferramentas científicas aplicadas na QC e nas áreas correlacionadas, permitindo a execução de cálculos complexos e a obtenção de propriedades físico-químicas. O resultado pode e deve, ser interpretado com os conhecimentos teóricos e práticos disponíveis na literatura. O fundamento dos métodos teóricos foram detalhados no Anexo 1.

2.12 Conjunto de Bases

Um conjunto de bases em química teórica e computacional é um conjunto de funções (chamadas funções de base) que é usado para representar a função de onda eletrônica no método *Hartree-Fock* ou teoria funcional de densidade (DFT) , a fim de transformar as equações diferenciais parciais do modelo em equações algébricas adequadas para implementação eficiente em um computador. O uso de funções mais simples resultarão em um cálculo computacional mais rápido, porém eventualmente menos preciso e, a opção de conjuntos mais sofisticados ou complexos poderá tornar o cálculo mais demorado e nem sempre mais preciso. Deve-se eleger um conjunto que descreva o mais corretamente o sistema, sem demandar recursos computacionais extremos (JENSEN, 2013).

Durante a maioria das ligações moleculares, são os elétrons de valência que participam principalmente da ligação. Em reconhecimento desse fato, é comum representar orbitais de valência por mais de uma função de base (cada uma das quais pode, ser composta de uma combinação linear fixa de funções gaussianas primitivas). Conjuntos nos quais existem múltiplas funções correspondentes a cada orbital atômico de valência são chamados de valência dividida. A notação para os conjuntos de base de valência dividida que surgem do grupo de *John Pople* é tipicamente X-YZg . A letra X representa o número de gaussianas primitivas utilizadas na definição de cada orbital central, Y e Z indicam que os orbitais de valência são compostos por duas funções de base cada, a primeira composta por uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas Y, a outra composta por uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas Z.

A presença de dois números após os hífen implica que o conjunto de base é uma *double zeta* e de três indica uma *triple Zeta*.

Para o uso do método Hartree-Fock (HF) ou teoria funcional da densidade (DFT), os conjuntos de base Pople são mais eficientes desde que o software e o computador disponível possam fazer o uso adequado (DAVIDSON; FELLER, 1986).

Nos conjuntos de bases Pople, a base mínima, possui o número de funções igual a quantidade de orbitais atômicos preenchidos ou parcialmente preenchidos no estado fundamental do átomo, enquanto que bases mais complexas incluem funções atômicas de orbitais usualmente desprovidos de elétrons. Estas funções adicionais são ainda divididas em funções difusas e de polarização (GUPTA, 2016). Nestes conjuntos o uso de combinações e contrações de funções gaussianas objetiva a maior aproximação a função Slater (STO).

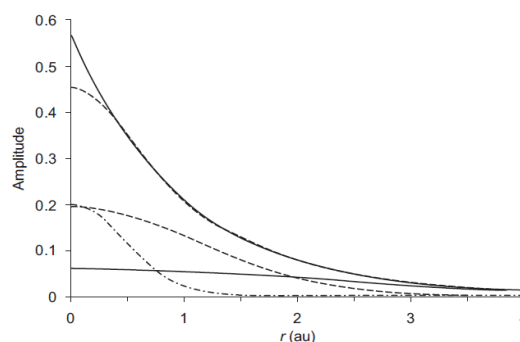
A função de Slater (2.1) é a equação que descreve muito bem a função de onda eletrônica, ela mantém o mesmo esférico harmônico da função de onda mudando apenas a parte radial da função, porém dificulta os cálculos computacionais (JENSEN, 2013). Na prática se utilizam funções gaussianas (2.2) para que a combinação linear de estas (Figura 2.7) se aproxime mais da função Slater e essa da função de onda real de um sistema.

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad (2.1)$$

N – Constante de normalização, ζ (zeta) controle de largura do orbital (grande: fornece função restrita, pequeno: fornece função difusa), a, b, c momento de controle angular, $L = a + b + c$.

$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad (2.2)$$

Figura 2.7: Combinação de Gaussianas para aproximação a Slater



3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Estudar computacionalmente diferentes estruturas decorrentes do corante Solvent Blue 22 para determinar a precisão dos resultados entre o $\lambda_{\text{máx}}$ calculado e o experimental utilizando conjuntos de bases Pople, identificar o fator norteador da batocromia para três versões substituídas e propor uma metodologia para estimativa da cor observada

3.2 Objetivos específicos

Utilizar o sistema de Matriz-Z⁸ (Z-matrix) e comandos Linux⁹ e VI¹⁰ na modelagem das estruturas, elaborar *scripts shell bash linux* para construção dos *inputs* dos softwares de *MOPAC*¹¹ e *GAUSSIAN*¹² e utilizar as ferramentas *molden*, *gnuplot* e *gbedit* para geração das imagens .

Avaliar os efeitos sobre algumas propriedades do corante considerando a polarização pelo uso do Modelo Contínuo Polarizável (PCM), o cálculo com a molécula no vácuo e a condição de cluster com uma molécula de metanol.

Obter os confôrmeros de maior estabilidade através da elaboração de um estudo de barreira com o método computacional estabelecido.

Identificar relação entre a conformação das moléculas e a batocromia para as estruturas substituídas por cloro (Cl), metila (CH₃) e etoxi (OCH₂CH₃)

Estimar a cor *RGB* o corante na sua estrutura padrão e também para as versões substituídas.

⁸ Matriz Z Representação do sistema constituído de átomos em termos de coordenadas internas (número atômico, comprimento de ligações, ângulo das ligação e ângulo de diedro).

⁹ O Linux : sistema operacional da Apple, foi criado pelo finlandês Linus Torvalds. A denominação é a mistura do nome do criador com Unix, um antigo sistema operacional da empresa de mesmo nome.

¹⁰ VI (pronuncia vee eye) editor de texto compatível com Linux.

¹¹ MOPAC (Molecular Orbital PACKage) é um programa semi-empírico de química quântica .

¹² GAUSSIAN é o software da química computacional inicialmente lançado em 1970 por John Pople O nome se origina do uso de orbitais gaussianos para acelerar cálculos de estrutura eletrônica molecular em oposição ao uso de orbitais do tipo Slater.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Esquematização do procedimento computacional

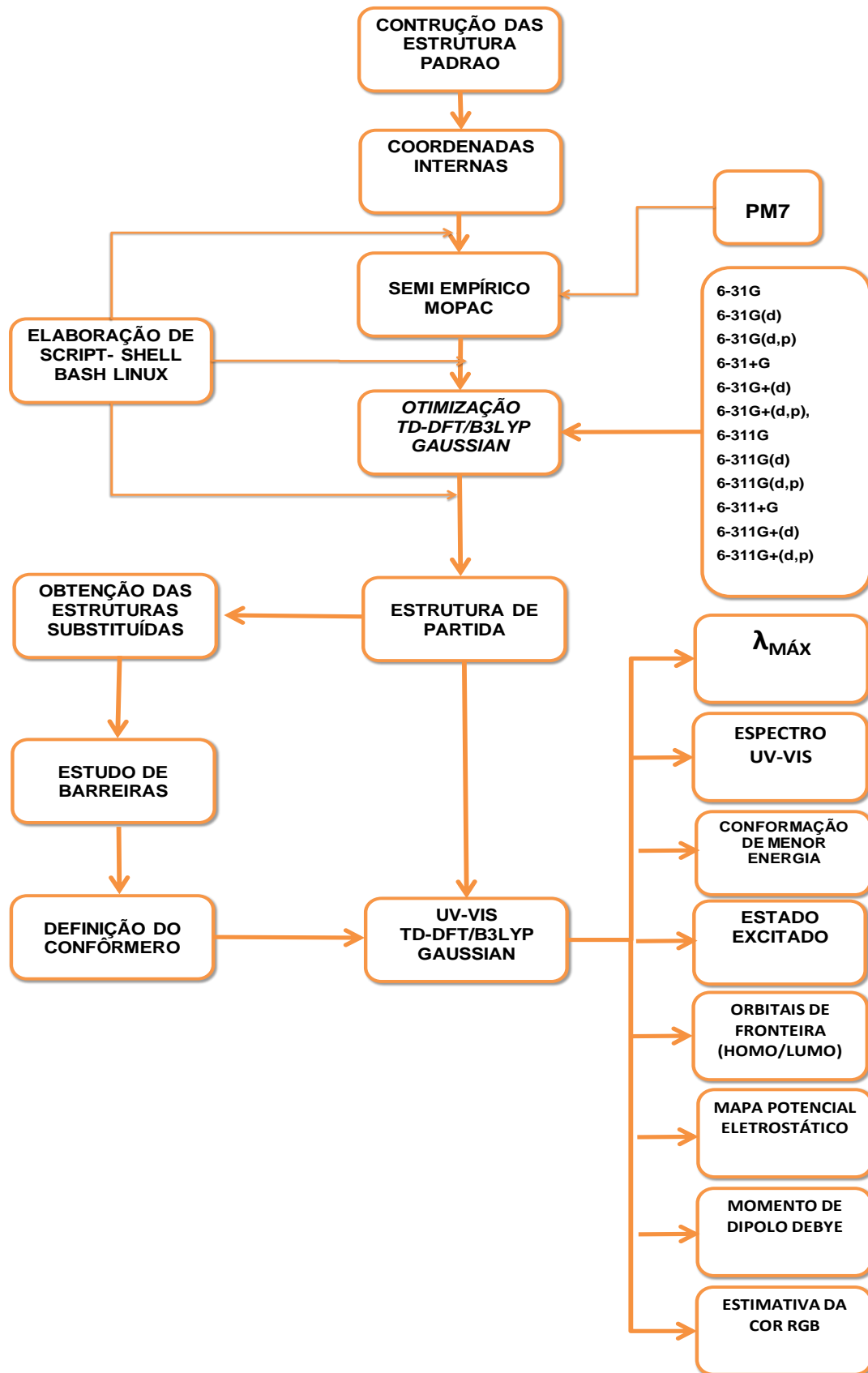
O procedimento empregado está esquematizado na Figura 4.1 e consiste na elaboração do arquivo de partida em Matriz-Z utilizando a estrutura do *Solvent Blue 22* disponível no referencial bibliográfico. O arquivo inicial foi convertido em coordenadas internas utilizando o *gmolden*, a seguir um tratamento com *script em Shell* foi empregado para geração dos arquivos de pré otimização em *MOPAC* com o método *PM7*¹³. As saídas desta operação foram novamente tratados com novos *scripts* para inclusão dos comandos de otimização no *GAUSSIAN* e uma nova sequência de tratamentos foram realizados para cálculo com *GAUSSIAN* introduzindo o comando para geração do espectro UV-VIS.

As estruturas finais do processo descrito acima foram consideradas partida para os estudos da conformação padrão. A definição do confômero substituído de menor energia passou por um estudo de barreira rotacional com tratamentos computacionais até a definição da estrutura de mínimo global. Para interpretação e tratamento da informações foram utilizadas planilhas *Excell*, os softwares *Gmolden* e *Gabedit*.

A construção das estruturas, elaboração dos *scripts*, pré otimização no método semi-empírico, gráficos e textos utilizaram um *notebook* com sistema *linux* de propriedade da autora. O tratamento utilizando o *software GAUSSIAN* foi realizado no *supercomputador da UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS- CÂMPUS CENTRAL – SEDE : ANÁPOLIS – CET*.

¹³ Parametric Method 7 : Método paramétrico do MOPAC (software semi-empírico)

Figura 4.1: Fluxograma simplificado das etapas do estudo



4.2 Conjuntos de bases utilizados

O quadro 4.1 indica o dígito utilizado na identificação dos arquivos, atribuídos por *scripts em shell*. Os arquivos identificados com dígito 1 utilizaram a base 6-31G, que na verdade é um conjunto bases *double zeta*, cada função do caroço é representada pela contração de seis gaussianas, enquanto as funções da valência são constituídas por duas funções, uma resultante da contração de tres gaussianas e a outra por somente uma. Embora pareça complexo é um conjunto de bases mínima (GUPTA, 2016). O acréscimo de (*) ou (d) indica a inclusão de funções do tipo d em átomos não hidrogenóides (6-31G* ou 6-31G(d)) e a notação (**) ou (d,p) indicam a presença das funções do tipo p para os átomos de hidrogênio (6-31G** ou 6-31G(d,p)). Os arquivos que utilizaram estas bases foram identificados como 2 e 3 respectivamente.

Os digitos de identificação 4,5,6 foram atribuídos aos arquivos tratados com os conjuntos de base *double zeta* acrescidos de funções difusas (+), mantendo as funções do tipo d para aqueles diferentes do H e p para o hidrogênio, sendo essas respectivamente 6-31+G, 6-31G+ (d) e 6-31G+ (d,p).

A base 6-311G é na verdade um conjunto de bases *triple zeta* que utiliza seis gaussianas combinadas linearmente para os elétrons mais internos e para aqueles da valência contempla três funções, sendo uma resultante da combinação linear de tres gaussianas mais duas puras. Os arquivos que a utilizaram foram identificados com 11.

A referência as funções do tipo *triple zeta* indicam que devem fornecer informações mais precisas que uma função *double zeta*, porem demandando um tempo computacional bem maior para o calculo convergir (GUPTA, 2016).

Os arquivos identificados de 12 a 16 indicam o uso do conjunto *triple zeta* com a inclusão de funções tipo d para átomos distintos do hidrogênio, tipo p para o H e a notação (+) considera a inclusão das funções difusas respeitando as mesmas regras do conjunto *double zeta*.

Quadro 4.1: Dígitos de identificação inserido na descrição dos arquivos gerados

Dígito identificador	Base	Dígito identificador	Base
1	6-31G	11	6-311G
2	6-31G(d)	12	6-311G(d)
3	6-31G(d,p)	13	6-311G(d,p)
4	6-31+G	14	6-311+G
5	6-31G+(d)	15	6-311G+(d)
6	6-31G+(d,p),	16	6-311G+(d,p)

4.3 Procedimento para estimativa da cor na escala RGB

Os intervalos que relacionam o comprimento de onda absorvido com o observado foram obtidos no referencial teórico, conforme quadro 4.2. Uma regressão linear foi elaborada considerando os limites das cores visualizadas em verde azulado e azul esverdeado, abrangendo a matiz do corante Solvent Blue 22 (azul ciânico)..

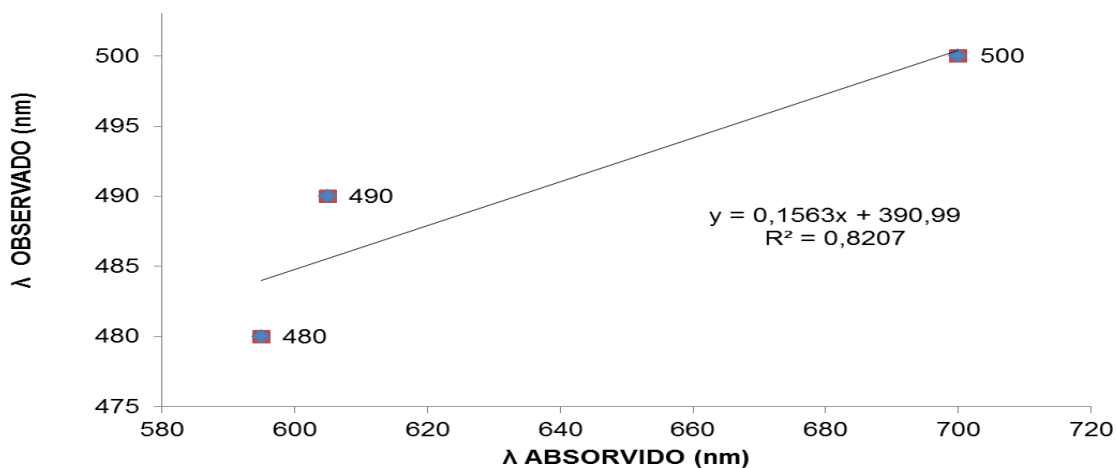
Quadro 4.2: Relação entre o comprimento de onda observado e absorvido (nm)

Comprimento de onda Absorvido (nm)		Comprimento de onda Observado (nm)	
400–435	violeta	amarelo esverdeado	560–580
435–480	azul	amarelo	580–595
480–490	verde azulado	laranja	595–605
490–500	azul esverdeado	vermelho	605–700
500–560	verde	púrpura	700
560–580	amarelo esverdeado	violeta	400–435
580–595	amarelo	azul	435–480
595–605	laranja	verde azulado	480–490
605–700	vermelho	azul esverdeado	490–500

Traduzido de (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016)

Os pontos (595;480), (605;490) e (700;500) resultam na equação $y = 0,1563x + 390,99$ com x igual ao $\lambda_{m\acute{a}x}$ o absorvido (teórico e/ou experimental) e y igual ao observado (cor), representada na Figura 4.2.

Figura 4.2: Reação entre comprimento de onda absorvido e observado (nm)



Elaborado com dados presentes em (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016)

A cor RGB correspondente foi estimada utilizando a ferramenta disponível em <https://academo.org/demos/wavelength-to-colour-relationship/> utilizando os valores do comprimento de onda observado obtido com a equação de regressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo computacional do *Solvent Blue 22*

A estrutura do *Solvent Blue 22* foi considerada na forma original, X=H ($C_{20}H_{20}N_2O$), e preparada a partir das referências disponíveis (FREEMAN, HAROLD S.; PETERS, 2000). A molécula foi submetida ao cálculo no vácuo em comparativo a consideração do efeito do metanol pelo uso do método *PCM*¹⁴ (*Polarizable Continuum Model*) e a inclusão de uma estrutura de metanol diretamente no arquivo de *input*.

Para definição do procedimento computacional, foi considerado o método *TD-DFT*, o funcional *B3LYP* e o conjunto de bases *Pople*¹⁵ e o $\lambda_{\text{máx}}$ ¹⁶ mais próximo ao experimental.

5.1.1 Definição do conjunto de bases

O $\lambda_{\text{máx}}$ calculado nas condições de análise para as bases, consta da tabela 5.1, juntamente com variação relativa ao experimental de 605 nm, estabelecido em metanol (FREEMAN, HAROLD S.; PETERS, 2000).

¹⁴ Modelo contínuo polarizado: Inclui os efeitos da interação eletrostática gerada na solvatação considerando um contínuo dielétrico.

¹⁵ A notação para os conjuntos de base de valência dividida que surgem do grupo de John Pople

¹⁶ Maior valor de comprimento de onda absorvido ou pico de absorção.

Tabela 5.1: $\lambda_{\text{máx}}$ para a estrutura do corante *Solvent Blue 22* (X=H), calculados com TD-DFT/B3LYP

base	PCM			vácuo			cluster		
	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Vr (nm)	Vrp (%)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Vr (nm)	Vrp (%)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Vr (nm)	Vrp (%)
6-31G	611,69	6,69	1,11	571,51	-33,49	-5,53	562,77	-42,23	-6,98
6-31G(d)	602,39	-2,61	-0,43	559,70	-45,30	-7,49	546,62	-58,38	-9,65
6-31G(d,p)	602,63	-2,37	-0,39	560,00	-45,00	-7,44	547,51	-57,49	-9,50
6-31+G	631,41	26,41	4,37	585,66	-19,34	-3,20	577,37	-27,63	-4,57
6-31G+(d)	623,76	18,76	3,10	575,47	-29,53	-4,88	562,82	-42,18	-6,97
6-31G+(d,p)	623,79	18,79	3,11	575,73	-29,27	-4,84	563,46	-41,54	-6,87
6-311G	618,07	13,07	2,16	576,03	-28,97	-4,79	567,46	-37,54	-6,21
6-311G(d)	606,70	1,70	0,28	562,26	-42,74	-7,06	550,28	-54,72	-9,04
6-311G(d,p)	606,90	1,90	0,31	563,05	-41,95	-6,93	552,00	-53,00	-8,76
6-311+G	631,96	26,96	4,46	585,77	-19,23	-3,18	575,31	-29,69	-4,91
6-311G+(d)	621,26	16,26	2,69	572,81	-32,19	-5,32	559,02	-45,98	-7,60
6-311G+(d,p)	621,47	16,47	2,72	573,52	-31,48	-5,20	561,55	-43,45	-7,18

PCM : Uso do modelo contínuo polarizável com constante dielétrica do metanol. Vácuo : molécula sem interação intermolecular, *CLUSTER : Palavra em inglês que significa “aglomerar”, “agrupar”, cluster refere-se a duas estruturas atuando como uma só (1 estrutura de metanol + 1 do corante), $\lambda_{\text{máx}}$: comprimento de onda máximo absorvido (nm), Vr: variação relativa $\lambda_{\text{máx}} \text{ teórico} - \lambda_{\text{máx}} \text{ experimental}$, Vrp: Variação relativa percentual.

Foram obtidos valores (tabela 5.1) com variações relativas inferiores a 10% (60 nm), a energia absorvida pela da molécula no vácuo e no cluster está relacionada a um comprimento de onda menor que o experimental ocasionando a variação relativa negativa.

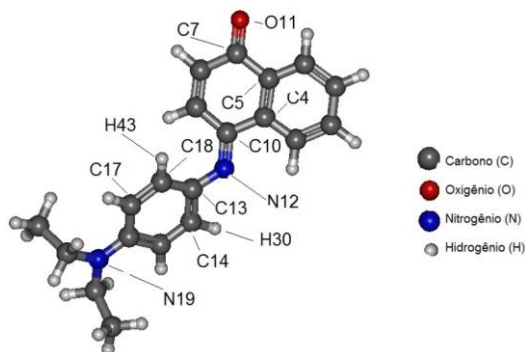
A maior aproximação ao experimental referem-se as bases triple zeta polarizadas 6-311G(d) e 6-311G(d,p) para a condição com PCM, estes conjuntos consideram orbitais extras para átomos não hidrogenóides na combinação linear de formação dos orbitais atômicos, que neste caso, favoreceram a redução da energia absorvida.

A contribuição considerando somente os elementos do grupo cromóforo (N12,C13 e C10) ao OM 81, consta da tabela 5.2 em comparação com um conjunto de bases sem polarização.

Tabela 5.2 : Contribuição dos orbitais atômicos dos elementos N12,C13,C10 e H30 na formação do orbital de fronteira HOMO(81) da estrutura de *Solvent Blue 22* obtidos com *TD-DFT/B3LYP* e utilizando o *PCM* com metanol como solvente.

Base				6-311G(d)				6-311G			
Átomo	O A	6-311G(d) auto vetor	6-311G auto vetor	Átomo	O A	6-311G(d) auto vetor	6-311G auto vetor	Átomo	O A	6-311G(d) auto vetor	6-311G auto vetor
N12	1S	0,01018	0,01066	C13	1S	-0,00360	-0,00388	C10	1S	-0,00579	-0,00552
N12	2S	0,01642	0,01721	C13	2S	-0,00580	-0,00637	C10	2S	-0,00931	-0,00918
N12	2PX	-0,01547	-0,01566	C13	2PX	0,01011	0,01171	C10	2PX	-0,00936	-0,00824
N12	2PY	0,06598	0,06816	C13	2PY	-0,06116	-0,05842	C10	2PY	-0,02888	-0,02714
N12	2PZ	-0,02136	-0,01763	C13	2PZ	0,09275	0,09043	C10	2PZ	-0,07852	-0,08073
N12	3S	-0,04675	-0,04880	C13	3S	0,01783	0,02069	C10	3S	0,02983	0,03064
N12	3PX	-0,02250	-0,02470	C13	3PX	0,01761	0,02120	C10	3PX	-0,01312	-0,01623
N12	3PY	0,09344	0,09769	C13	3PY	-0,09750	-0,09415	C10	3PY	-0,04715	-0,04403
N12	3PZ	-0,03179	-0,02657	C13	3PZ	0,14633	0,15158	C10	3PZ	-0,12391	-0,13478
N12	4S	-0,06290	-0,05626	C13	4S	0,06402	0,06608	C10	4S	0,04070	0,02455
N12	4PX	-0,01751	-0,01495	C13	4PX	-0,02441	-0,02471	C10	4PX	0,00259	-0,02109
N12	4PY	0,11066	0,11020	C13	4PY	-0,08976	-0,06008	C10	4PY	0,04765	0,08414
N12	4PZ	-0,03124	-0,02973	C13	4PZ	0,15482	0,17930	C10	4PZ	-0,14767	-0,16064
N12	5D 0	-0,00312	_____	C13	5D 0	0,00000	_____	C10	5D 0	0,00082	_____
N12	5D+1	-0,01348	_____	C13	5D+1	-0,00308	_____	C10	5D+1	0,00458	_____
N12	5D-1	-0,00469	_____	C13	5D-1	-0,00114	_____	C10	5D-1	0,00294	_____
N12	5D+2	0,00073	_____	C13	5D+2	0,00460	_____	C10	5D+2	0,01166	_____
N12	5D-2	0,00355	_____	C13	5D-2	0,00906	_____	C10	5D-2	-0,00141	_____
H30	1S	-0,00109	-0,00049								
H30	2S	-0,00472	-0,00505								
H30	3S	-0,05850	-0,02966								

OM n°	81	81
E (eV)	-5,27629	-5,30459
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	606	618
Base	6-311G(d)	6-311G

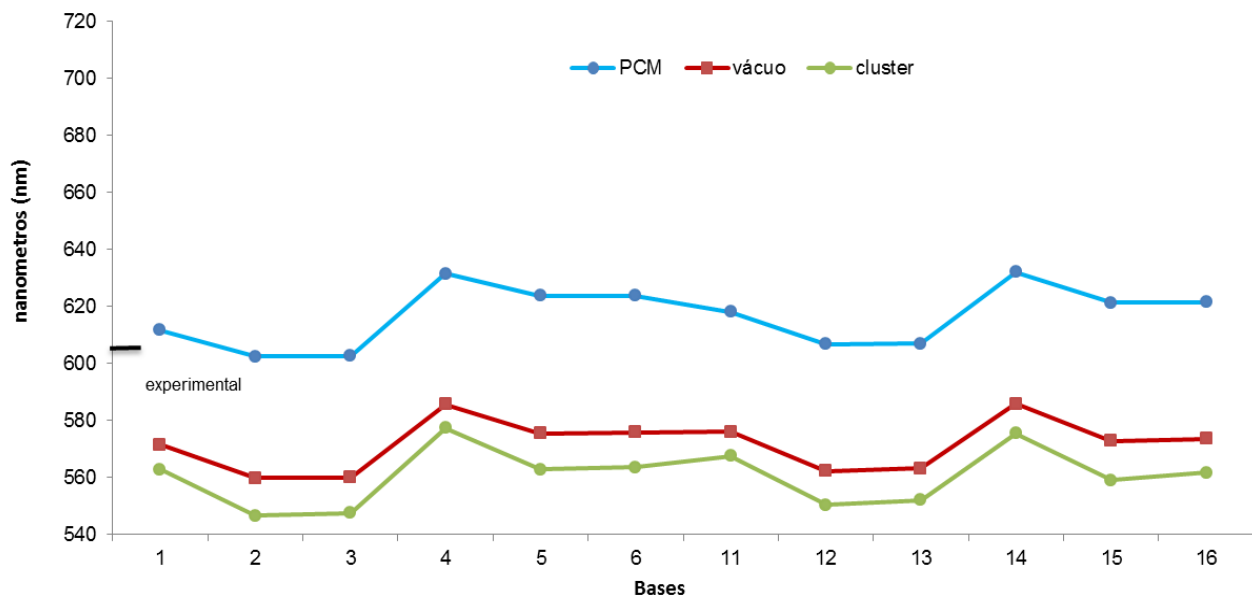


OA : Orbital atômico , OM: Orbital molecular, auto vetor : contribuição (autovalor), _____ não considerado

A tabela 5.2 contém somente a contribuição de alguns átomos (C10, C12,C13, H30), porém verificou-se que na formação do orbital 81 (HOMO) há a contribuição dos 43 elementos da estrutura em maior ou menor nível conforme pode ser verificado nos valores dos auto vetores.

Na situação de interação direta com uma molécula de metanol (cluster) a promoção eletrônica ocorre com a absorção de maior energia quando comparados as demais situações. Nesta condição os orbitais moleculares possuem maior distanciamento energético, gerando menores valores de $\lambda_{\text{máx}}$ em todos os conjuntos de bases, conforme evidencia a Figura 5.1.

Figura 5.1: Representação gráfica dos do $\lambda_{\text{máx}}$ para o corante *Solvent Blue 22* calculados com *TD-DFT/B3LYP* com os doze conjuntos de bases *Pople*.



1 : 6-31G ,2: 6-31G(d), 3: 6-31G(d,p), 4: 6-31+G, 5: 6-31G+(d), 6: 6-31G+(d,p), 11: 6-311G, 12: 6-311G(d), 13: 6-311G(d,p), 14: 6-311+G, 15: 6-311G+(d) e 16: 6-311G+(d,p)

A Figura 5.1 evidencia que o $\lambda_{\text{máx}}$ apresenta maior proximidade ao experimental para a condição de análise com PCM, seguida pelos resultados no vácuo e com a formação do cluster.

Na determinação experimental os efeitos dos choques entre soluto-solvente, o nível de energia rotacional e translacional e pH do meio, impactam na alteração do nível de energia do primeiro estado excitado, alterando não somente a absorção como a altura do pico (força do oscilador) e a largura do pico, determinações experimentais do $\lambda_{\text{máx}}$ do corante em solventes, tais como etanol, éter, tetracloreto de carbono e ciclohexano, indicam absorção de 607,572,565 e 558 nm respectivamente (ISSA I.M., EL SHAFEI A.K., ETAIW S.H., 1978).

Considerando a menor divergência em relação ao valor experimental de 605 nm, do conjunto de bases polarizadas *triple zeta 6-311G(d)*, no estudo com *PCM* com a estrutura padrão, e algumas repetições do desempenho nas estruturas substituídas $X=\text{Cl}$, $X=\text{CH}_3$ (ver tabela 5.3), este conjunto foi escolhido para a sequência das avaliações de algumas propriedades do corante.

Tabela 5.3 : Variações relativas percentuais entre os $\lambda_{\text{máx}}$ experimentais e teóricos calculados com *TD-DFT/B3LYP* com as estruturas de partida.

X= Cl	X=H	X=CH ₃	X= OCH ₂ CH ₃
-------	-----	-------------------	-------------------------------------

	PCM	Vácuo	Cluster	PCM	Vácuo	Cluster	PCM	Vácuo	Cluster	PCM	Vácuo	Cluster
6-31G	16,74	6,95	3,99	1,11	-5,53	-6,98	10,63	5,53	6,21	6,82	-4,48	-4,41
6-31G(d)	14,34	4,92	0,75	-0,43	-7,49	-9,65	8,44	3,51	4,50	5,56	-4,20	-4,61
6-31G(d,p)	14,45	5,02	0,98	-0,39	-7,44	-9,50	8,54	3,53	4,51	5,72	-4,21	-1,05
6-31+G	20,84	9,96	7,22	4,37	-3,20	-4,57	13,17	7,64	8,35	10,45	-3,21	-0,90
6-31G+(d)	18,52	7,93	4,29	3,10	-4,88	-6,97	11,22	5,45	6,13	9,52	-2,74	-0,62
6-31G+(d,p)	18,62	8,05	4,50	3,11	-4,84	-6,87	11,34	5,60	5,97	9,71	-2,90	-0,49
6-311G	16,95	6,47	3,57	2,16	-4,79	-6,21	11,65	6,30	7,10	7,79	-3,93	-11,57
6-311G(d)	14,14	4,32	0,63	0,28	-7,06	-9,04	8,48	3,01	4,07	6,69	-3,86	-11,25
6-311G(d,p)	14,56	4,74	1,36	0,31	-6,93	-8,76	9,04	3,81	4,85	6,90	-3,71	-8,83
6-311+G	20,77	9,53	1,36	4,46	-3,18	-4,91	13,57	8,15	8,95	10,45	-2,77	-1,04
6-311G+(d)	17,52	6,86	2,98	2,69	-5,32	-7,60	10,69	4,81	5,80	9,65	-1,79	-0,72
6-311G+(d,p)	17,87	7,23	3,68	2,72	-5,20	-7,18	11,15	5,46	6,41	9,88	-1,50	-0,30

Cluster : 1 molécula do corante + 1 metanol. Valores em percentuais.

A energia absorvida para atingir o estado excitado, assim como algumas características da transição eletrônica foram discutidas no item dedicado a absorção da radiação.

5.1.2 Absorção de radiação

A cor visualizada em um corante é o comprimento de onda complementar ao absorvido ao atingir o primeiro estado excitado (DONALD L. PAVIA , GARY M. LAMPMAN , GEORGE S. KRIZ, 2010), considerando esses referenciais teóricos algumas características do estado excitado de mais baixa energia foram analisadas e inseridos na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Energia absorvida para transição aos estados excitados do Solvent Blue 22 calculados com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)

	Estado Excitado	Tipo	Energia Absorvida (eV)	λ (nm)	Força Oscilador	Pureza	Transição	Coefficiente
PCM	1	Singlet-A	2,0436	606,69	f=0,6371	$\langle S^2 \rangle = 0,000$	81/82	0,69975
Vácuo	1	Singlet-A	2,2051	562,27	f=0,4109	$\langle S^2 \rangle = 0,000$	81/82	0,69198
Cluster	1	Singlet-A	2,2531	550,28	f=0,3536	$\langle S^2 \rangle = 0,000$	90/91	0,68946

Tipo : tipo de transição eletrônica no estado, Ev: Elétronvolt, λ : Comprimento de onda em nanômetros (nm), Força do oscilador (adimensional): indica a probabilidade da transição ocorrer por absorção da radiação luminosa, Pureza : indica a pureza do tipo de transição $\langle S^2 \rangle = 0.000$ – Singlet , Transição : orbitais envolvidos na transição eletrônica para atingir o estado excitado, Coeficiente : fator de probabilidade da transição.

O tipo de excitação para o estado de menor energia é *Singlet* com simetria A, indicando uma transição partir de um estado singleto¹⁷ sem alteração do *spin*¹⁸, representado na tabela 5.5. A estrutura do *Solvent Blue 22* possui 43 átomos (C₂₀H₂₀N₂O), totalizando 162 elétrons que preenchem 81 OMs com ocupação dupla . Os coeficientes para o estudo com o PCM e com a molécula no vácuo, indicam que a transição possui probabilidade de ocorrência (coeficiente) entre os orbitais de fronteira 81 e 82.

Na formação do cluster são inseridos mais 18 elétrons do solvente, totalizando 180 distribuídos em 90 OMs, novamente a maior probabilidade de transição envolve os orbitais 90 e 91.

¹⁷ Singlete : duas ou mais partículas em que o momento angular total do estado é zero.

¹⁸ spin (em inglês "giro"), possíveis orientações que as partículas subatômicas carregadas, como o próton e o elétron, e alguns núcleos atômicos podem apresentar quando imersas em um campo magnético.

Tabela 5.5 : Representação de orbitais de fronteira do estado excitado de menor energia e energia absorvida pela estrutura do *Solvent Blue 22*, calculados com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)

	PCM		VÁCUO		CLUSTER (1 METANOL)	
Orbitais moleculares (OMs) de fronteira	84		84		93	
	83		83		92	
	82		82		91	
	81		81		90	
	80		80		89	
	79		79		88	
Estado	fundamental	excitado 1	fundamental	excitado 1	fundamental	excitado 1
Energia (ev)	-26.098,63	-26.096,59	-26.098,30	-26.096,10	-29.248,11	-29.245,86
N. Eletrões	162	162	162	162	180	180
α eletrões	81	81	81	81	90	90
β eletrões	81	81	81	81	90	90
OMs ocupados	81	82	81	82	90	91
E absor (eV)	—	2,0436	—	2,2031	—	2,2531
λ absor (nm)	—	606	—	562	—	550

A diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado indicados na tabela 5.5, referem-se ao respectivo $\lambda_{\text{máx}}$ calculado nas condições de análise.

5.1.3 Estrutura de menor energia

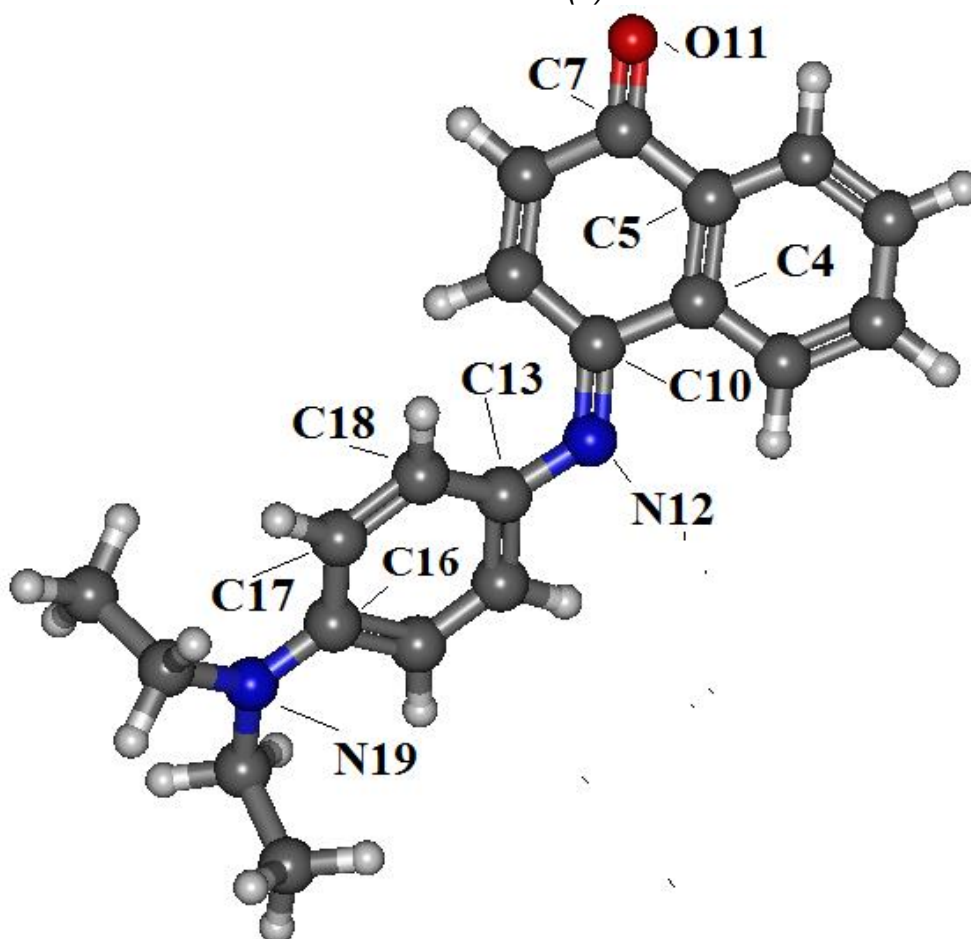
A otimização da geometria de uma estrutura molecular é realizada no cálculo computacional pela modificação dos ângulos e dos comprimentos das ligações estabelecidos no arquivo de entrada do cálculo. O programa realiza as modificações e cálculos em busca dos pontos estacionários da função de energia, isto é, onde a primeira derivada é zero (LEVINE, 2014). A conformação resultante desta operação consta na Figura 5.2, as letras O,N,C,H são os símbolos químicos dos elementos oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio respectivamente, os números junto a cada símbolo é uma referência ao elemento na matriz-Z¹⁹.

¹⁹ A Matriz-Z é o arquivo computacional elaborado em colunas que contém a posição, as ligações e os ângulos dos átomos em relação a outro(s) átomo(s) do sistema.

Uma ligação entre dois átomos é representada por um traço e dois traços representam uma ligação dupla. Uma sequência de três átomos define um plano de ligação. O ângulo entre um plano e outro é definido como ângulo diedral formado entre quatro elementos.

O ângulo diedral envolvendo o grupo cromóforo faz referência ao ângulo de torção entre os anéis das regiões quinona e fenilênica, pelo impacto a conformação da estrutura foi analisado com maior detalhe (ver tabela 5.6, diedral 3). A planaridade da molécula permite maior extensão do sistema π implicando em aumento do efeito batocrômico (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016).

Figura 5.2: Representação da estrutura de menor energia do *Solvent Blue 22* resultante do cálculo com *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)*.



Conformação representada com *ball & sticks*²⁰, as letras são o símbolo químico do elemento, seguido da numeração sequencial atribuída na matriz-Z utilizada na geração dos *inputs* do cálculo computacional. Átomos em azul representam o Nitrogênio, cinza escuro o carbono, Vermelho o oxigênio e cinza claro o Hidrogênio.

²⁰ Modelo de representação com bolas representando átomos e paus as ligações entre eles.

Algumas dimensões foram destacadas na tabela 5.6, visando avaliar as alterações conformacionais em decorrência do cálculo nas diferentes condições.

O nitrogênio do grupo cromóforo (N12) pertence ao mesmo plano formado pelos anéis da parte naftoquinona, portanto o sistema π do núcleo de absorção apresenta alta extensão para esta região da molécula. A torção entre o anel fenilênico e os anéis naftoquinona impede que o sistema π do cromóforo seja totalmente estendido.

Tabela 5.6 : Dimensões principais entre átomos da estrutura de menor energia do *Solvent Blue 22* resultante do calculado com *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)*.

	Anéis naftoquinona			Anel fenilênico			cromóforo(>C=N-)			
	Ligação	Ângulo	Diedral 1	Diedral 2	Diedral 3	Diedral 4	Diedral 5	ligação	ligação	ângulo
	O11-C7	C5-C7-O11	C4-C5-C7-O11	C5-C4-C10-N12	C10-N12-C13-C14	C10-N12-C13-C18	C18-C17-C16-N19	N12-C13	N12-C10	C10-N12-C13
PCM	1,232	122,248	179,372	-178,247	151,237	-34,415	-178,481	1,379	1,304	126,073
VÁCUO	1,224	122,502	179,322	-177,928	145,925	-40,113	-178,895	1,386	1,297	125,412
CLUSTER	1,223	122,526	179,381	-177,879	143,177	-42,995	-176,876	1,389	1,295	125,055

ligação: comprimento da ligação entre dois átomos (Angstrom), Ângulo: ângulo entre três átomos ligados (graus), Diedral: Ângulo entre dois planos formados por quatro átomos não colineares (graus). *Diedral : o sinal negativo indica sentido anti-horario.

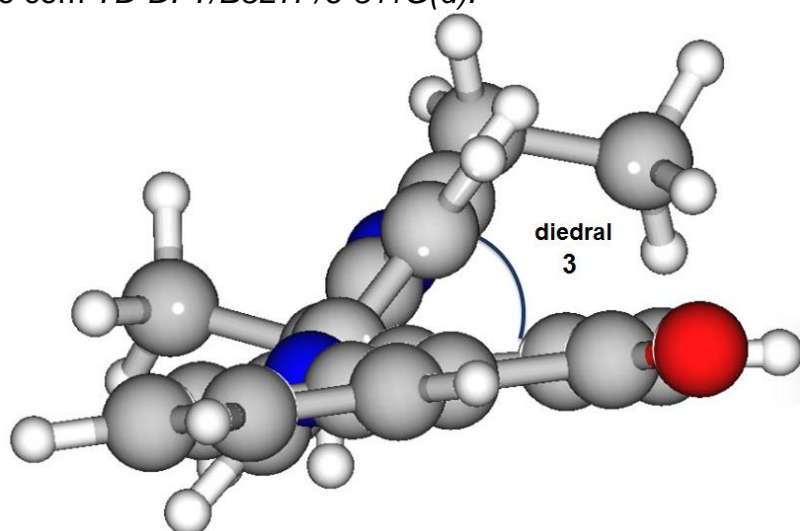
A tabela 5.6 indica que o comprimento da ligação entre o oxigênio (O11) e os anéis da região naftoquinona são compatíveis com ligações duplas com o carbono nas condições de estudo (WILLIAMS, 2004). O diedral 1 formado pelos elementos O11-C7-C5-C4 permite concluir que a região naftoquinona é plana, o nitrogênio do grupo cromóforo (N12) participa do plano, evidenciado pelo ângulo diedral 2 formado pelos elementos C5-C4-C10-N12.

Os ângulos do diedral 4 formado pelos elementos C18-C17-C16-N19, indicam que o nitrogênio (N19) da estrutura pertence ao plano formado pelo anel fenilênico nas três situações.

O comprimento da ligação entre o nitrogênio (N12) e o carbono aromático (C10) é compatível com a dupla ligação das oximas e comprimento da ligação N12-C13 é compatível com uma ligação σ entre um carbono aromático e um nitrogênio em uma estrutura piramidal (WILLIAMS, 2004).

A principal alteração conformacional entre as três condições de análise foi constatada no ângulo de torção (diedral 3) representado na Figura 5.3. Os ângulo se aproxima do indicado em uma pesquisa realizada com o mesmo corante utilizando $HF/6-31G^{21}$ e solventes acetonitrila e ciclohexano, (ADACHI; MURATA, 1998). A diferença de 40 para 44° pode ser atribuída aos efeitos do solvente utilizado no estudo citado.

Figura 5.3: Representação do ângulo diedral 3 da estrutura do *Solvent Blue 22* resultante do calculado com $TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)$.

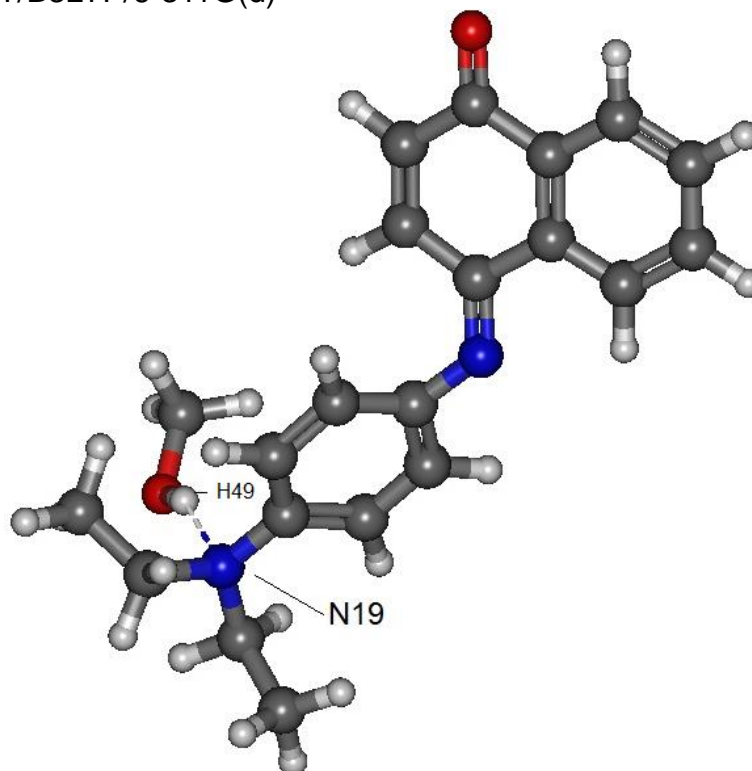


A molécula do corante perdeu planaridade na formação do cluster com uma molécula de metanol e ganhou, na inserção da constante dielétrica do metanol (PCM), indicado na tabela 5.6, indicando que a conformação da molécula é sensível aos efeitos da presença do solvente e das interações intermoleculares.

Na formação do cluster ocorre uma ligação de Hidrogênio entre o H49 e o nitrogênio da região HOMO (N19), representado na Figura 5.4.

²¹ Método HF: Hartree Fock (*ab initio*) com *split valence* (valência dividida) onde os orbitais de valência são definidos por duas funções Gaussianas uma resultante da contração de três e uma pura.

Figura 5.4: Representação da interação entre as estruturas de metanol e do Solvent Blue 22 obtidas TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)



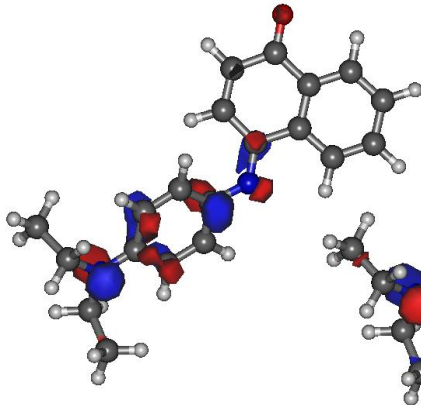
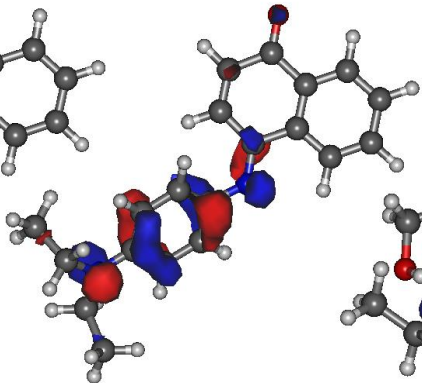
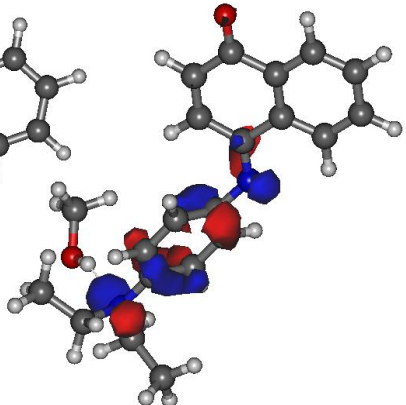
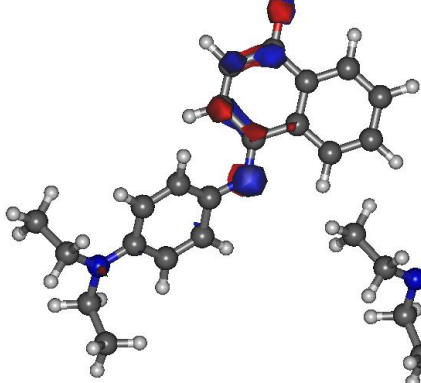
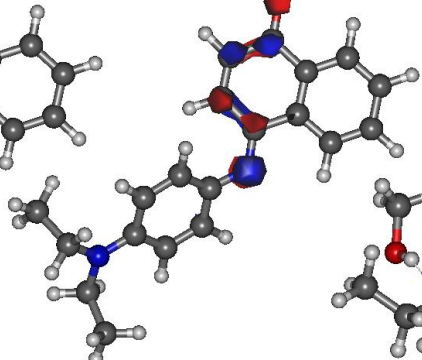
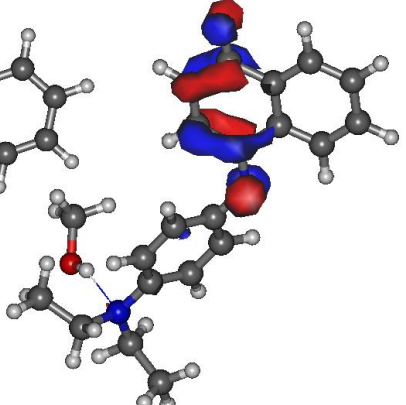
Conformação da estrutura representada com *ball & sticks* com bolas para átomos e paus para ligações. Os átomos de carbono estão em cinza escuro, os hidrogênios em cinza claro, os nitrogênios em azul e os oxigênios em vermelho

5.1.4 Orbitais de fronteira HOMO-LUMO

A diferença de energias do HOMO e LUMO é denominada salto da banda. É um indicador de reatividade da molécula. Quanto menor a diferença energética entre os níveis, maior a capacidade de reação. A energia do salto é denominada energia da banda proibida (CUNHA, 2018; MORGON; CUSTÓDIO, 2018; PEREIRA; LA PORTA; SANTIAGO, 2016).

A tabela 5.7 contém as imagens e energias obtidas com os cálculos computacionais referentes a formação dos orbitais de fronteira. A maior parte do último orbital ocupado (HOMO) está sobre a parte fenilênica da estrutura, enquanto que a do primeiro orbital desocupado (LUMO) está sobre o anel da naftoquinona. O nitrogênio do grupo cromóforo possui partes tanto da região de HOMO como de LUMO.

Tabela 5.7: Representação dos orbitais de fronteira e valores das energias calculadas para o Solvent Blue 22 com *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)*.

	PCM	VÁCUO	CLUSTER
HOMO			
LUMO			
ENERGIA HOMO (eV)	-5,25	-5,22	-5,51
ENERGIA LUMO (eV)	-2,98	-2,72	-2,88
HOMO-LUMO (eV)	2,27	2,50	2,62
HOMO-LUMO (nm)	545	495	473

Conformação da estrutura representada com *ball & sticks* com bolas para átomos e paus representando ligações. Os átomos de carbono estão em cinza escuro, os hidrogênios em cinza claro, os nitrogênios em azul e os oxigênios em vermelho. Região de HOMO e LUMO representadas em azul e vermelho sem transparência onde a alteração de cores indica a mudança de fase do orbital.

Houve alteração na energia tanto do HOMO como do LUMO nas três condições, o salto da banda proibida |HOMO-LUMO| corresponde a um comprimento de onda (tabela 5.8) diferente do $\lambda_{\text{máx}}$.

Tabela 5.8 : $\lambda_{\text{máx}}$, diferença da energia em módulo e comprimento de diferença entre HOMO-LUMO para o Solvent Blue 22 com *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)*.

	$\lambda_{\text{máx}}$	E HOMO - LUMO	$\lambda=c.h/E$
pcm	606,70	2,27	546,19
vácuo	562,26	2,50	495,36
cluster	550,28	2,62	472,65

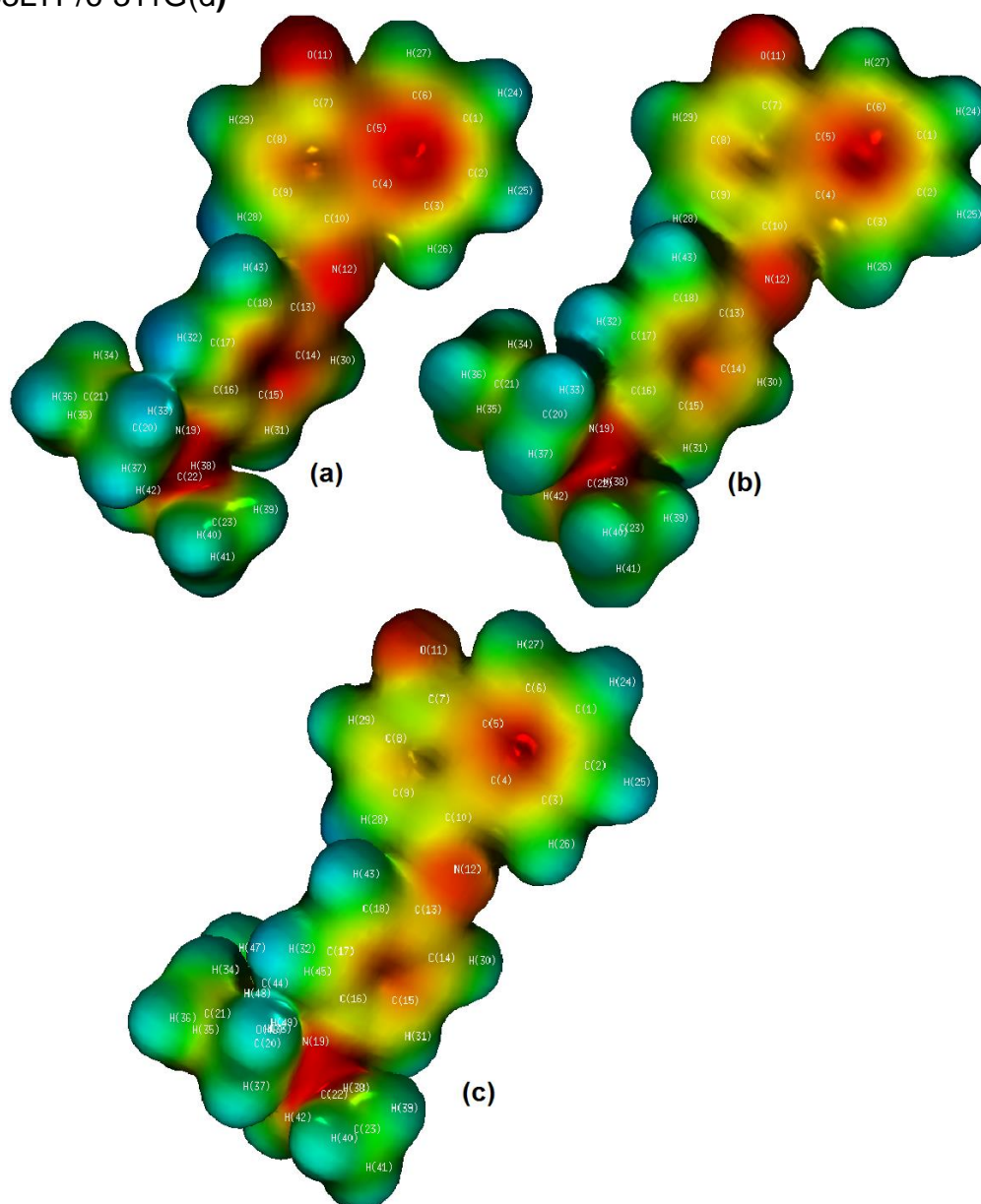
$\lambda_{\text{máx}}$: pico de absorção máximo (nm) , E |HOMO-LUMO| diferença em módulo da energia entre HOMO-LUMO (eV) , λ : comprimento de onda de E |HOMO-LUMO| (nm), $h = 4,13566743(35) \times 10^{-15}$ eV.s
 $c=299.792.458$ m/s , $c \cdot h=1,23984 \times 10^{-06}$ eV.m.

5.1.5 Superfície de potencial eletrostático

A redução da densidade de carga leva a perda do caráter π da ligação e consequentemente elevação do seu comprimento (JOHNSTON, 2001). Considerando este referencial o mapa de potencial eletrostático das estruturas resultantes dos cálculos nas diferentes condições foi gerado e analisado juntamente com o as cargas Mulliken²² visando avaliar os efeitos da inclusão do PCM e do cluster sobre o caráter π do cromóforo. A Figura 5.5 representa o mapa de potencial eletrostático para as três condições de estudo. As regiões com a presença dos nitrogênios e do oxigênio (N12,N19 e O11) apresentam maior abundância de carga negativa seguidos dos anéis aromáticos.

²² *Robert Sanderson Mulliken* foi um químico estadunidense. Pioneiro no trabalho da teoria da Orbital molecular, atualmente a tese mais aceita para explicar as ligações covalentes. Nobel de Química de 1966

Figura 5.5 : Mapa de potencial eletrostático do Solvent Blue 22 obtido com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)



(a)PCM (b) Vácuo (c) Cluster . Região de cargas negativas representadas em vermelho , cargas positivas em azul. Verde e amarelo indicam cargas intermediárias.

As cargas calculadas computacionalmente são a resultante da função densidade de probabilidade do método computacional, são adimensionais. A região do grupo cromóforo possui densidade de carga negativa (N12), assim como as regiões do nitrogênio da imina (N19), o oxigênio ligado ao anel naftoquinona (O11) e as regiões sobre os anéis.

A tabela 5.9 permite visualizar as alterações de carga sobre o grupo cromóforo e alguns elementos vizinhos, incluindo o carbono do ponto de substituição (C18) . Foi evidenciado que a consideração do modelo PCM resultam em densidades de cargas maiores para o nitrogênio (N12), assim como para o conjunto de átomos destacados.

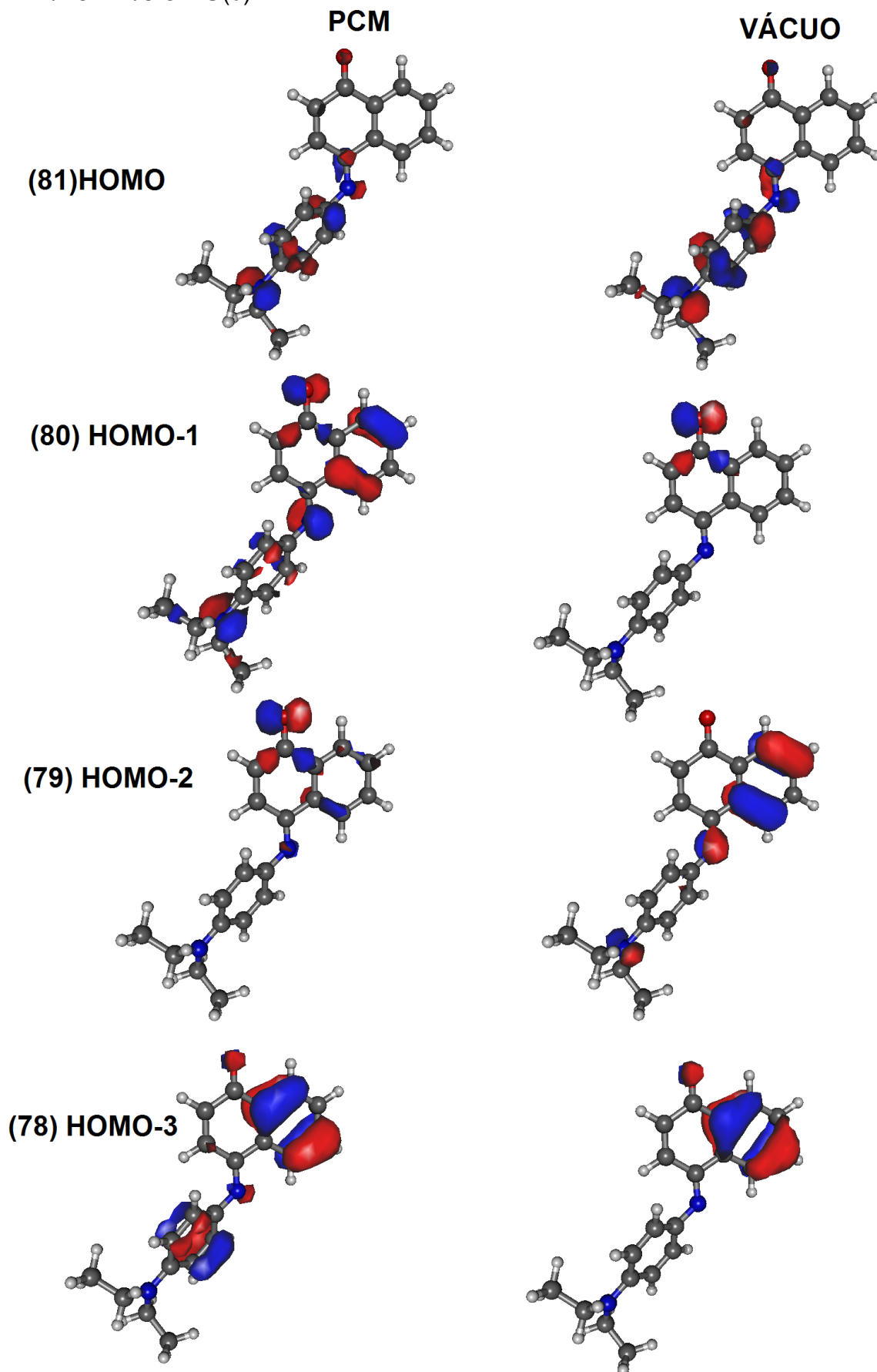
Tabela 5.9 : Cargas Mulliken dos átomos da estrutura de Solvent Blue 22 calculada com *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)*

Num	Elemento	PCM	VÁCUO	CLUSTER
10	C	0,1483	0,1493	0,1485
12	N	-0,3661	-0,3533	-0,3498
13	C	0,1369	0,138	0,1357
18	C	-0,2476	-0,2392	-0,2367
somatorio		-0,3285	-0,3052	-0,3023

(*) Carga Mulliken : adimensional. Indica o resultado da função probabilidade do método computacional empregado.

O impacto na densidade de cargas do cluster é menor, aproximando-se da condição no vácuo. Embora o anel naftoquinona esteja na região do primeiro orbital desocupado (LUMO), possui parcelas significativas dos orbitais HOMO-1, HOMO-2 e HOMO-3, representados na Figura 5.7, justificando a densidade de cargas na região.

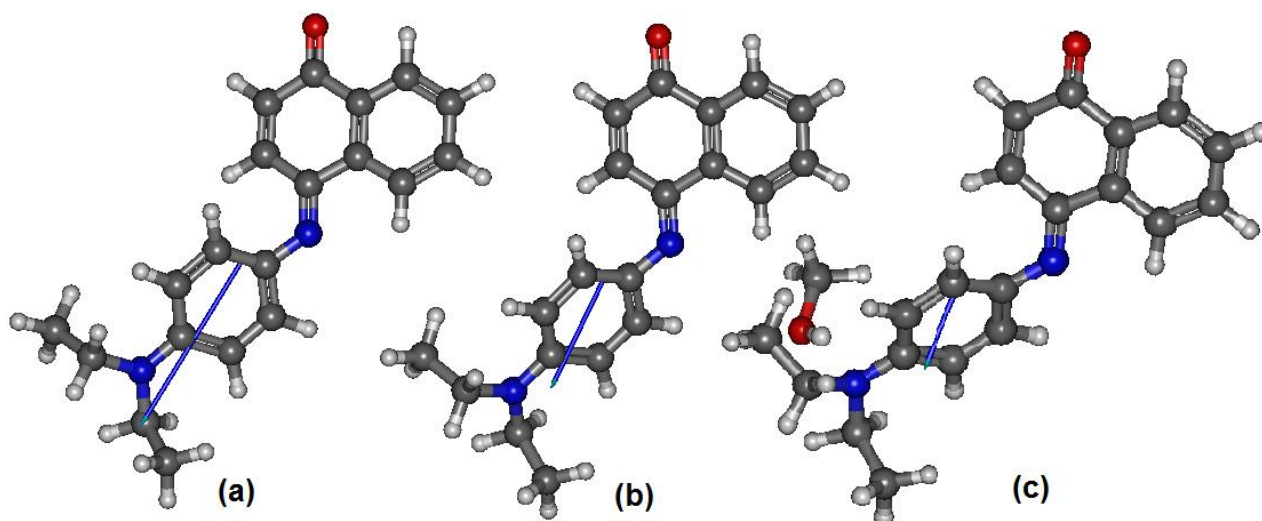
Figura 5.6: Representação dos orbitais 78 a 81 do Solvent Blue 22 , calculados com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)



5.1.6 Momento de dipolo Debye

Uma molécula é denominada polar se o centro de carga negativa não coincidir com o centro de carga positiva, esta situação define um dipolo e pode ser descrito como duas cargas iguais e opostas separadas uma da outra no espaço. O dipolo elétrico tem sentido do polo positivo para o negativo (KONTOGEOORGIS; MARIBO-MOGENSEN; THOMSEN, 2018). O momento de dipolo pode ser afetado pela interação do soluto com o solvente, considerando este fato esta característica foi calculada e evidenciada na 5.10 , visando avaliar os efeitos do uso do PCM e do cluster sobre a estrutura.

Tabela 5.10: Representação e valores do momento de dipolo Debye²³ da estrutura de *Solvent Blue 22* obtidos com *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)*



		X	Y	Z	Escalar
(a) PCM	Nuclear	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
	Electrônico	-11,2878	-18,9490	0,3198	11,4502
	Total	-11,2878	-18,9490	0,3198	11,4502
(b) Vácuo	Nuclear	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
	Electrônico	-7,0836	-1,3627	0,2025	7,2163
	Total	-7,0836	-1,3627	0,2026	7,2163
(c) Cluster	Nuclear	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
	Electrônico	3,9118	-2,3993	-0,8147	4,6607
	Total	3,9118	-2,3993	-0,8147	4,6608

²³ *Petrus Josephus Wilhelmus* Debye nasceu em Maastricht nos Países Baixos (Holanda), em 24 de março de 1884, matemático, físico e engenheiro elétrico.

Conforme visualizado na representação da tabela 5.10 e evidenciado pelo valor escalar do vetor, a molécula é polar. O sentido do vetor, indica que o polo negativo das estruturas esta localizado na região de HOMO, coincidindo com a região onde as maiores diferenças de cargas *Mulliken* foram verificadas (ver Figura 5.6 e tabela 5.9). Considerando o cálculo no vácuo como referência, o uso do PCM aumenta significativamente a polaridade da molécula e, no outro extremo, a presença de uma molécula interagindo diretamente com a molécula do corante (Cluster) gera redução de polaridade.

5.1.7 Estimativa da absorção de radiação com *Woodward-Fieser rule*

A regra de *Woodward-Fieser* (WFR^{24}) é utilizada para estimativa do pico de absorção de substâncias orgânicas, é normalmente aplicada para compostos de uma única classe estrutural com transições do tipo $\pi-\pi^*$ (PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009). A representação na tabela 5.11 foi construída considerando a planaridade total da molécula com o objetivo de estimar o $\lambda_{m\acute{a}x}$ em uma situação de extensão máxima do sistema π , tratou-se de uma estimativa empírica utilizada como referência prévia.

O anel naftoquinona da estrutura da substância tem origem no naftol, composto carbonilado α,β insaturado, a parte fenilênica é um anel aromático duplamente substituído, para estas substâncias a estimativa da regra fornece uma variação relativa abaixo de 10nm.

As conformações do α -naftol e da N,N-p-fenilenodiamina, CAS 90-15-3 e 93-05-0 respectivamente, estão disponíveis em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> acessado em 27/07/2021).

²⁴ As regras de Woodward – Fieser, assim denominadas em homenagem a Robert Burns Woodward e Louis Fieser, são um conjunto de normas determinadas empiricamente que permitem estimar o comprimento de onda de absorção máxima (λ_{max}) no espectro UV-VIS de um determinado composto. Estas previsões baseiam-se no tipo de cromóforos e seus grupos substituintes, bem como desvios no pico de absorção provocados pelo solvente..

Tabela 5.11 Estimativa do pico de absorção do *Solvent Blue 22* utilizando *Woodward-Fieser Rule (WFR)* e dados experimentais.

Esquematização	<i>Woodward-Fieser Rule</i> e dados experimentais		
	α-naftol		
	1 valor base: x= alquil	Previsto	experimental
	2 α substituinte	215	
	3 Carbono com dupla ponte exocíclica	10	
	4 Carbono com dupla ponte exocíclica	5	
	5 γ substituinte	5	
	6 sistema dieno homoanular	18	
		39	
	total para 1-naftol	292	292,308,322
	7 Cromóforo azometina	Estimado (*)	
	190		
N,N-p-fenilenodiamina			
8 Substituinte NH ₂	Previsto	experimental	
9 Valor base anel benzênico	26,5		
10 Substituinte NR ₂	203,5		
total para N,N-p-fenilenodiamina	256,5	250	
Somatória		738,5	

O somatório de partes separadas foi realizado pela autora, não há indicação desta metodologia na WFR. Fonte dos valores previstos em nm (PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009), dados experimentais <https://scifinder.cas.org/scifinder> acesso 30/07/2021, * Estimado: absorção do cromóforo é estimada com base em estruturas, não há determinação experimental do grupo isolado (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016)

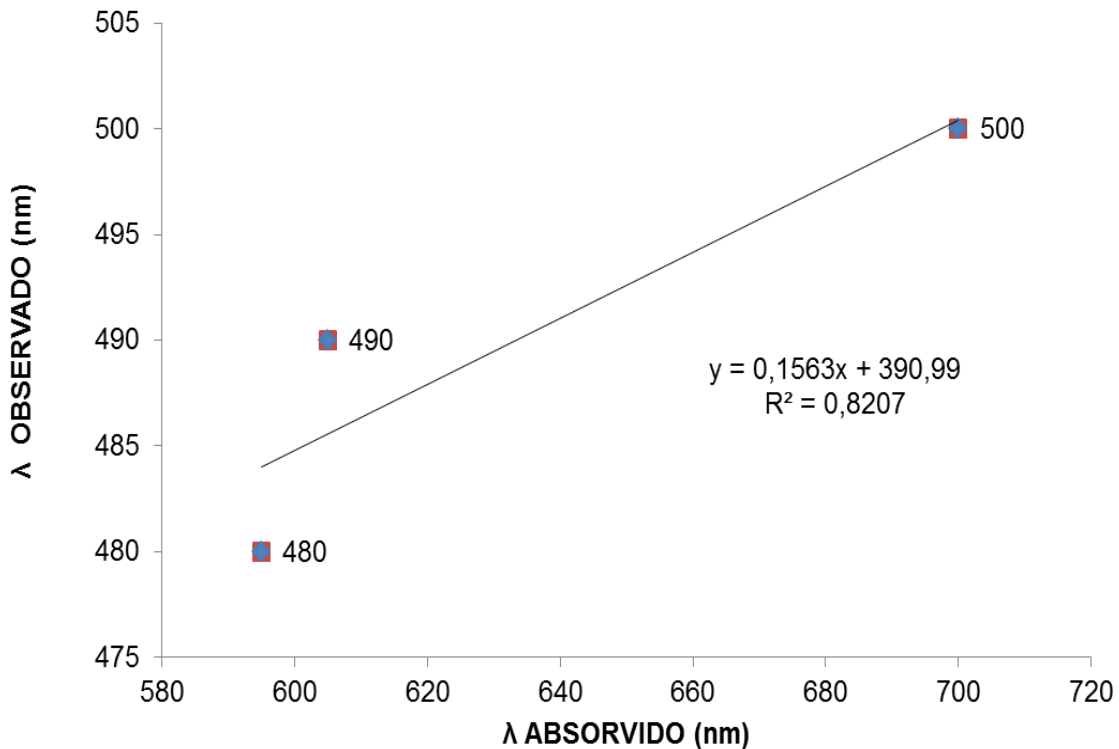
O $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção no *UV-VIS* do *Solvent Blue 22* na tendência a planaridade da estrutura foi estimado em 738,5 nm, portanto espera-se um aumento do comprimento de onda absorvido para uma maior planaridade.

5.1.8 Estimativa da cor na escala RGB ²⁵

Os picos de absorção entre 540 e 610 nm permitem estabelecer uma relação com o comprimento de onda complementar (observado), obtida pela regressão linear construída a partir das informações contidas nos referenciais teóricos que está evidenciada na Figura 5.7 (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016).

²⁵ Escala de cor em vermelho (Red), verde (Green) e azul (Blue)

Figura 5.7 : Relação entre o comprimento de onda absorvido e o observado

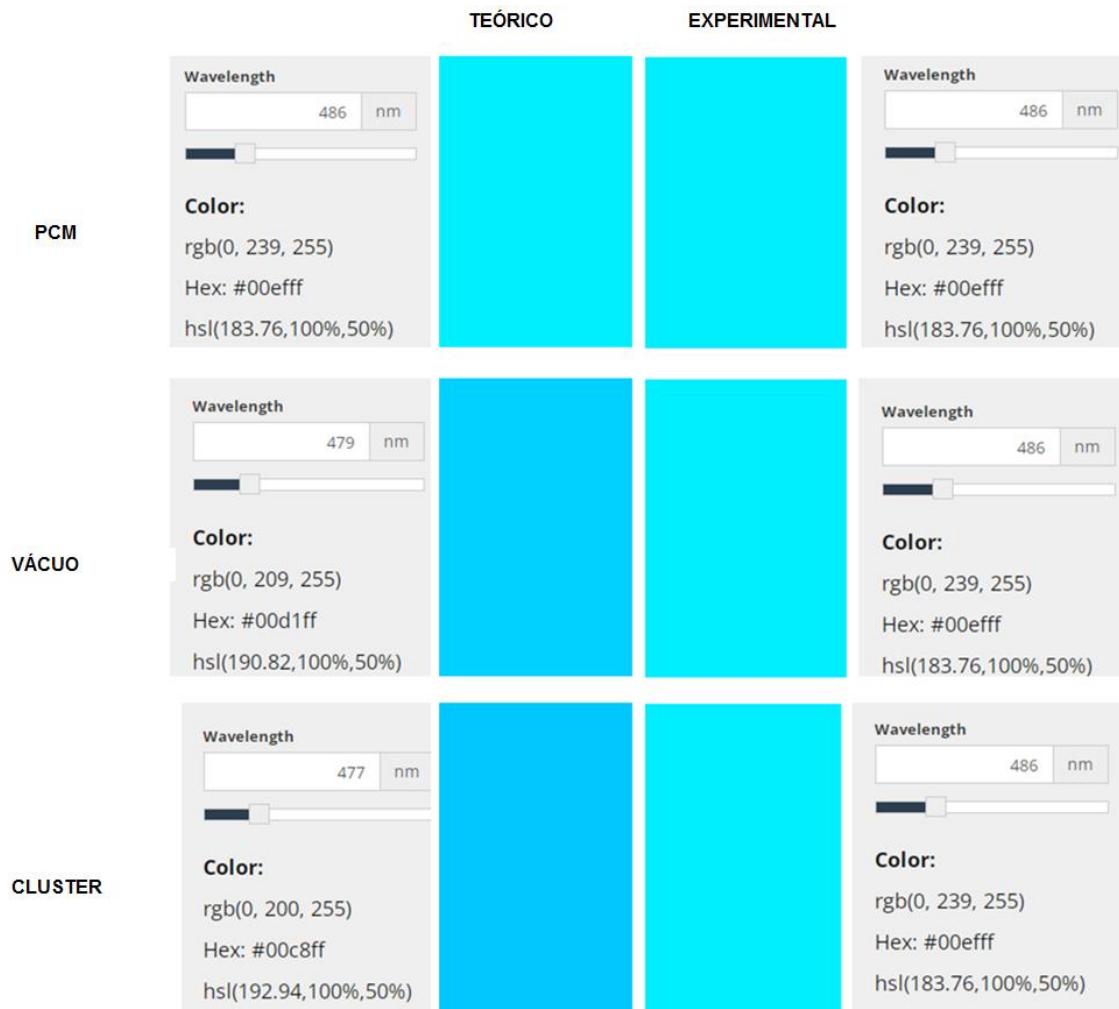


Elaborado a partir de dados da referência bibliográfica (GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, 2016)

Os comprimentos de onda complementares iguais a 486,479 e nm foram calculados com a equação de regressão $\lambda_c = 0,1563 \cdot \lambda_{\text{máx}} + 390,99$ para o estudo com o PCM, no vácuo e na formação do cluster respectivamente. Estes valores referem-se respectivamente aos comprimentos de onda absorvidos calculados teoricamente (606, 562 e 550 nm.).

Utilizando a ferramenta de visualização *RGB* disponível em <https://academo.org/demos/wavelength-to-colour-relationship/>, a Figura 5.8 foi construída contendo a visualização da cor *RGB* esperada e os valores correspondentes a composição de vermelho , verde e azul.

Figura 5.8: Cores na escala RGB estimadas para o Solvent Blue 22



A visualização das cores previstas associadas aos valores da sua composição constantes da Figura 5.8 indica maior proximidade ao estimado para o valor experimental na condição de estudo realizada com o PCM. A formação do cluster com uma molécula de metanol acentua o tom azul do corante.

5.1.9 Resumo do estudo do *Solvent Blue 22*

O $\lambda_{\text{máx}}$ calculado apresenta variação relativa inferior a 10% (60nm). A versão *triple zeta* polarizada 6-311G(d) confere divergência relativa de 0,28% no uso do PCM. Considerando a molécula no vácuo como referência, o uso desta ferramenta reduz a divergência para todas as bases utilizadas, a inclusão de uma molécula de metanol diretamente no *input* do cálculo levou a formação de um cluster que elevou a maior intensidade da cor visualizada na escala RGB.

Na determinação experimental as energias de rotação, translação, os choques e interação com o solvente alteram a absorção, embora o metanol não absorva na mesma região do corante, este estudo sugere que sua presença afeta significativamente o espectro de absorção da substância, não só pelo efeito da solvatação como pela interação com o soluto.

A probabilidade da absorção da radiação luminosa ocorrer com a transição eletrônica em orbitais de fronteira é elevada, atingindo o estado singlete na excitação na três condições de análise.

A maior intensidade do pico de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) foi constatada no estudo com o PCM que apresentou o maior efeito hipercrômico, comprovando a relação da força do oscilador harmônico com esta propriedade.

O espectro UV-VIS calculado indica a presença de dois picos em cada análise, o maior é atribuído a transição $n-\pi^*$ e o segundo a $\pi-\pi^*$.

A energia absorvida para a excitação ao primeiro estado é inferior a energia resultante da diferença entre HOMO-LUMO nas três condições de análise.

O mapa de potencial eletrostático associado as cargas *Mulliken* indicam que o PCM eleva a densidade de carga negativa sobre o nitrogênio do grupo cromóforo, isso implica no maior caráter π dentre as condições e apresenta o menor comprimento da ligação N12-C10 (1,28286 Angstrom). A molécula é polar nas três situações, com o polo negativo na direção da região de HOMO. O uso do PCM acentua a polaridade elevando o momento de dipolo Debye.

O uso da *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)* com o solvente metanol inserido pelo uso do Modelo Polarizável Contínuo (PCM) pode ser definido como procedimento computacional para estudos teóricos computacionais o *Solvent Blue 22* na sua estrutura padrão $C_{20}N_{20}N_{20}$, fornecendo a estimativa da cor RGB.

5.2 Estudo computacional das estruturas substituídas

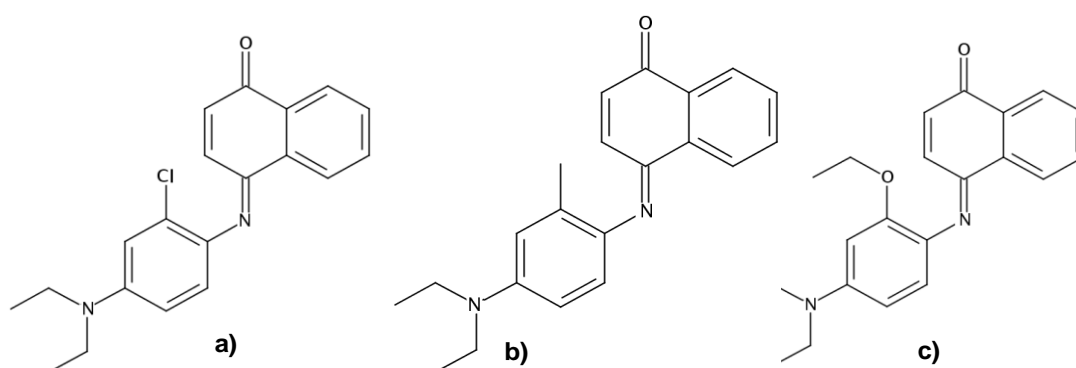
As estruturas decorrentes da substituição da posição X do anel fenilênico por Cl, CH₃ e OCH₂CH₃, foram avaliadas utilizando TD-DFT/ B3LYP/6-311G(d) com as moléculas no vácuo, visando reduzir o número de variáveis e garantir a análise comparativa dos efeitos da substituição.

5.2.1 Estudo de barreira rotacional para as estruturas substituídas

Os cálculos teóricos de estruturas eletrônicas são ferramentas da química teórica, uma vez que as demais propriedades de uma substância estão ligadas a identificação do confômero de menor energia (BIHAIN; SOUSA, 2020). Considerando este referencial associado ao fato de que as versões substituídas possibilitam a ocorrência de confômeros, foi realizado um estudo de barreira para identificação da conformação referente ao ponto de mínimo global.

A estruturas de partida foram preparadas a partir do indicado nos portais *Scifinder* e *Pubchen* (tabela 5.12). Os cálculos iniciais foram realizados em *Gaussian* utilizando TD-DFT/ B3LYP/6-311G(d), as conformações resultantes foram submetidas a variações de ângulos de torção de 5° e novamente trabalhadas com o procedimento computacional da partida.

Tabela 5.12 : Representação das estruturas substituídas, número do CAS, fórmula molecular e nome químico

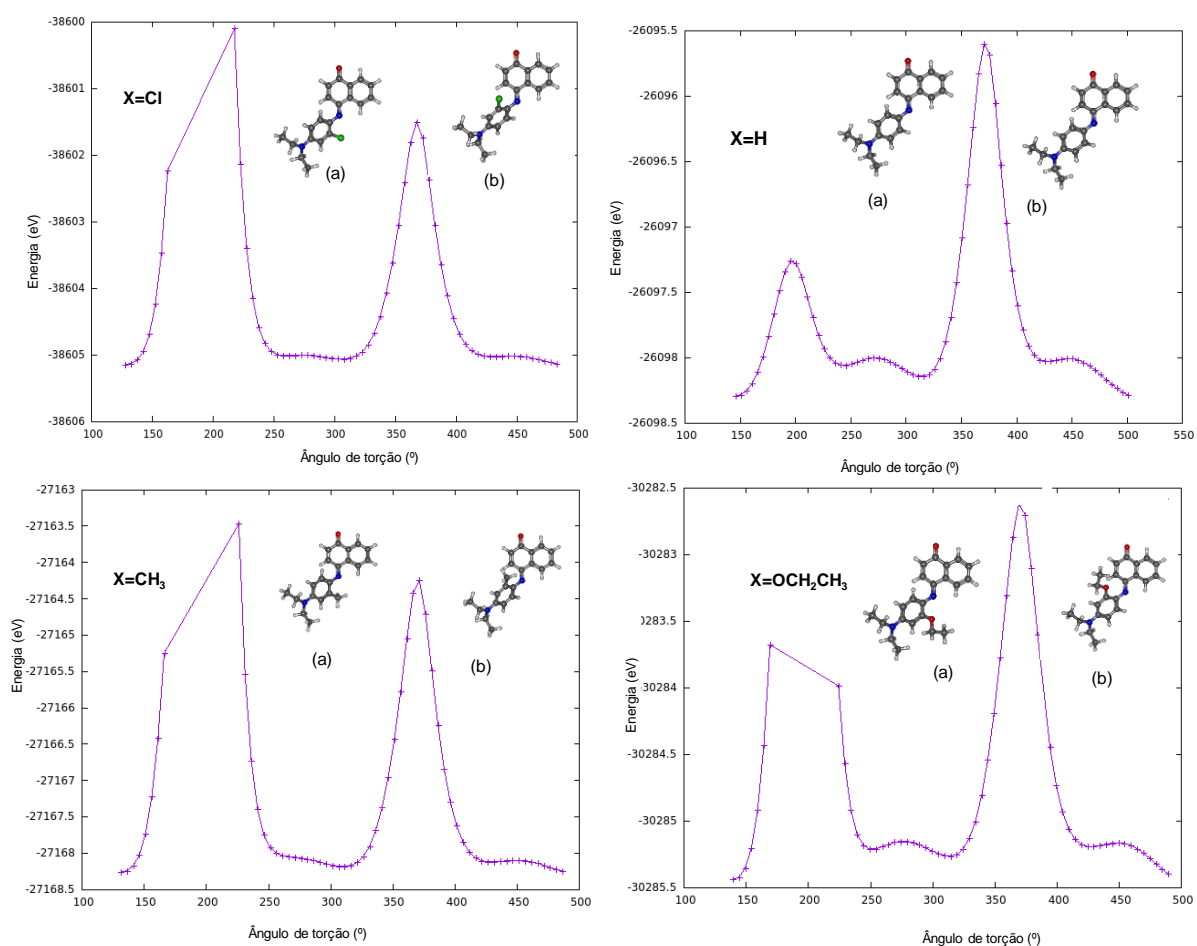


X	CAS	Fórmula molecular	Nome químico em Inglês/Português
a) Cl	2364-00-3	C ₂₀ H ₁₉ Cl N ₂ O	4-[[2-Chloro-4-(diethylamino)phenyl]imino]-1(4H)-naphthalenone 4 - [[2-cloro-4- (dietilamino) fenil] imino] -1 (4H) -naftalenona
b) CH ₃	2363-97-5	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O	4-[[4-(Diethylamino)-2-methylphenyl]imino]-1(4H)-naphthalenone 4 - [[4- (Dietilamino) -2-metilfenil] imino] -1 (4H) -naftalenona
c) OCH ₂ CH ₃	2363-93-1	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂	4-[[4-(Diethylamino)-2-ethoxyphenyl]imino]-1(4H)-naphthalenone 4 - [[4- (Dietilamino) -2-etoxifenil] imino] -1 (4H) -naftalenona

Foram evidenciados duas barreiras rotacionais em cada um dos compostos, representadas na Figura 5.9, há dois confômeros possíveis por substituição, cada um entre as barreiras nos dois hemisférios existentes.

Os picos de energia evidenciados na Figura 5.9 decorrem da interação dos hidrogênios do anel fenilênico e da naftoquinona para o corante na forma padrão, esta barreira é ainda maior nas formas substituídas. A construção do arquivo de *input* em um ou outro hemisfério determina previamente a estrutura resultante, o cálculo computacional resultará na estrutura correspondente ao ponto de menor energia entre as barreiras.

Figura 5.9 : Representação da barreiras de energia para as substituições calculadas com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)



(a) Conformação primeiro ponto de mínimo entre as barreiras , (b) Conformação do segundo ponto de mínimo entre barreiras (2º hemisfério).

As energias e respectivos $\lambda_{\text{máx}}$ para os dois confôrmeros possíveis foram inseridas na 5.13.

Tabela 5.13 : Energia das conformações nos pontos de mínimo e respectivos $\lambda_{\text{máx}}$ para as estruturas substituídas, calculados com *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)*

		Energia (eV)	$\lambda_{\text{máx}}$ calculado (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ experimental (nm)	Varição relativa (nm)	Varição relativa percentual	Energia b-a (eV)
Estrutura (a)	X=Cl	-38.605,2199910	571,98	596,00	-24,02	-4,03	0,069143
	X=H	-26.098,2969986	562,30	605,00	-42,70	-7,06	0,000004
	X=CH ₃	-27.168,4002865	577,92	623,00	-45,08	-7,24	0,133728
	X=OCH ₂ CH ₃	-30.285,4577721	575,94	630,00	-54,06	-8,58	0,014787
Estrutura (b)	X=Cl	-38.605,1508479	621,72	596,00	25,72	4,32	
	X=H	-26.098,2969947	562,26	605,00	-42,74	-7,06	
	X=CH ₃	-27.168,2665586	641,70	623,00	18,70	3,00	
	X=OCH ₂ CH ₃	-30.285,4429852	605,66	630,00	-24,34	-3,86	

As estruturas (a) apresentam energia menor dentre os confômeros ocupando a posição de mínimo global, a variação relativa percentual do $\lambda_{\text{máx}}$ é inferior a 10%, para os dois confômeros em todas as estruturas..

5.2.2 Absorção das radiações

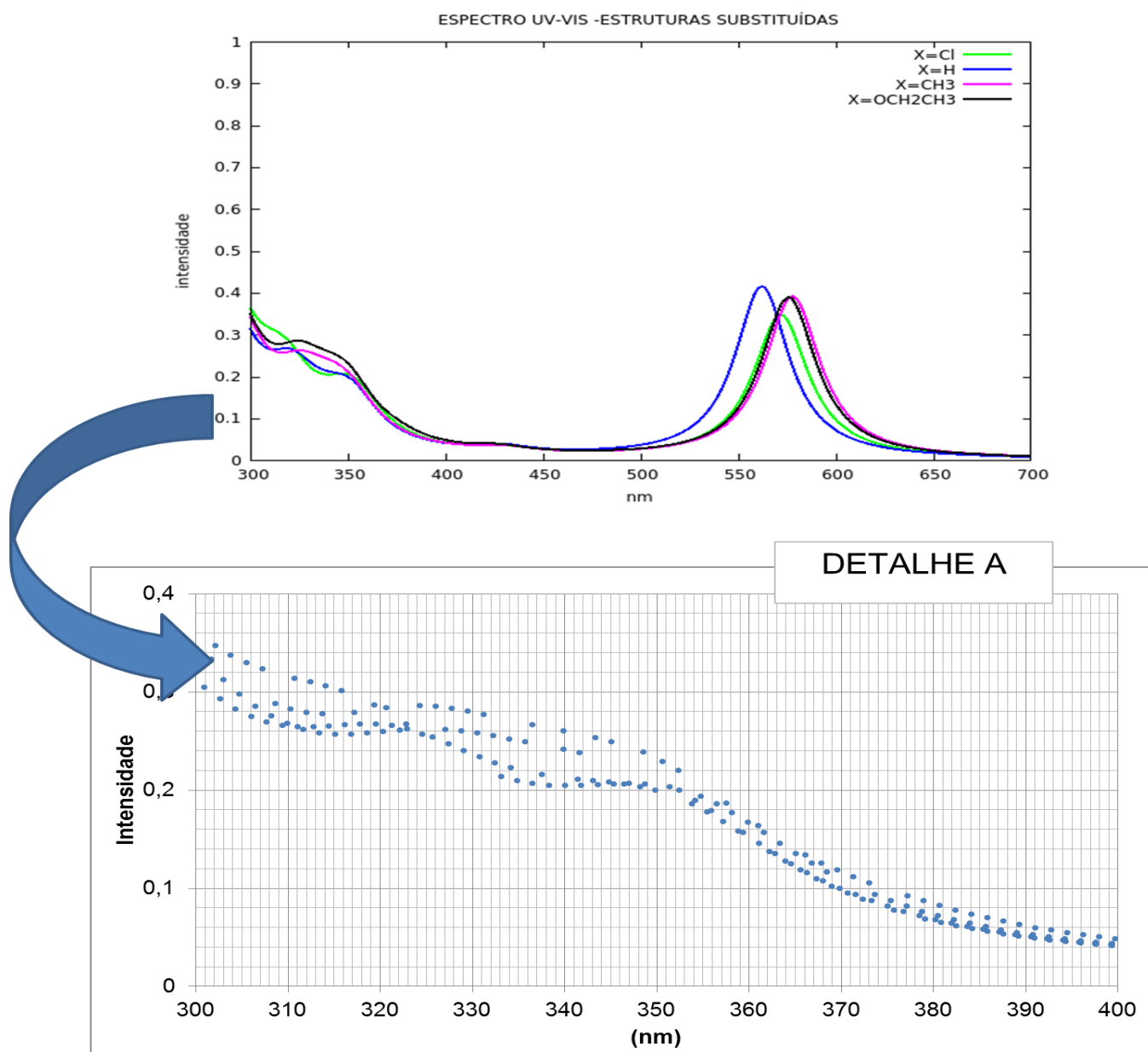
Para as versões substituídas a transição eletrônica ocorre a partir do estado singleto, indicado na tabela 5.14. A força do oscilador é menor nas estruturas substituídas quando comparada a versão padrão (X=H), fato evidenciado na menor altura dos picos representados na Figura 5.10.

Tabela 5.14 : Estados excitados para as estruturas substituídas calculados com *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)*

	Tipo	Energia Absorvida (eV)	Lambda (nm)	Força Oscilador	Pureza	Transição	Coeficiente
Cl	Singlet-A	2,1676	571,98	f=0,3433	<S**2>=0,000	89 -> 90	0,69182
H	Singlet-A	2,2049	562,30	f=0,4110	<S**2>=0,000	81 -> 82	0,69200
CH ₃	Singlet-A	2,1453	577,92	f=0,3876	<S**2>=0,000	85 -> 86	0,69357
OCH ₂ CH ₃	Singlet-A	2,1527	575,94	f=0,3853	<S**2>=0,000	93 -> 94	0,69179

De acordo com os coeficientes, a probabilidade da transição eletrônica envolver os orbitais de fronteira é maior que 0,69 para as três. A pureza da transição indica que não há alteração na orientação dos spins eletrônicos na excitação.

Figura 5.10 : Espectro UV-VIS na opção de $\lambda_{\text{máx}}$ de menor divergência dos experimentais, obtidos com TD-DFT/B3LYP

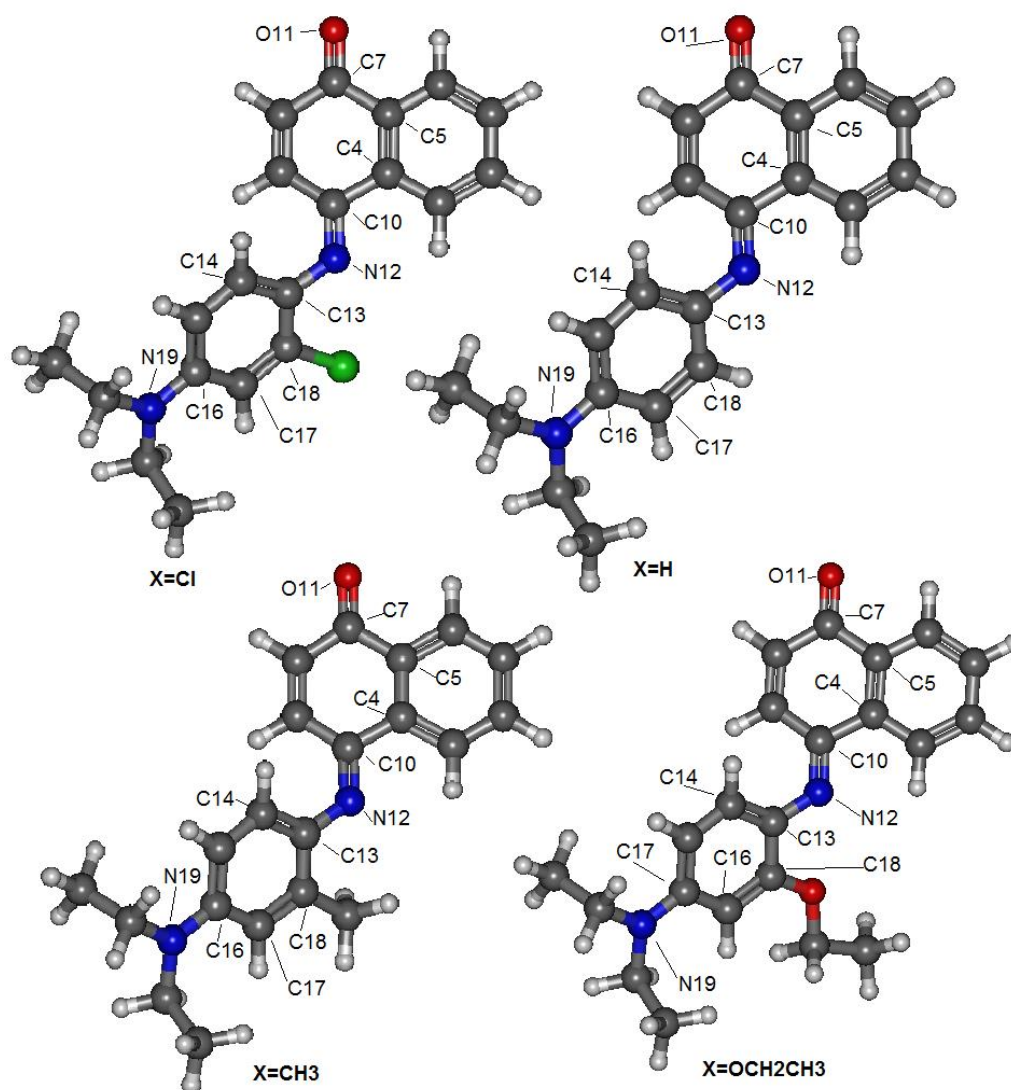


A absorção entre 520 e 620 nm representada na Figura 5.10 é atribuída a transição $n-\pi^*$, o maior valor corresponde ao $\lambda_{\text{máx}}$. O detalhe A representa as transições do tipo $\pi-\pi^*$ em comprimentos de onda próximos a 325 e 350 nm. A ocorrência de dois picos indica que não há a formação de um único sistema π entre os três presentes nas estruturas.

5.2.3 Confôrmeros de maior estabilidade

Os confôrmeros de menor energia apresentam forma não planar, representada na Figura 5.11.

Figura 5.11: Representação da conformação de menor energia para as substituições obtidos com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)



nitrogênio a cor azul, carbono em cinza escuro, Cloro em verde, oxigênio em vermelho e hidrogênios em cinza claro. Representação em *ball & sticks*

Nas imagens da Figura 5.11 a cor azul foi utilizada para representar o nitrogênio (N), verde para o Cloro(Cl), vermelho para o oxigênio (O), cinza para o carbono (C) e cinza claro para o hidrogênio (H). Duas barras representam dupla ligação (σ , π) e uma barra representa uma ligação σ . A representação foi realizada em *ball & sticks* (pau e bola), os números junto a cada elemento foram atribuídos na identificação do elemento

da Matriz-Z utilizada como arquivo de *input* no cálculo computacional. As alterações nas dimensões destacadas foram realizadas e indicadas na tabela 5.15.

Tabela 5.15 : Dimensões nas conformações substituídas do Solvent Blue 22, obtidas com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)

	Anéis naftoquinona		Anel fenilênico					cromóforo(>C=N-)		
	Ligação	Ângulo	Diedral 1	Diedral 2	Diedral 3	Diedral 4	Diedral 5	ligação	ligação	ângulo
	O11-C7	C5-C7-O11	C4-C5-C7-O11	C5-C4-C10-N12	C10-N12-C13-C14	C10-N12-C13-C18	C18-C17-C16-N19	N12-C13	N12-C10	C10-N12-C13
X=Cl	1,223	122,561	179,156	-177,438	-44,433	143,287	-179,533	1,383	1,295	124,893
X=H	1,224	122,502	179,329	-177,934	-40,131	145,917	-179,255	1,386	1,297	125,405
X=CH₃	1,224	122,452	179,458	-178,653	-42,272	144,430	-179,643	1,386	1,298	125,022
X=OCH₂CH₃	1,225	122,475	179,381	-177,302	-41,726	146,303	-179,636	1,382	1,297	125,259

Comprimento de ligação em (Angstrom), Ângulo de ligação e ângulo diedral (°). Valores negativos indicam medições no sentido anti-horário.

Seguindo o verificado na estrutura padrão, nas versões substituídas existem dois planos, um na parte fenilênica e outro na naftoquinona. O nitrogênio do grupo cromóforo permanece no plano do anel proveniente do naftol com o qual mantém seu sistema π estendido em todas as estruturas.

Os comprimentos das ligações entre o nitrogênio do grupo cromóforo N12-C10 são compatíveis com uma ligação dupla das oximas e entre N12-C13 aproxima-se de uma ligação simples com o átomo de nitrogênio em uma estrutura piramidal (WILLIAMS, 2004).

As alterações no ângulos entre os planos (diedral 3 e 4), foram as mudanças estruturais mais significativas verificadas. Estudos da década de 90 realizados com

INDO/S²⁶ em ciano corantes do tipo indoanilinas (cromóforo azometina), relatam uma relação direta entre o ângulo de torção das moléculas e o pico máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$). Estas pesquisas relacionam a perda da planaridade ao desvio batocrômico, as estruturas com maior torção absorvem energia com um comprimento de onda maior, diferente do esperado para uma maior extensão do sistema π (ADACHI; MURATA, 1998; ADACHI; MURATA; NAKAMURA, 1993a, 1993b).

O efeito batocrômico com a perda da planaridade, é diferente da estimativa realizada com *Woodward Fieser Rule (WFR)*, indicando que para a série de corantes derivados do Solvent Blue 22 os efeitos conformacionais torna a técnica não aplicável.

5.2.4 Efeitos das substituições

Considerando como referência a estrutura padrão (X=H), foi verificado que as três estruturas substituídas possuem menor energia no estado fundamental e no primeiro estado excitado, ver tabela 5.17.

A estrutura com menor energia decorrente da substituição com o cloro (Cl), seguida pela com etoxi (OCH₂CH₃) e com metila (CH₃). Os valores do salto da banda |HOMO-LUMO|, são superiores a diferença de energia absorvida para excitação ao primeiro estado. As estruturas decorrentes das substituições com metila e etoxi são mais reativas quando comparadas a padrão, a reatividade diminui com a substituição com cloro (PEREIRA; LA PORTA; SANTIAGO, 2016) .

A energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO são alteradas nas substituições, indicando que mesmo sendo um sistema multicomponentes, com HOMO e LUMO em regiões distintas da estrutura, uma substituição na parte fenilênica altera a energia de ambos. Esse fato difere do verificado por ADACHI;MURATA, 1998, que relata a alteração somente do LUMO ao elevar a extensão do sistema π da parte quinona.

²⁶ *Intermediate Neglect of Differential Overlap* Technique for Spectroscopy : Método semiempírico com parâmetros para produzir energias do estado excitado.

Tabela 5.16 : Energias dos estados fundamentais e excitados para o Solvent Blue 22 e suas substituições, calculadas para as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)

Substituinte	Estado fundamental					Estado Excitado 1			
	Ef (eV)	Diedral 3 (°)	HOMO / LUMO	E HOMO (eV)	E LUMO (eV)	HOMO- LUMO (ev)	Eexc (eV)	E abs (eV)	λ_{MAX} (nm)
Cl	-38.605,22	-44,43	89/90	-5,3838	-2,8539	2,5298	-38.603,05	2,168	571,98
H	-26.098,30	-40,13	81/82	-5,2208	-2,7179	2,5029	-26.096,09	2,205	562,3
CH ₃	-27.168,40	-42,27	85/86	-5,1557	-2,7062	2,4496	-27.166,25	2,145	577,92
OCH ₂ CH ₃	-30.285,46	-41,73	93/94	-5,0591	-2,5758	2,4833	-30.283,31	2,153	575,94

Ef : Energia do estado fundamental , Diedral 3 : ângulo entre o plano dos anéis de naftoquinona e fenilênico, E HOMO : Energia do ultimo orbital ocupado, E LUMO: Energia do primeiro orbital desocupado, Eexc : Energia do estado excitado 1, Eabs: Energia absorvida, λ_{max} : Maior comprimento de onda da radiação absorvida.

Os valores do ângulo diedral 3 foram inseridos na tabela 5.18 para visualização da relação entre esta propriedade e o comprimento de onda absorvido. Este fator foi considerado em pesquisas anteriores, como possível orientador da batocromia em ciano corantes cujo cromóforo é a azometina. A tabela possui a representação desta característica e permite visualizar o efeito da conformação de cada estrutura utilizando *Ball & Stick e Space Filling*

Tabela 5.17 : Ângulos e λ_{\max} das conformações de menor energia do Solvent Blue e suas substituições, calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)

Estrutura	X=H	X=OCH ₂ CH ₃	X=CH ₃	X=Cl
θ : Ângulo diedral 3 (C10-N12-C13-C14)				
λ_{\max} (nm)	-40,1 562	-41,7 576	-42,3 578	-44,4 572
Conformação em Space filling				

(*) representação da estrutura de menor energia com *Ball & Stick* (bola e pau) , (**) visualização em *Space Filling* (espaço preenchido)

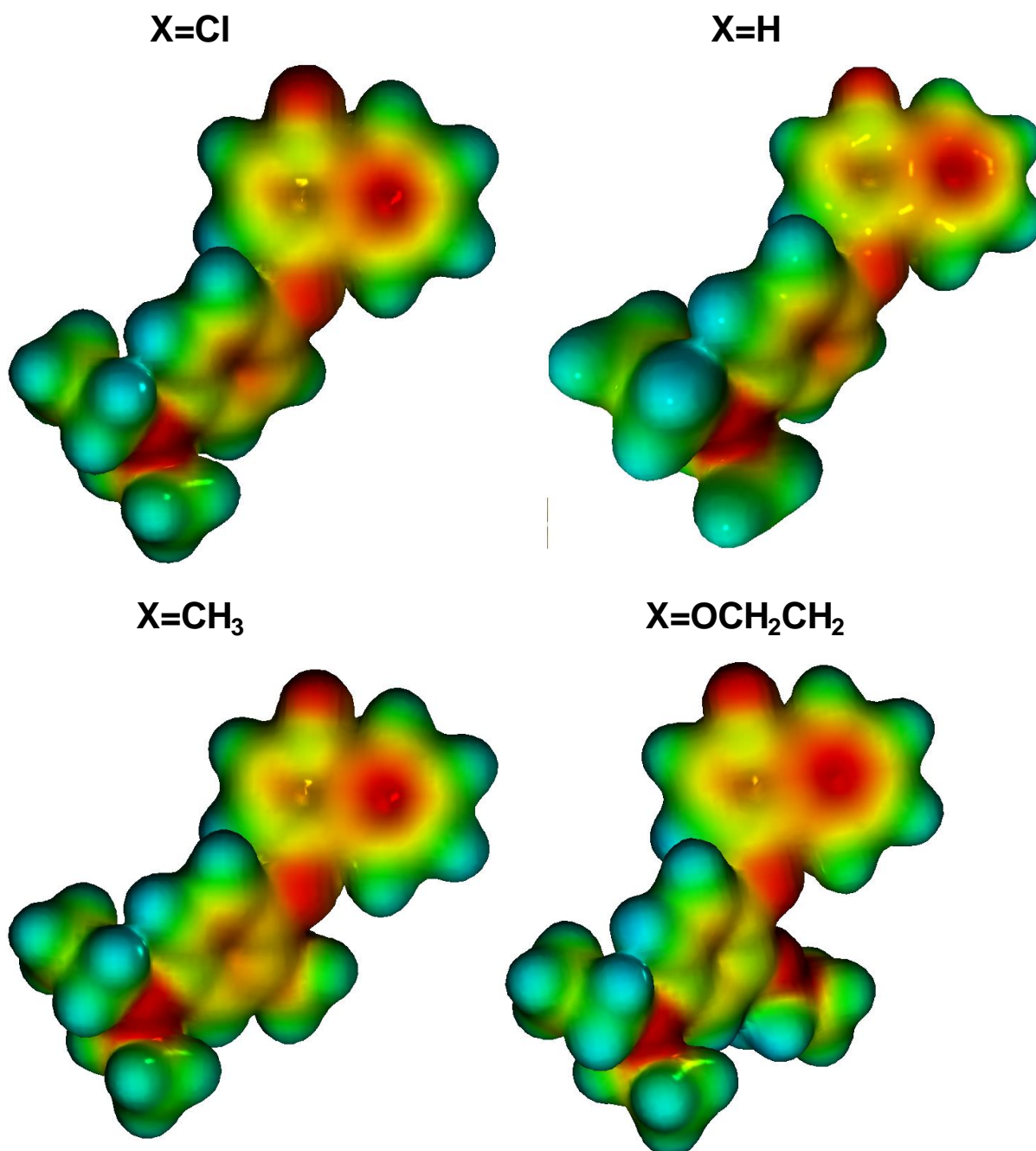
As representações da tabela 5.17 evidenciam que a batocromia ocorre o aumento do ângulo de torção nas moléculas com X=H, X=OCH₂CH₃ e X=CH₃ , a medida que a planaridade diminui o λ_{\max} diminui, divergindo da estimativa realizada com WFR e esperada com ou aumento da extensão do sistema π , porém alinhado com a tendência dos estudos realizados com estruturas similares (ADACHI; MURATA, 1998; ADACHI; MURATA; NAKAMURA, 1993a, 1993b).

O fato da substituição com cloro (X=Cl) divergir das demais é um indicador de que a torção não é o fator determinante na absorção quando a substituição ocorre por um halogênio. Dados experimentais disponíveis para a substituição com Flúor (CAS 2363-95-3) indicam uma redução ainda maior no λ_{\max} (FREEMAN, HAROLD S.; PETERS, 2000).

5.2.5 Superfície de Potencial Eletrostático das substituições

As superfícies de potencial eletrostático, representadas na Figura 5.12 permitem visualizar as áreas de maior concentração de cargas. As áreas em vermelho intenso indicam maior densidade negativa e as azuis positiva, as cores amarelo e verde indicam regiões de densidades intermediárias.

Figura 5.12 : Representação da superfície de potencial eletrostático para o Solvent Blue 22 e substituições calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)



Cargas negativas representadas em vermelho e positivas em azul.

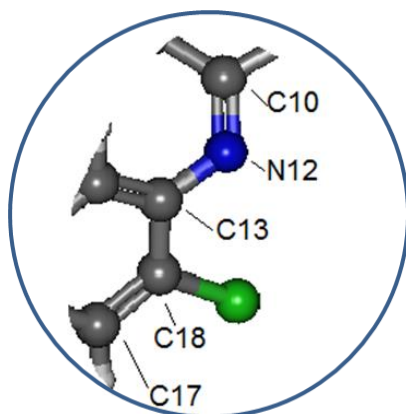
As Figuras permitem evidenciar que as regiões nitrogênio do grupo cromóforo e da imina; do oxigênio e das regiões dos anéis aromáticos possuem a maior concentração de cargas negativas em todas as estruturas.

As cargas de *Mulliken* resultantes do *Gaussian* são adimensionais, referem-se a densidade eletrônica local (densidade de carga sobre o átomo). É o resultante da função probabilidade e dependem do conjunto de bases e do funcional utilizado. Não possuem interpretação física, mas o comparativo indica possíveis efeitos sobre a densidade eletrônica decorrentes da alteração de uma ou mais variáveis no sistema (MULLIKEN, 1955). O método, o funcional, o conjunto de bases e a condição são as mesmas, variando somente o elemento da substituição, portanto o cloro na posição X da substituição ocasiona a redução da probabilidade da presença de elétrons sobre o grupo cromóforo. A tabela 5.18 indica a densidade de cargas sobre a região do cromóforo e dos átomos vizinhos até o ponto da substituição (C18), a maior redução de densidade sobre a região é conferida pela substituição com etoxi.

Tabela 5.18: Cargas *Mulliken* do grupo cromóforo obtidas com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d), moléculas no vácuo.

Num	X=Cl		X=H		X=CH ₃		X=OCH ₂ CH ₃	
	Elemento	Carga(*)	Elemento	Carga(*)	Elemento	Carga	Elemento	Carga(*)
10	C	0,1552	C	0,1492	C	0,1398	C	0,1508
12	N	-0,3438	N	-0,3533	N	-0,3567	N	-0,3290
13	C	0,2257	C	0,1380	C	0,1112	C	0,0921
18	C	-0,1976	C	-0,1994	C	0,0779	C	0,2693
soma		-0,1605		-0,2655		-0,0278		0,1832

(*) Carga Mulliken : adimensional.. Indica o resultado da função probabilidade do método computacional empregado.



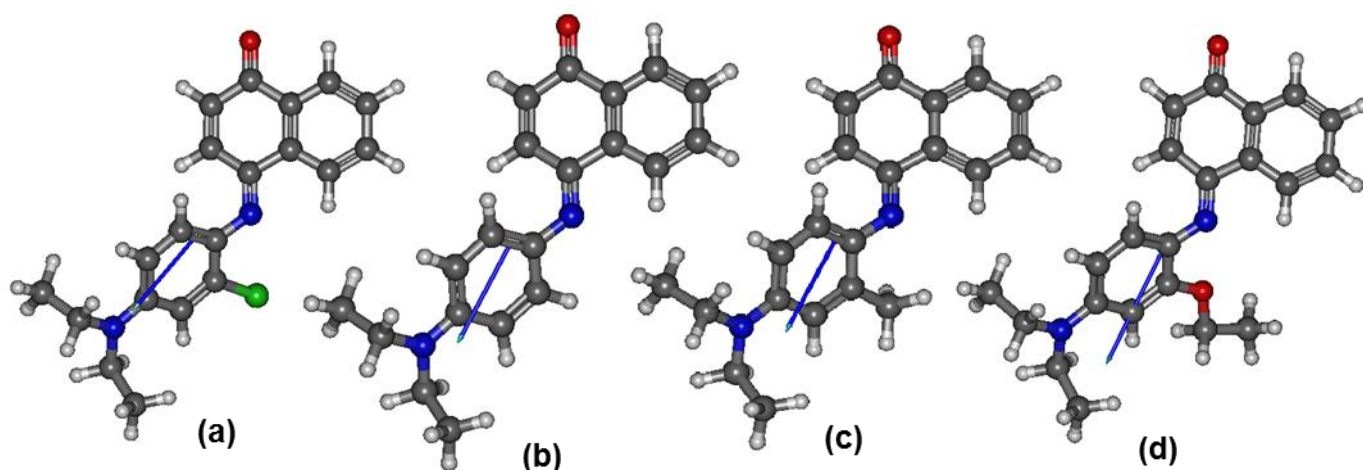
Detalhe dos elementos do grupo cromóforo e região vizinha

5.2.6 Polaridade das estruturas substituídas

A estrutura padrão do *Solvent Blue 22* e as substituídas apresentam polo negativo na direção da fração imina, evidenciado na tabela 5.21. Considerando como referência a estrutura com $X=H$, há um crescimento da polaridade em maior nível para a $X=OCH_2CH_3$, seguida por $X=Cl$ e $X=CH_3$.

A região das iminas em cada estrutura coincide com a uma região de densidade de cargas negativas.

Tabela 5.19 : Representação do momento de dipolo para as estruturas substituídas calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)



		X	Y	Z	Escalar
(a) X=Cl	Nuclear	-0,0000	-0,0000	-0,0000	0,0000
	Electrônico	6,8127	0,3862	-1,1749	6,9240
	Total	6,8126	0,3862	-1,1750	6,9240
(b) X=H	Nuclear	-0,0000	0,0000	-0,0000	0,0001
	Electrônico	-7,0790	-1,3621	0,2025	7,2116
	Total	-7,0790	-1,3621	0,2025	7,2117
(c) X=CH ₃	Nuclear	-0,0000	-0,0001	-0,0000	0,0001
	Electrônico	6,8253	-1,5398	-0,3003	7,0033
	Total	6,8253	-1,5399	-0,3003	7,0033
(d) X= OCH ₂ CH ₃	Nuclear	-0,0001	-0,0001	-0,0000	0,0002
	Electrônico	-8,2410	2,2266	-0,3332	8,5431
	Total	-8,2411	2,2265	-0,3332	8,5431

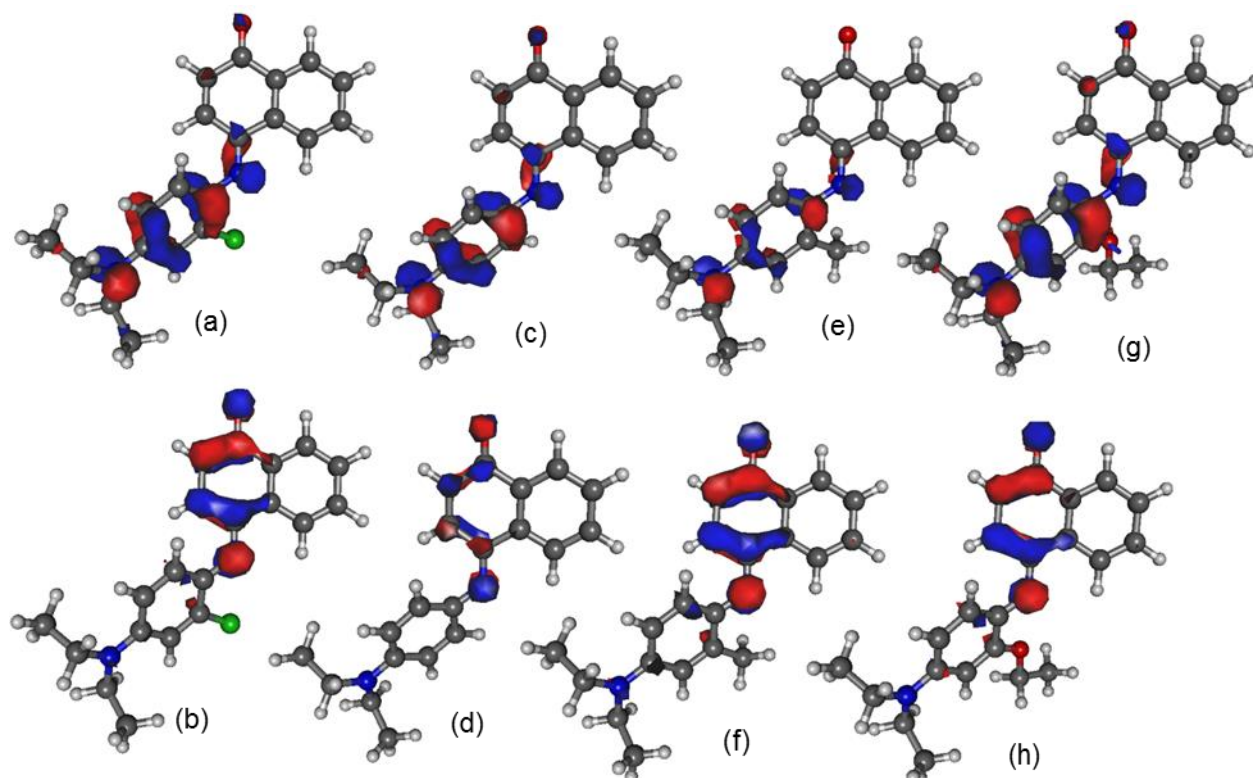
Valores expressos em Debye (D)

5.2.7 Orbitais HOMO e LUMO das substituições

O nível de energia dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) está relacionado com a propriedade de reatividade de uma substância, o crescimento da energia do HOMO indica elevação do caráter elétron-doador, a redução energética no LUMO indica elevação da propriedade elétron-aceitadora (ARROIO; HONÓRIO; SILVA, 2010).

A estrutura padrão do Solvent Blue 22 é multicomponente, possui a região de HOMO e LUMO em partes distintas (5.22a , 5.22e), esta característica não é alterada nas estruturas substituídas. As energias dos orbitais de fronteira constam da tabela 5.20, a versão substituída por cloro apresenta o menor caráter elétron-doador e elétron-aceitador quando comparada as demais.

Tabela 5.20 : Representação e energia dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas substituídas calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)



X=	ORBITAL	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO (eV)
Cl	81 (a)/82 (b)	-5,3838	-2,8539	2,5298
H	93 (c) /94 (d)	-5,2208	-2,7179	2,5029
CH ₃	85 (e) /86 (f)	-5,1557	-2,7062	2,4496
OCH ₂ CH ₃	89 (g) /90 (h)	-5,0591	-2,5758	2,4833

5.2.8 Estimativa das cores RGB para as estruturas substituídas

As cores estimadas apresentam maior intensidade dentro da mesma matiz, evidenciado na tabela 5.23. Os comprimentos de onda complementares de 480,479, 481 e 481 e 442 nm foram calculados com a equação de regressão $\lambda_c = 0,1563x + 390,99$ com $R^2 = 0,8207$, estabelecida conforme descrita na metodologia desta pesquisa, estes valores são complementares aos de 572, 562, 578 e 576 nm calculados para as estruturas com $X=H$, $X=OCH_2CH_3$, $X=CH_3$ e $X=Cl$ respectivamente.

A ferramenta de visualização RGB disponível em <https://academo.org/demos/wavelength-to-colour-relationship/>, foi novamente utilizada para evidenciar as cores e a composição indicadas na tabela. 5.21.

As cores estimadas na escala RGB apresentam-se mais intensas devido ao resultado do comprimento de onda absorvido em maior nível de energia quando comparado aos resultados teóricos.

Tabela 5.21 : Estimativa de cores RGB para as estruturas substituídas calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)

	Teórico	Experimental
(a) X=Cl	<p>Wavelength: 480 nm</p> <p>Color: rgb(0, 213, 255) Hex: #00d5ff hsl(189.88,100%,50%)</p>	<p>Wavelength: 484 nm</p> <p>Color: rgb(0, 230, 255) Hex: #00e6ff hsl(185.88,100%,50%)</p>
(b) X=H	<p>Wavelength: 479 nm</p> <p>Color: rgb(0, 209, 255) Hex: #00d1ff hsl(190.82,100%,50%)</p>	<p>Wavelength: 486 nm</p> <p>Color: rgb(0, 239, 255) Hex: #00efff hsl(183.76,100%,50%)</p>
(c) X=CH ₂	<p>Wavelength: 481 nm</p> <p>Color: rgb(0, 218, 255) Hex: #00daff hsl(188.71,100%,50%)</p>	<p>Wavelength: 488 nm</p> <p>Color: rgb(0, 247, 255) Hex: #00f7ff hsl(181.88,100%,50%)</p>
(d) X= OCH ₂ CH ₂	<p>Wavelength: 481 nm</p> <p>Color: rgb(0, 218, 255) Hex: #00daff hsl(188.71,100%,50%)</p>	<p>Wavelength: 489 nm</p> <p>Color: rgb(0, 251, 255) Hex: #00fbff hsl(180.94,100%,50%)</p>

Utilizado visualizador RGB disponível em <https://academo.org/demos/wavelength-to-colour-relationship/> acesso em 17/10/2021.

6. CONCLUSÃO

Os conjuntos de bases Pople avaliados forneceram $\lambda_{\text{máx}}$ com divergência relativa ao experimental, inferiores a 10%, a base 6-311G(d) apresentou a menor divergência percentual dentre as demais (0,28), considerando a avaliação do Solvent Blue 22 com inclusão do Modelo Polarizável Contínuo (PCM). O efeito da polarização sobre a estrutura gerou aumento da polaridade da molécula e elevação da densidade de cargas sobre a região do cromóforo, quando comparado a molécula no vácuo e na formação de um cluster com o metanol.

O método *TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)* foi utilizado no estudo de barreira rotacional das versões substituídas, indicando a existência de dupla barreira rotacional que leva a duas conformações possíveis com energias distintas, para cada versão substituída. Os confôrmeros mais estáveis para X=H, X=Cl, X=CH₃ e X=OCH₂CH₃ apresentam batocromia com a perda da planaridade, divergindo do esperado com a redução da extensão do sistema π e estimado com a *Woodward Fieser Roules*. A versão substituída por cloro não apresenta a mesma tendência, indicando diferença no norteador da absorção para as substituições com halogênios.

Os picos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) de 562, 572, 578 e 576 nm para o corante na forma padrão e para as versões substituídas com cloro, metila e etoxi respectivamente, são menores que os experimentais, resultando em cores RGB mais escuras dentro da mesma matiz, quando comparadas as estimadas com os valores experimentais de 605,596,623 e 630 nm, para a mesma sequência.

A cor do corante pode ser ajustada controlando o substituinte no anel fenilênico e/ou o ângulo de torção da estrutura. Os grupamentos alquil de maior tamanho tendem a elevar a torção da molécula e, conseqüentemente atenuar a tonalidade azul, este fato não abrange os halogênios, para os quais um estudo específico deve ser realizado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, M.; MURATA, Y. Relationship between π -conjugation size and electronic absorption spectrum: Novel π -conjugation size dependence of indoaniline dyes. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 5, p. 841–845, 1998.

ADACHI, M.; MURATA, Y.; NAKAMURA, S. The Relationship between the Structures and Absorption Spectra of Cyan Color Indoaniline Dyes. **Journal of Organic Chemistry**, v. 58, n. 19, p. 5238–5244, 1993a.

ADACHI, M.; MURATA, Y.; NAKAMURA, S. Theoretical and Experimental Studies of Indoaniline Dyes. A Novel Relationship between Absorption Spectra and Molecular Structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 10, p. 4331–4338, 1993b.

AL-TEMIMEI, F. A.; OMRAN ALKHAYATT, A. H. A DFT/TD-DFT investigation on the efficiency of new dyes based on ethyl red dye as a dye-sensitized solar cell light-absorbing material. **Optik**, v. 208, p. 163920, 2020.

ARI, H.; ÖZPOZAN, T. Monomeric or dimeric? A theoretical and vibrational spectroscopic approach to the structural stability of 5-(4-metoxo benzoyl)-6-(4-metoxo-phenyl)-3-methyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrimidine-4(1H)-on. **Journal of Molecular Structure**, v. 1222, p. 128848, 2020.

ARROIO, A.; HONÓRIO, K. M.; SILVA, A. B. F. DA. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 694–699, 2010.

ARUNKUMAR, A. et al. Quantum chemical investigation of modified coumarin-based organic efficient sensitizers for optoelectronic applications. **European Physical Journal D**, v. 74, n. 2, 2020.

ATKINS, PETER; DE PAULA, JULIO; FRIEDMAN, R. Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry. 2009.

BALDWINSON, T. M.; SHORE, J. **Colorants and Auxiliaries**, **Organic Chemistry and Application**. 2. ed. Manchester, UK: Society of Dyers and Colourists, 1990. v. 1

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

BERHANU, A. L. et al. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 116, p. 74–91, 2019.

BIHAIN, M. F. R.; SOUSA, R. S. Cálculos teóricos para elucidação eletrônica de barreiras rotacionais: teoria e aplicações. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 8, n. 2, p. 136–147, 2020.

CUNHA, S. Topologia Dos Orbitais Moleculares De Polienos Para Deduzir Energias Relativas E Avaliar Aromaticidade. **Química Nova**, v. 41, n. 7, p. 825–832, 2018.

DA SILVA, C. M. et al. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. **Journal of Advanced Research**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2011.

- DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. Basis Set Selection for Molecular Calculations. **Chemical Reviews**, v. 86, n. 4, p. 681–696, 1986.
- DEREVYANKO, N. A.; ISHCHENKO, A. A.; KULINICH, A. V. Deeply coloured and highly fluorescent dipolar merocyanines based on tricyanofuran. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 5, p. 2748–2762, 2020.
- DIVYA, V. V.; SURESH, C. H. Density functional theory study on the donating strength of donor systems in dye-sensitized solar cells. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 17, p. 7200–7209, 2020.
- DONALD L. PAVIA , GARY M. LAMPMAN , GEORGE S. KRIZ, J. R. V. **Introdução a Espectroscopia**. 4^o Edição ed. SP: CENGAGE Learning, 2010.
- DYER, J. R. **Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos**. SP: E. Blucher, 1977, 1969.
- EL-SHAFEI, A.; HINKS, D.; FREEMAN, H. S. Molecular modeling and predicting dye properties. In: **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes**. 2. ed. USA: Woodhead Publishing Limited, 2011. v. 1p. 225–244.
- ELROBY, S. A.; JEDIDI, A. Density functional theory study on two D- π -A-type organic dyes containing different anchoring groups for dye-sensitized solar cells. **Structural Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 1125–1135, 2020.
- ESTEVES-SOUZA, A. et al. Estudo experimental e teórico da redução de bases de schiff derivadas da 3,3-difenilpropilamina. **Quimica Nova**, v. 27, n. 1, p. 72–75, 2004.
- FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n. 1–2, p. 126–148, 1930.
- FREEMAN, HAROLD S.; PETERS, A. T. **Colorants for non-textile applications**. 2. ed. USA: Elsevier, 2000.
- GUPTA, V. P. **Principles and Applications of Quantum Chemistry**. 2. ed. USA: Elsevier, 2016.
- GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞM, K.; GÜRSES, S. **Springer Briefs in Molecular Science Dyes and Pigments**. 2. ed. India: Springer, 2016.
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I, Theory and Methods. In: Proceeding ed. [s.l: s.n.]. p. 24,11-132.
- HERBST, W.; HUNGER, K. **Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications: Third, Completely Revised Edition**. 3. ed. Fankfurt,Germany: WILEY-VCH, 2005.
- ISENMANN, F. A. Corantes. In: **Corantes**. 1^a Edição ed. [s.l.] Timóteo MG, 2013. p. 70–250.
- ISSA I.M., EL SHAFEI A.K., ETAIW S.H., E. S. H. S. Electronic Absorption Spectra of Some Quinoneanils. **Spectroscopy Letters**, v. 9, n. 6, p. 377–390, 1978.
- JAMES, J. P. S. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications. **Journal of Computational Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 221–264, 1989.
- JENSEN, F. Atomic orbital basis sets. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 3, n. 3, p. 273–295, 2013.

- JOHNSTON, S. F. A History of Light and Colour Measurement. **A History of Light and Colour Measurement**, 2001.
- KIM, N.; YOON, S.; PARK, G. **Introduction to Computational Chemistry**. [s.l: s.n.]. v. 15
- KONTOGEORGIS, G. M.; MARIBO-MOGENSEN, B.; THOMSEN, K. The Debye-Hückel theory and its importance in modeling electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 462, p. 130–152, 2018.
- LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. Brookyn Co ed. New York: Pearson, 2014.
- MAAHURY, M. F.; MALE, Y. T.; MARTOPRAWIRO, M. A. DFT Study of Leuco-Indigo and Indigo as Active Material in Dye-Sensitized Solar Cells. **Molekul**, n. 2013, p. 114–120, 2020.
- MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. Chemistry and colors. **Revista Virtual de Quimica**, v. 7, n. 4, p. 1508–1534, 2015.
- MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Funções de base: o ajuste variacional. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–11, 2018.
- MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955.
- ORNA, M. V. **The chemical history of color**. 2. ed. New Rochelle, NY, USA: Springer, 2013. v. 50
- PARR, R. G.; CRAIG, D. P.; ROSS, I. G. Molecular orbital calculations of the lower excited electronic levels of benzene, configuration interaction included. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 12, p. 1561–1563, 1950.
- PASCALE, D. A review of RGB color spaces... from xyY to R'G'B'. **Babel Color**, p. 1–35, 2003.
- PEREIRA, D. H.; LA PORTA, F. A.; SANTIAGO, R. T. New perspectives on the role of frontier molecular orbitals in the study of chemical reactivity: A review. **Revista Virtual de Quimica**, v. 8, n. 2, p. 425–453, 2016.
- PLIEGO, J. R. Modelos contínuos do solvente: Fundamentos. **Quimica Nova**, v. 29, n. 3, p. 535–542, 2006.
- PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; BADERTSCHER, M. **Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data**. 4. ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2009.
- RĂDULESCU-GRAD, M. E.; VISA, A.; MILEA, M. S. Synthesis, spectral characterization, and theoretical investigations of a new azo-stilbene dye for acrylic resins. **Journal of Molecular Structure**, v. 1217, 2020.
- ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 2, p. 69–89, 1951.
- SÁ, É. R. A. DE; COSTA, R. K. M.; SILVA, R. DOS S. Introduction to Computational Quantum Calculations in Ionic and Molecular Systems. **RCT - Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 6, n. 0, 2020.
- SIDDIQUA, U. H.; IRFAN, M.; ALI, S. Computational and experimental study of heterofunctional azo reactive dyes synthesized for cellulosic fabric. **Journal of Molecular**

Structure, v. 1221, p. 128753, 2020.

SINGH, H. B.; BHARATI, K. A. **Handbook of Natural Dyes and Pigments**. 1. ed. New Delhi: Woodhead Publishing India Pvt. Ltd, 2014.

SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Physical Review**, v. 81, n. 3, p. 385–390, 1951.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: More modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 1, p. 1–32, 2013.

SZABO, A.; OSTLUND, N. L. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. [s.l: s.n.].

VENKATESAN, V.; KUMAR, S. K. A.; SAHOO, S. K. Spectrophotometric and RGB performances of a new tetraphenylcyclopenta-derived Schiff base for the quantification of cyanide ions. **Analytical Methods**, v. 11, n. 8, p. 1137–1143, 2019.

WILLIAMS, M. L. **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition**. 84. ed. USA: CRC PRESS, 2004. v. 53

ANEXO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA-COMPUTACIONAL

A equação de Schrodinger

Considerando o princípio de Fermat²⁷, Erwin Schrödinger²⁸ definiu uma equação para descrever o comportamento ondulatório da matéria. Na visão mecânico-quântica a determinação da estrutura e propriedades de um sistema de férmions²⁹ se resume na resolução da Equação de Schrödinger independentemente do tempo e não relativística (1.1) (SZABO; OSTLUND, 2012).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

H : Operador Hamiltoniano nuclear e eletrônico,

Ψ : Função de estado do sistema sob análise.

O operador "H" pode ser expresso por meio da Equação (1.2):

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{8m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi r_{iA} \epsilon_0} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi r_{ij} \epsilon_0} \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Nesta equação os dois primeiros termos representam primeiramente a energia cinética dos elétrons e a seguir a dos núcleos, o terceiro contempla a interação atrativa entre os núcleos e os elétrons e os dois últimos, as energias repulsivas elétron-elétron e núcleo-núcleo respectivamente. O termo " Z_A " refere-se a carga do átomo A, " R_{AB} " a

²⁷ O Princípio de Fermat, em ótica é um princípio do tipo extremo e estabelece que "A trajetória percorrida pela luz ao propagar-se de um ponto a outro é tal que o tempo gasto para percorrê-la é estacionário a respeito das possíveis variações de trajetória."

²⁸ Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (Viena-Erdberg, 12 de agosto de 1887-Viena, 4 de janeiro de 1961) foi um físico teórico austríaco, conhecido por suas contribuições à mecânica quântica.

²⁹ Partículas elementares de spin semi-inteiro que obedecem o princípio de exclusão de Pauli.

distância entre os núcleos A e B e os termos " ∇_i^2 " e " ∇^2 " são os operadores Laplacianos que consideram as coordenadas dos elétrons e núcleos respectivamente.

A equação de Schrödinger só pode ser resolvida de forma exata e analítica para sistemas mais simples, como o átomo de hidrogênio (SZABO; OSTLUND, 2012). Para situações mais complexas, como estruturas com um número maior de átomos, é necessário fazer uso de algumas aproximações e simplificações como a aproximação de Born-Oppenheimer, Hartree-Fock para os métodos *ab initio* e PM7, MNDO para os semi empíricos, por exemplo.(FOCK, 1930);(HARTREE, 1928).1.1

Os métodos semi-empíricos

Os métodos semiempíricos recebem essa denominação devido a utilização de parâmetros obtidos empiricamente para redução de cálculos e, conseqüentemente do tempo computacional. Considera os elétrons da valência sendo aplicado para o estudo de propriedades de moléculas grandes, como por exemplo proteínas, sem tornar seus resultados muito discrepantes quando relacionados aos obtidos experimentalmente (LEVINE, 2014).

O método NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) é a base para todos os métodos semiempíricos utilizados atualmente, dentre eles o método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), utilizado por exemplo em estudos para otimização de nanotubos de carbono, germânio e silício (VARGAS,2009) e o método AM1 (*Austin Model 1*), utilizado em estudos para caracterização de propriedades de nanotubos de ZnO (MORAES,2008). Em 1989 Stewart criou o método PM3 (*Parametrized Model 3*), contando com 21 elementos parametrizados utilizando como base formulações do método AM1. Dentre as implementações feitas, a principal consiste na inclusão de duas gaussianas por átomo ao invés de quatro, na função de repulsão nuclear, como no método AM1 (JAMES, 1989); (STEWART, 2013). Stewart fez uma nova parametrização no método PM3 e implementou o método PM5, aumentando de 21 para 37 elementos parametrizados, no programa MOPAC 2002. Ele implementou o método PM6 no programa MOPAC 2009, aumentando para 70 o número de elementos parametrizados e o método PM7 no programa MOPAC 2012, no qual foi feita uma reotimização dos parâmetros implementados no método PM6 (STEWART, 2013). O método PM7 é considerado uma nova versão do AM1, PM3 com 83 parametrizações, usando dados experimentais e alguns *ab initio* para os átomos: H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb,

Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Lu, Hf, Ta, W, Ph, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, + 15 *lathanide sparkles*. Além de redução no tempo computacional, o PM7 é mais preciso e com correção de graves erros do PM3 e AM1. A Tabela A.1 mostra a comparação entre os métodos semiempíricos quanto ao número de compostos usados para parametrização.

Quadro A1 - comparação entre os métodos semiempíricos quanto ao número de compostos usados para parametrização

ANO	MÉTODO	Compostos usados para parametrização experimental	
1977	MNDO	39	Experimental
1985	AM1	~200	Experimental
1989	PM3	~500	Experimental
2007	PM6	> 9000	Experimental e <i>ab initio</i>
2012	PM7	> 9000	Experimental e <i>ab initio</i>

Os métodos *ab initio*

Métodos *ab initio* (“desde o princípio”), buscam a resolução das auto-funções pelo Hamiltoniano fundamental sem parametrizações, ou seja, partindo-se apenas das constantes fundamentais, considerando-se todas as interações eletrônicas em uma molécula (PARR; CRAIG; ROSS, 1950). Apresenta como vantagens a confiabilidade e exatidão dos resultados para sistemas de poucos átomos. Portanto, poderiam ser usados como parâmetro para conferir o desempenho de outros dados calculados com métodos semiempíricos. Entretanto em sistemas muito grandes pode tornar o tempo computacional alto devido ao grande número de combinações causadas pelo elevado número de auto-funções

O método Hartree-Fock

Método Hartree-Fock possuiu aproximações para redução da complexidade dos calculos para estrutura polietrônicas (HARTREE, 1928);(FOCK, 1930);(SLATER, 1951). Baseia-se na combinação do princípio variacional com a função de onda de um sistema molecular, representada por um determinante de Slater, utilizando-se da aproximação de Born-Oppenheimer (SZABO; OSTLUND, 2012). Pelo fato de os determinantes de Slater apresentarem-se como funções grandes e de difícil resolução, são utilizados conjuntos de funções de base para a realização dos estudos teóricos. As

funções de base mais utilizadas são as do tipo gaussianas já que há mais facilidade em resolver as integrais desse tipo de função. As funções do tipo gaussianas podem ser escritas em coordenadas cartesianas, como mostra a equação 1.3, de modo que l , m e n são números inteiros, N é a constante de normalização e o valor de r pode ser obtido com a equação 1.4 (LEVINE, 2014).

$$G(x, y, z) = Nx^l y^m z^n e^{-ar^2} \quad (1.3)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (1.4)$$

A expansão dos orbitais em conjunto fixo de funções de base foi proposto por Roothaan com o objetivo de limitar a variação dos orbitais (ROOTHAAN, 1951), e este método ficou conhecido como método de Hartree-Fock-Roothaan.

A Teoria do Funcional de Densidade - DFT

Hohenberg e Kohn, 1964, demonstraram que a energia exata de um sistema de muitos corpos no estado fundamental não-degenerado pode ser determinada por meio do estudo de sua densidade eletrônica, equações 1.5 e 1.6, de tal modo que a energia é dependente da densidade do sistema no estado fundamental, ou seja, a energia é um funcional da densidade. Kohn e Sham, 1965, aperfeiçoaram a TD-DFT utilizando uma abordagem diferente e incluíram um termo referente ao potencial de troca e correlação eletrônica.

$$E_v[\rho(r)] = \int x(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (1.5)$$

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (1.6)$$

A TD-DFT possibilita o estudo das propriedades fundamentais de sistemas moleculares, utilizando como ferramenta a densidade eletrônica. Porém, a relação entre a energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o potencial de ionização apenas pode ser feito utilizando-se um potencial de troca e correlação exato (KIM; YOON; PARK, 2012). O que ocasiona valores diferentes nas energias obtidas pelo método de Kohn-Sham e pelo método de Hartree-Fock. De modo geral, a utilização de metodologias híbridas, onde as energias de troca são calculadas utilizando-se o método de Hartree-Fock, são mescladas com as energias de correlação e de troca obtida com a TD-DFT com o intuito de otimizar o desempenho das energias calculados utilizando-se o TD-DFT (BECKE, 1993).

APÊNCIDE A : RESULTADOS COMPLEMENTARES

Quadro 7.1 : Conformações no ponto mínimo global e local das estruturas, obtidas com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)

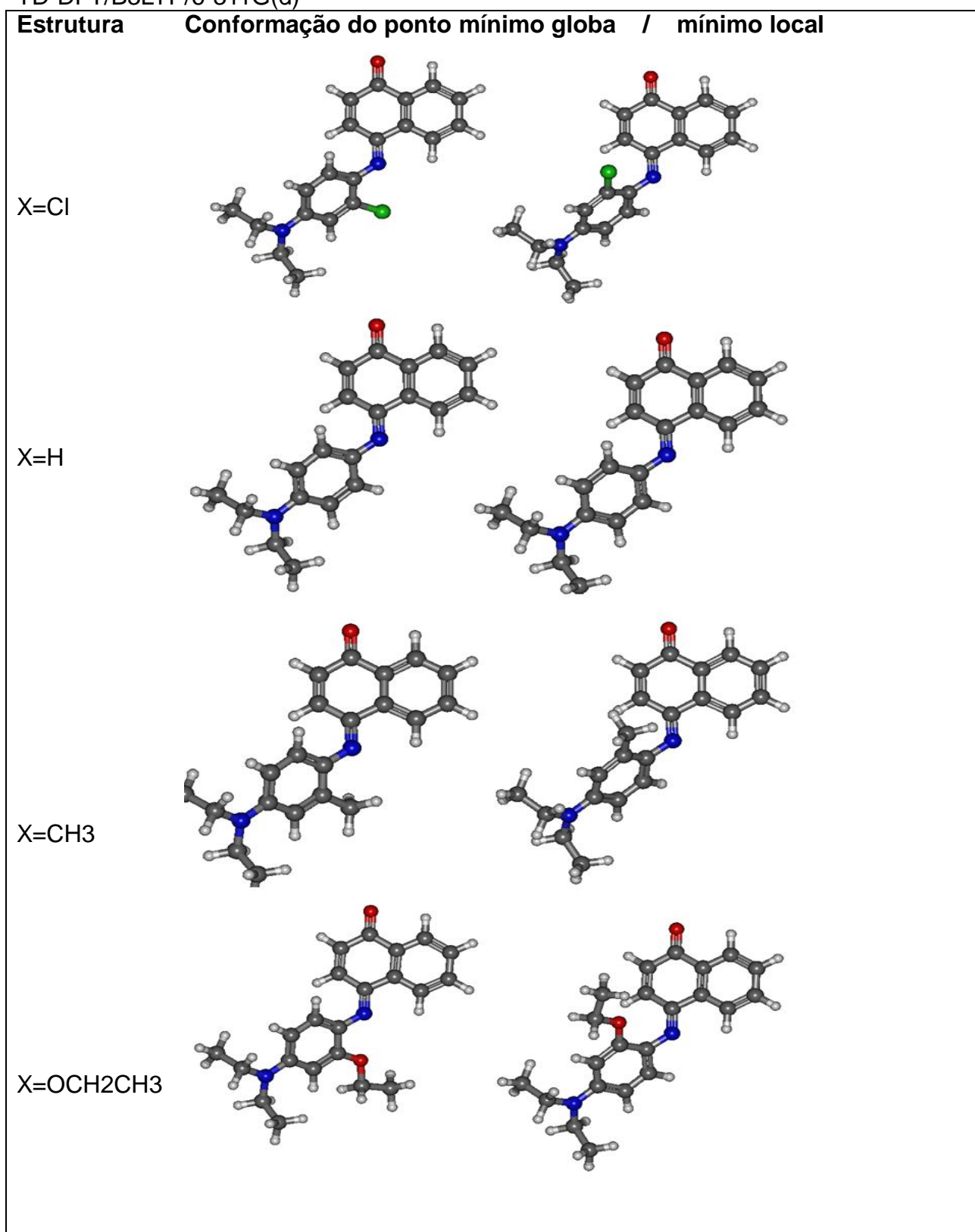


Tabela 7.1: Cargas Mulliken Calculadas com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d) . Estrutura de Solvent Blue X=H, conformação em mínimo local

Elemento	Número	Região	PCM	vácuo	cluster
C	1	anel quinona 1	-0,1974	-0,1829	-0,1817
C	2	anel quinona 1	-0,1932	-0,1813	-0,1806
C	3	anel quinona 1	-0,1716	-0,1485	-0,1468
C	4	anel quinona 1	-0,0088	-0,0127	-0,0122
C	5	anel quinona 1	-0,1045	-0,1106	-0,1098
C	6	anel quinona 1	-0,1899	-0,1709	-0,1697
H	24	anel quinona 1	0,2164	0,1966	0,1989
H	25	anel quinona 1	0,2173	0,1961	0,1984
H	26	anel quinona 1	0,2111	0,2101	0,2117
H	27	anel quinona 1	0,2094	0,2138	0,2155
C	7	anel quinona 2	0,2696	0,2681	0,2689
C	8	anel quinona 2	-0,2698	-0,2534	-0,2501
C	9	anel quinona 2	-0,2003	-0,1986	-0,1953
O	11	anel quinona 2	-0,3742	-0,3148	-0,3098
H	28	anel quinona 2	0,2567	0,2419	0,2422
H	29	anel quinona 2	0,2153	0,2080	0,2110
N	12	cromóforo	-0,3661	-0,3533	-0,3498
C	13	cromóforo	0,1369	0,1380	0,1357
C	10	cromóforo	0,1483	0,1493	0,1485
C	14	fenileno	-0,2209	-0,1994	-0,1955
C	15	fenileno	-0,2887	-0,2758	-0,2613
C	16	fenileno	0,3635	0,3657	0,2959
C	17	fenileno	-0,2917	-0,2769	-0,2621
C	18	fenileno	-0,2476	-0,2392	-0,2367
H	30	fenileno	0,2086	0,1980	0,2006
H	31	fenileno	0,2315	0,2071	0,2091
H	32	fenileno	0,2312	0,2064	0,2131
H	43	fenileno	0,2386	0,2201	0,2201
N	19	imina	-0,3807	-0,3900	-0,4135
C	20	imina	-0,3551	-0,3508	-0,3324
C	21	imina	-0,5959	-0,5891	-0,6279
C	22	imina	-0,3573	-0,3527	-0,3716
C	23	imina	-0,5956	-0,5892	-0,5970
H	33	imina	0,2347	0,2249	0,2199
H	34	imina	0,2191	0,2220	0,2155
H	35	imina	0,2168	0,2093	0,2307
H	36	imina	0,2162	0,2069	0,2088
H	37	imina	0,2401	0,2212	0,2238
H	38	imina	0,2357	0,2260	0,2279
H	39	imina	0,2190	0,2231	0,2244
H	40	imina	0,2169	0,2092	0,2101
H	41	imina	0,2163	0,2068	0,2129
H	42	imina	0,2399	0,2210	0,2396
C	44	metanol	—	—	-0,4169
H	45	metanol	—	—	0,1864
O	46	metanol	—	—	-0,5723
H	47	metanol	—	—	0,1822
H	48	metanol	—	—	0,2066
H	49	metanol	—	—	0,4348

Tabela 7.2 : Cargas Mulliken das substituições calculadas com as moléculas no vácuo com TD-DFT/B3LYP/6-311G(d), estruturas na conformação de mínimo global.

Número	Região		Cl		H		CH3		OCH2CH3
1	anel quinona 1	C	-0,1814	C	-0,1828	C	-0,1814	C	-0,1838
2	anel quinona 1	C	-0,1815	C	-0,1813	C	-0,1859	C	-0,1818
3	anel quinona 1	C	-0,1446	C	-0,1485	C	-0,1449	C	-0,1503
4	anel quinona 1	C	-0,0181	C	-0,0127	C	-0,0161	C	-0,0176
5	anel quinona 1	C	-0,1090	C	-0,1106	C	-0,1096	C	-0,1102
6	anel quinona 1	C	-0,1701	C	-0,1709	C	-0,1722	C	-0,1717
24	anel quinona 1	H	0,1984	H	0,1967	H	0,1967	H	0,1946
25	anel quinona 1	H	0,1988	H	0,1961	H	0,1952	H	0,1939
26	anel quinona 1	H	0,2228	H	0,2101	H	0,2165	H	0,2128
27	anel quinona 1	H	0,2149	H	0,2138	H	0,2138	H	0,2121
7	anel quinona 2	C	0,2686	C	0,2680	C	0,2687	C	0,2671
8	anel quinona 2	C	-0,2495	C	-0,2534	C	-0,2542	C	-0,2544
9	anel quinona 2	C	-0,1943	C	-0,1986	C	-0,1956	C	-0,1988
11	anel quinona 2	O	-0,3103	O	-0,3147	O	-0,3155	O	-0,3183
28	anel quinona 2	H	0,2416	H	0,2419	H	0,2414	H	0,2388
29	anel quinona 2	H	0,2107	H	0,2081	H	0,2077	H	0,2058
10	cromóforo	C	0,1552	C	0,1492	C	0,1398	C	0,1508
12	cromóforo	N	-0,3438	N	-0,3533	N	-0,3567	N	-0,3290
13	cromóforo	C	0,2257	C	0,1380	C	0,1112	C	0,0921
14	fenileno	C	-0,2312	C	-0,2392	C	-0,2349	C	-0,2313
15	fenileno	C	-0,2709	C	-0,2769	C	-0,2755	C	-0,2821
16	fenileno	C	0,3707	C	0,3657	C	0,3742	C	0,3927
17	fenileno	C	-0,2189	C	-0,2757	C	-0,3226	C	-0,4171
18	fenileno	C	-0,1976	C	-0,1994	C	0,0779	C	0,2693
30	fenileno	H	0,2236	H	0,2201	H	0,2197	H	0,2207
31	fenileno	H	0,2095	H	0,2064	H	0,2047	H	0,2034
32	fenileno	H	0,2371	H	0,2072	H	0,2047	H	0,2424
43	fenileno	Cl	-0,0622	H	0,1981	C	-0,6633	O	-0,3202
44	fenileno					H	0,2238	C	-0,2539
45	fenileno					H	0,2361	C	-0,6104
46	fenileno					H	0,2041	H	0,2007
47	fenileno							H	0,1977
48	fenileno							H	0,2222
49	fenileno							H	0,2218
50	fenileno							H	0,2050
19	imina	N	-0,3933	N	-0,3900	N	-0,3943	N	-0,3962
20	imina	C	-0,3542	C	-0,3527	C	-0,3508	C	-0,3509
21	imina	C	-0,5896	C	-0,5891	C	-0,5889	C	-0,5896
22	imina	C	-0,3517	C	-0,3508	C	-0,3505	C	-0,3502
23	imina	C	-0,5894	C	-0,5892	C	-0,5893	C	-0,5892
33	imina	H	0,2279	H	0,2260	H	0,2255	H	0,2210
34	imina	H	0,2258	H	0,2231	H	0,2230	H	0,2211
35	imina	H	0,2095	H	0,2092	H	0,2088	H	0,2102
36	imina	H	0,2092	H	0,2068	H	0,2059	H	0,2056
37	imina	H	0,2227	H	0,2210	H	0,2203	H	0,2216
38	imina	H	0,2256	H	0,2250	H	0,2248	H	0,2261
39	imina	H	0,2216	H	0,2220	H	0,2221	H	0,2232
40	imina	H	0,2106	H	0,2093	H	0,2087	H	0,2080
41	imina	H	0,2084	H	0,2069	H	0,2064	H	0,2064
42	imina	H	0,2231	H	0,2213	H	0,2206	H	0,2201
total			0,0002		0,0000		0,0002		0,0003

Figura 7.1 : Espectro UV-VIS , estrutura X=CH3, ponto de mínimo global, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),

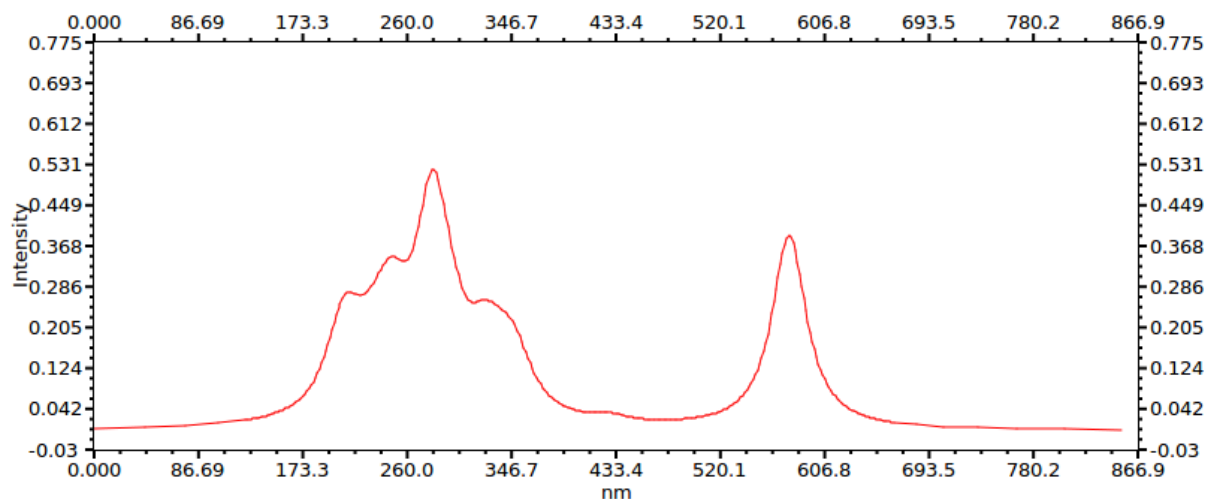


Figura 7.2 : Espectro UV-VIS , estrutura X=CH3, ponto de mínimo local, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),

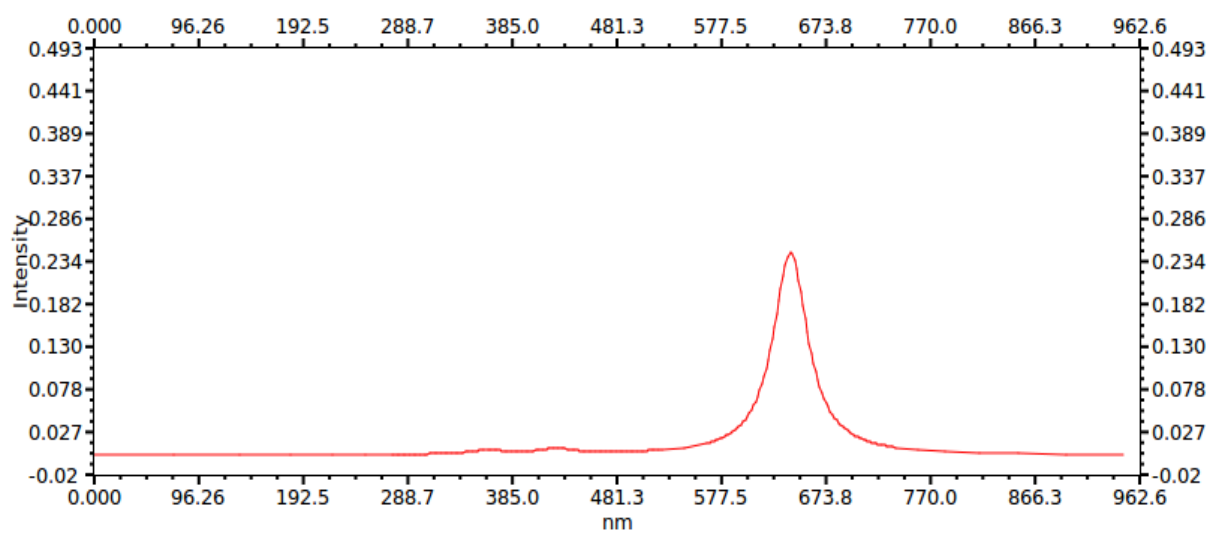


Figura 7.3: Espectro UV-VIS , estrutura $X=\text{OCH}_2\text{CH}_3$, ponto de mínimo global, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),

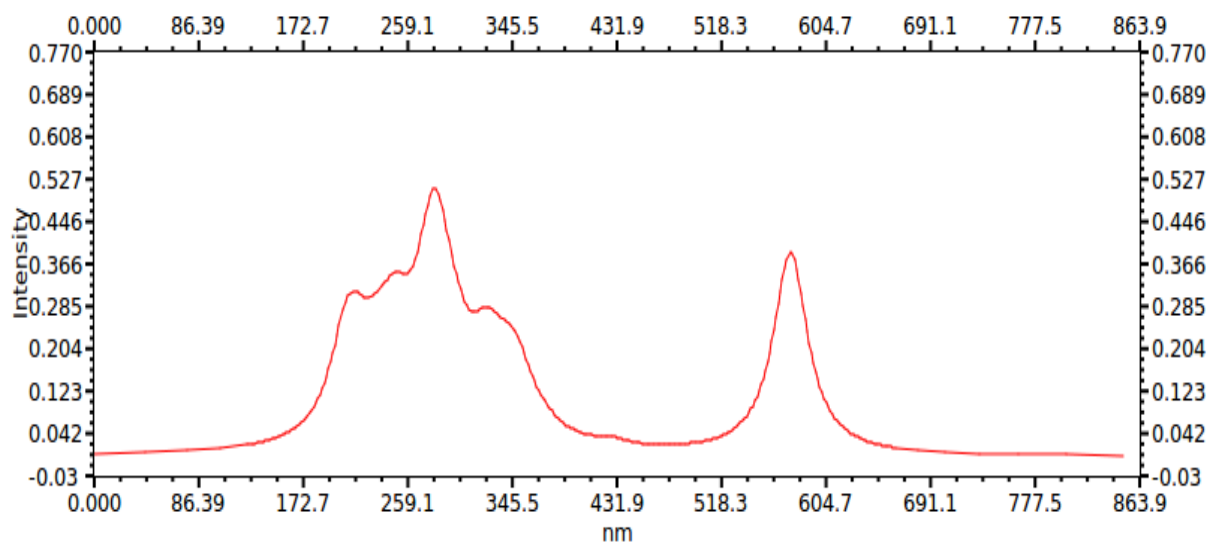


Figura 7.4: Espectro UV-VIS , estrutura $X=\text{OCH}_2\text{CH}_3$, ponto de mínimo local, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),

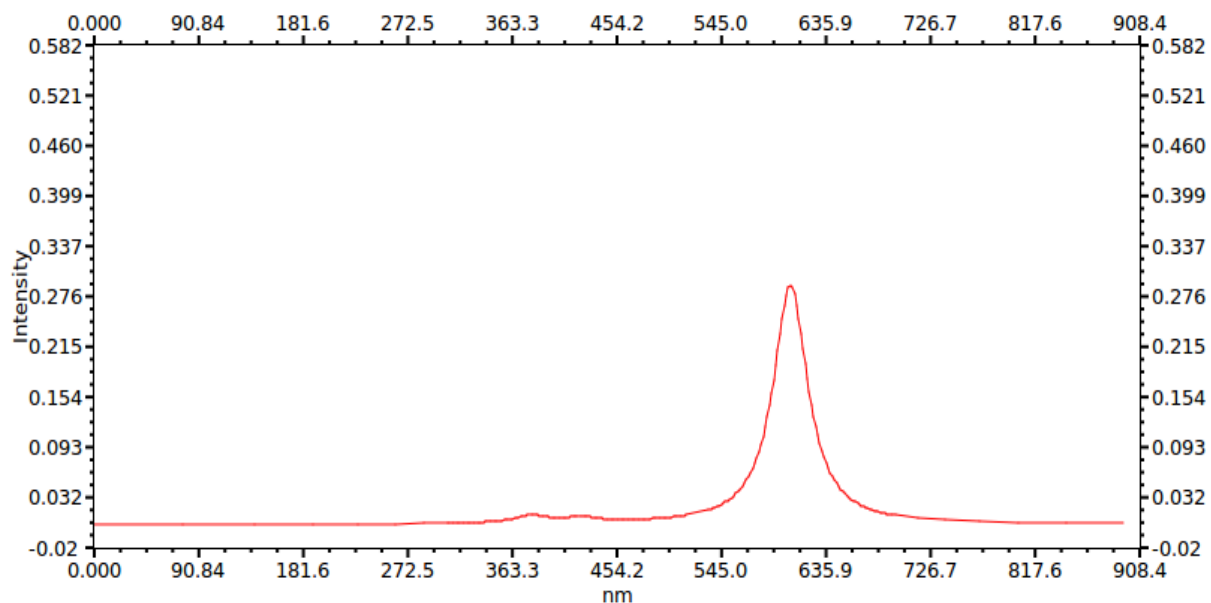


Figura 7.5: Espectro UV-VIS , estrutura X=Cl, ponto de mínimo global, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),

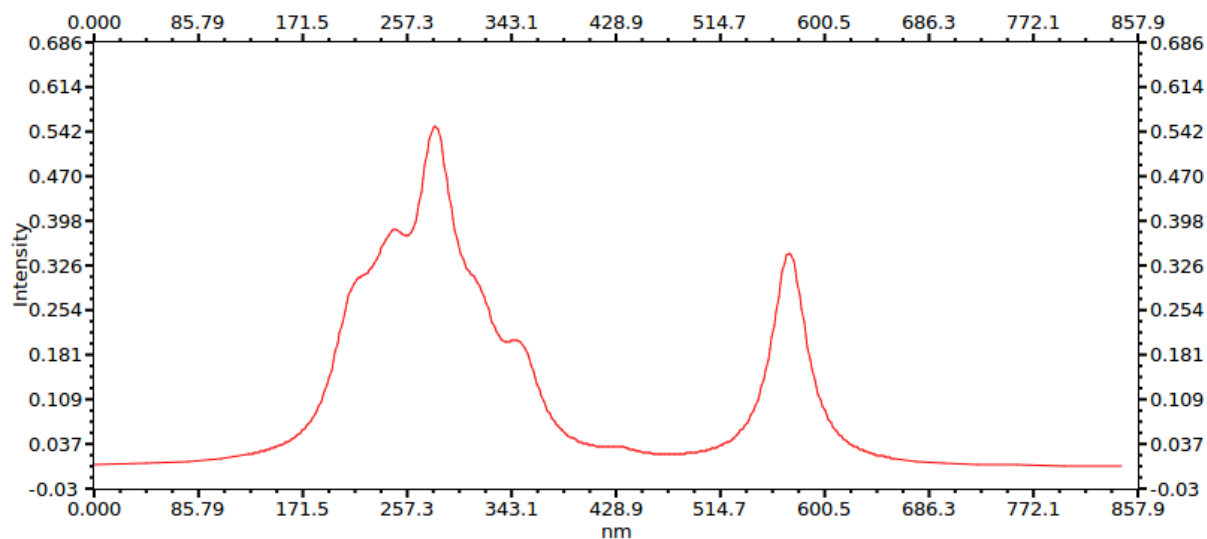


Figura 7.6: Espectro UV-VIS , estrutura X=Cl, ponto de mínimo local, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d),

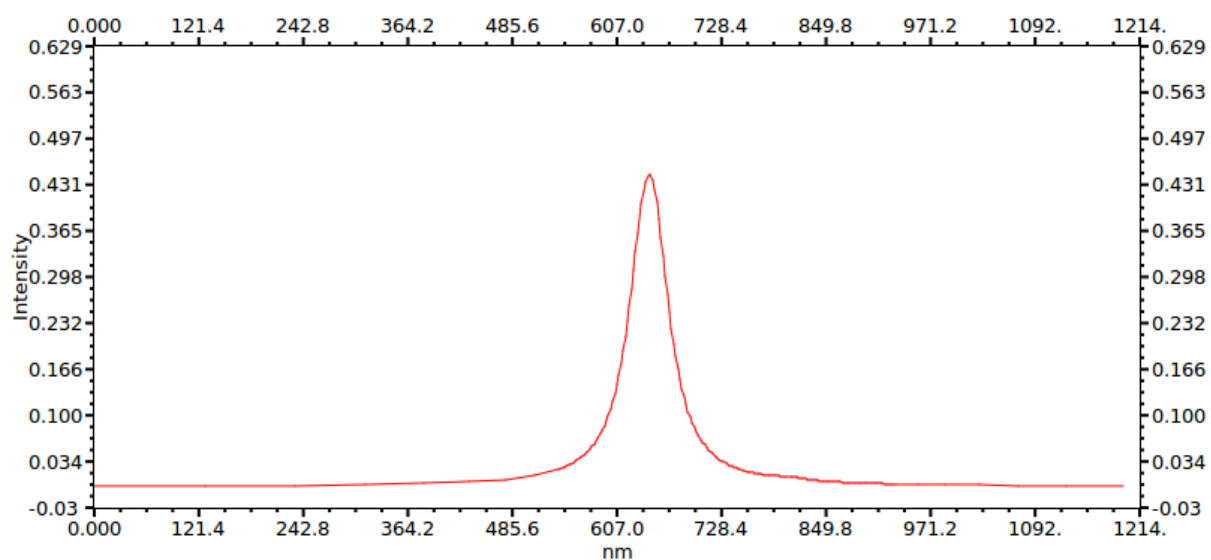


Figura 7.7 : Espectro UV-VIS , estrutura X=H, ponto de mínimo global, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)

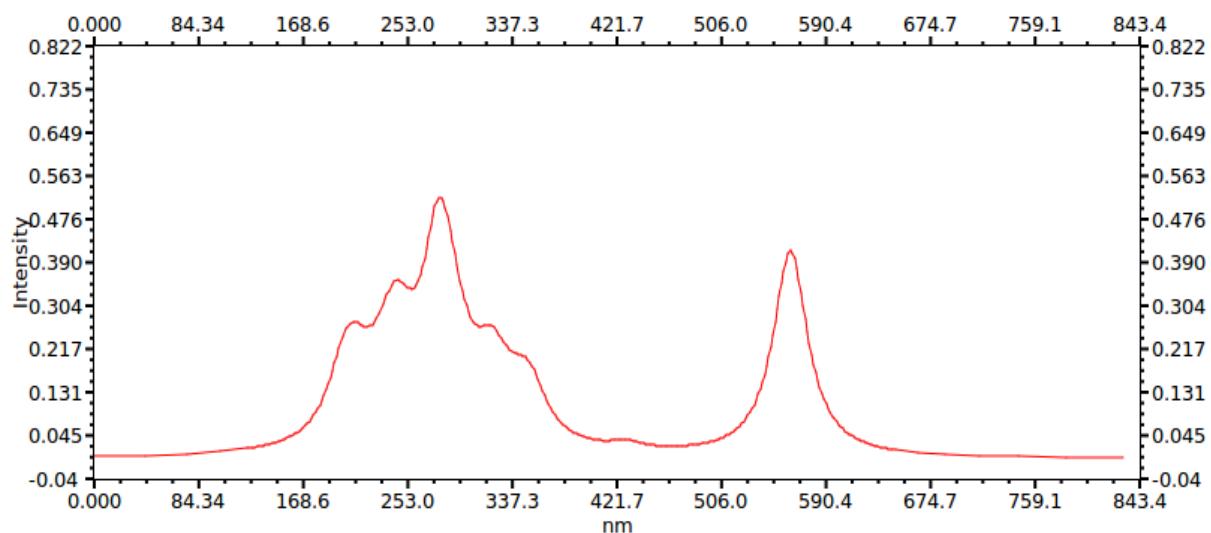
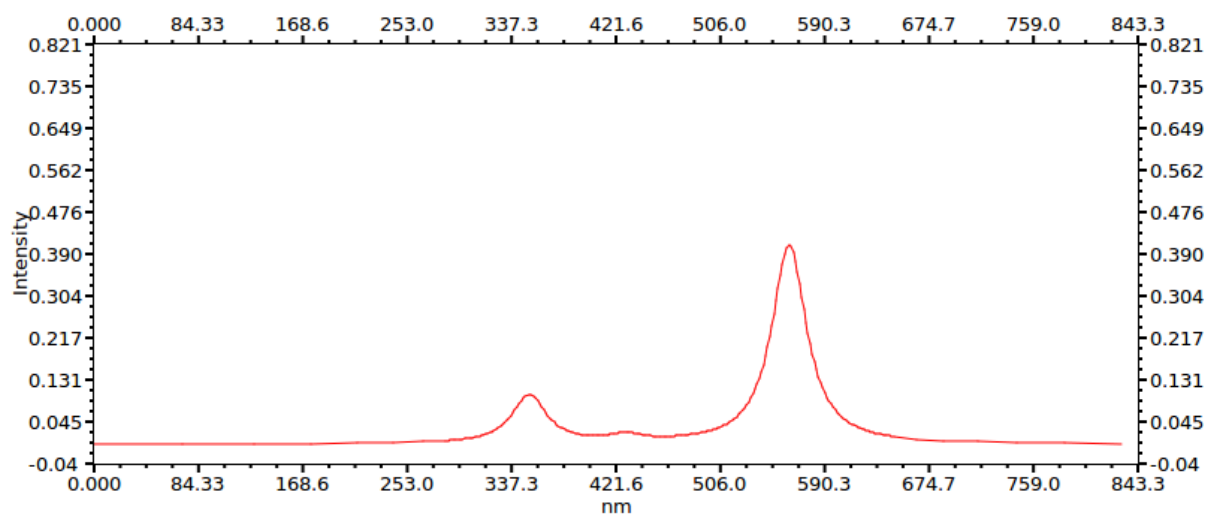


Figura 7.8 : Espectro UV-VIS , estrutura X=CH3, ponto de mínimo local, obtida com a molécula no vácuo e TD-DFT/B3LYP/6-311G(d)



APÊNCIDE B: PRINCIPAL ALGORITMO DESENVOLVIDO

Algoritmo para elaboração dos *inputs*

progmultxyz.sh : Pré otimiza a estrutura em MOPAC.EXE e gera os inputs nas doze bases para estudo em GUSSIAN

```
#!/bin/bash
#programa localiza arquivo .mol na pasta bancomol e duplica n vezes em xyz
#Sara/Jose Divino , V.01, 30/10/19

###exemplo:
#./progmultxyz.sh naftol-och2ch3-pm6-trxyz-6met-opt 2 1 1 14.000 14.000 14.000 PM6-D3 1
0 B3LYP 6-31G

nome=$1                #nome do arquivo sem .mol
nvezesx=$2             #numero de vezes em x
nvezesy=$3             #numero de vezes em y
nvezesz=$4             #numero de vezes em z
dtx0=$5               #incremento em x
dty0=$6               #incremento em y
dtz0=$7               #incremento em z
metodo=$8             #PM7, PM6, PM6-D3, ...
multi=$9              #1-SINGLET, 2-DOUBLET, 3-TRIPLET, 4-QUARTET, ...
shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift;
carga=$1
metodoab=$2
baseab=$3

if [ ${multi} -eq 1 ]; then multim="SINGLET"; fi;
if [ ${multi} -eq 2 ]; then multim="DOUBLET"; fi;
if [ ${multi} -eq 3 ]; then multim="TRIPLET"; fi;
if [ ${multi} -eq 4 ]; then multim="QUARTET"; fi;

cam=`pwd`;                #endereço
atual
banco=`echo "bancomol";` #pasta de moleculas
end=`echo "${cam}/${banco}/";` #endereço mais pasta

nomefinal=multi-${nome}-${nvezesx}-${nvezesy}-${nvezesz}
nomefinalm=${nomefinal}-${metodo}-${multim}-c${carga}
nomefinalab=${nomefinal}-${metodoab}-${baseab}-${multi}-c${carga}

nl=`wc -l ${end}/${nome}.mol|awk '{print $1}'`; #numero de linhas do
arquivo nome
nat=`wc -l ${end}/${nome}.mol|awk '{print $1- 2}'`; #numero de atomos do arquivo nome
natotal=`echo "${nat}*${nvezesx}*${nvezesy}*${nvezesz}"|bc`; #numero de atomos totais do novo
arquivo
(echo "  ${natotal} "; #cabeçalho do arquivo
gmkdir
echo " " ) > ${nomefinal}.mol ;
```

Le arquivo no formato de vetores na pasta bancomol, seleciona os dados, transforma em vetores,multiplica 4 vezes e direciona para um arquivo multiplo.mol

####gmolden

```
(tail -${nat} ${end}/${nome}.mol | awk -v nvx="{nvezesx}" -v nvy="{nvezesy}" -v
nvz="{nvezesz}" -v tx="{dtx0}" -v ty="{dty0}" -v tz="{
dtz0}" '{a[NR]=$1 ; x[NR]=$2 ; y[NR]=$3 ; z[NR]=$4 }END{ l=1; while(l<=nvz){ k=1; while(k<=nvy){
j=1; while(j<=nvx){ i=1; while(i<=NR){prin
tf("%s %4.9f %4.9f %4.9f \n", a[i], x[i] + (j-1)*tx, y[i] + (k-1)*ty, z[i] + (l-1)*tz ); i++ }; j++; }
; k++; }; l++; }
;}' >> ${nomefinal}.mol);
```

gmolden \${nomefinal}.mol;

Mopac

```
echo " ${metodo} XYZ CYCLE=10000 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=19999999 +
DUMP=250000 AUX GNORM=0.01 PL GEO-OK ${multim} CHARGE=${carga} " >
${nomefinalm}.dat
echo " multi-${nome} " >> ${nomefinalm}.dat
echo " " >> ${nomefinalm}.dat
(tail -${nat} ${end}/${nome}.mol | awk -v nvx="{nvezesx}" -v nvy="{nvezesy}" -v
nvz="{nvezesz}" -v tx="{dtx0}" -v ty="{dty0}" -v tz="{
dtz0}" '{a[NR]=$1 ; x[NR]=$2 ; y[NR]=$3 ; z[NR]=$4 }END{ l=1; while(l<=nvz){ k=1; while(k<=nvy){
j=1; while(j<=nvx){ i=1; while(i<=NR){prin
tf("%s %4.9f "1" %4.9f "1" %4.9f "1" \n", a[i], x[i] + (j-1)*tx, y[i] + (k-1)*ty, z[i] + (l-1)*tz ); i++
}; j++; }; k++; }
; l++; } ;}' >> ${nomefinalm}.dat);
```

/opt/mopac/MOPAC2016.exe \${nomefinalm}.dat

###Gaussian

```
echo "%rwf=/Storage01/work/${nomefinalab}
%int=/Storage01/work/${nomefinalab}
%d2e=/Storage01/work/${nomefinalab}
%chk=/Storage01/work/${nomefinalab}
%nosave
%nproc=14
%mem=24Gb " > ${nomefinalab}.gjf

echo "#p ${metodoab}/${baseab} opt scf=(maxcycle=200,conver=6) " >> ${nomefinalab}.gjf
echo " " >> ${nomefinalab}.gjf
echo "${nomefinalab} ${baseab} " >> ${nomefinalab}.gjf
echo " " >> ${nomefinalab}.gjf
echo "${carga} ${multi} " >> ${nomefinalab}.gjf

tail -${nat} ${nomefinal}.mol >> ${nomefinalab}.gjf

echo " " >> ${nomefinalab}.gjf
```

APÊNCIDE C: INPUTS DA ÚLTIMA ETAPA

UV-VIS estrutura padrão de partida X=H, ponto de mínimo local.

```
%rwf=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-h-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%int=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-h-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%d2e=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-h-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%chk=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-h-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%nosave
%nproc=14
%mem=24Gb
#p B3LYP/6-311G(d) TD(NStates-30,singlet,root=1) Ginput IOP(6/7=3) Pop=full
```

```
multi-naftol-h-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1 6-311G(d)
```

```
0 1
```

```
6 5.854566 -1.507831 0.419675
6 4.769025 -2.390333 0.449656
6 3.477399 -1.922077 0.259175
6 3.241122 -0.560546 0.020248
6 4.337608 0.324454 -0.012375
6 5.635726 -0.158280 0.191839
6 4.143682 1.776901 -0.271423
6 2.763255 2.211387 -0.541378
6 1.713646 1.370491 -0.476970
6 1.860590 -0.049658 -0.156066
8 5.074874 2.571116 -0.293692
7 0.885574 -0.901047 -0.076475
6 -0.461774 -0.577977 -0.039592
6 -1.363197 -1.462519 -0.661073
6 -2.726705 -1.241685 -0.654960
6 -3.294161 -0.138858 0.031718
6 -2.390832 0.710075 0.714900
6 -1.022287 0.501397 0.671293
7 -4.658217 0.078711 0.054139
6 -5.255314 1.138221 0.862922
6 -5.302015 2.502826 0.166756
6 -5.580825 -0.740330 -0.727782
6 -6.054955 -2.007747 -0.007936
1 6.862818 -1.878182 0.574579
1 4.935972 -3.448336 0.626221
1 2.628803 -2.593928 0.291024
1 6.453796 0.552205 0.163112
1 0.721765 1.726686 -0.728686
1 2.643696 3.252342 -0.824412
1 -0.957627 -2.330046 -1.170420
1 -3.360205 -1.956614 -1.162836
1 -2.756192 1.549708 1.291494
```

```

1 -4.725901  1.211515  1.816417
1 -4.300822  2.855077  -0.089773
1 -5.882190  2.451696  -0.758560
1 -5.769824  3.249889  0.815047
1 -6.270751  0.822322  1.117755
1 -5.119656  -0.992521  -1.685750
1 -5.217971  -2.663107  0.242052
1 -6.570803  -1.760316  0.923777
1 -6.751453  -2.570066  -0.637190
1 -6.443803  -0.115583  -0.975542
1 -0.377469  1.157224  1.245828

```

UV-VIS estrutura padrão X=H refinada, ponto de mínimo global.

```

%rwf=/Storage01/work/t35-fogoH-otim
%int=/Storage01/work/t35-fogoH-otim
%d2e=/Storage01/work/t35-fogoH-otim
%chk=/Storage01/work/t35-fogoH-otim
%nosave
%nproc=18
%mem=30Gb
#p B3LYP/6-311G(d) TD(NStates=30,singlet,root=1) Ginput IOP(6/7=3) Pop=full

```

t35-fogoH-otim 6-311G(d) diedro=319.869

```

0 1
C 0.16938000  -0.09746100  0.19305300
C 1.56238100  0.02380600  0.24742000
C 2.16219700  1.27247500  0.17741200
C 1.38201400  2.43236700  0.06492700
C -0.02083200  2.30603200  0.01376600
C -0.61432900  1.03958300  0.07465000
C -0.89553900  3.50487600  -0.09571000
C -0.21464700  4.81011400  -0.09129100
C 1.12660900  4.92724100  -0.07574400
C 2.01819500  3.76746400  -0.03870300
O -2.11564500  3.42572300  -0.15418600
N 3.31383100  3.82287600  -0.02696000
C 4.07164200  4.95347200  -0.28901300
C 3.79623100  5.90567200  -1.29003100
C 4.64830200  6.96995900  -1.53438900
C 5.82861500  7.16569300  -0.77818100
C 6.11706300  6.18656700  0.20566500
C 5.28000800  5.10816900  0.41612000
N 6.66964800  8.23823900  -1.00363000
C 7.83493100  8.49276900  -0.16055500
C 9.10503200  7.76405700  -0.61349100
C 6.44254600  9.17726800  -2.09900500
C 5.48607800  10.32286000  -1.75003100
H -0.29503100  -1.07703700  0.24283300
H 2.17997100  -0.86395100  0.34170000

```

H 3.23948500 1.37765300 0.20761400
 H -1.69569000 0.98107700 0.02905300
 H 1.58109200 5.90965600 -0.02705100
 H -0.86347900 5.67999300 -0.07365500

UV-VIS estrutura padrão de partida X=Cl, ponto de mínimo local.

```
%rwf=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-cl-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%int=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-cl-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%d2e=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-cl-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%chk=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-cl-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%nosave
%nproc=14
%mem=24Gb
#p B3LYP/6-311G(d) TD(NStates-30,singlet,root=1) Ginput IOP(6/7=3) Pop=full
```

multi-naftol-cl-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1 6-311G(d)

0 1

6	5.913418	-1.481660	0.499043
6	4.840443	-2.311727	0.838327
6	3.534620	-1.901253	0.607796
6	3.275472	-0.654367	0.024588
6	4.358426	0.178652	-0.316370
6	5.670184	-0.242214	-0.074124
6	4.132683	1.510970	-0.941945
6	2.729620	1.889248	-1.196963
6	1.696218	1.106182	-0.847018
6	1.881555	-0.202021	-0.209790
8	5.051815	2.255300	-1.250020
7	0.921318	-1.006237	0.100809
6	-0.433856	-0.682121	0.031419
6	-1.281352	-1.552374	-0.678206
6	-2.645625	-1.361072	-0.774009
6	-3.283236	-0.288093	-0.106008
6	-2.452937	0.554130	0.661856
6	-1.078656	0.361379	0.719212
7	-4.649094	-0.086766	-0.181272
6	-5.321189	0.929822	0.623316
6	-5.347542	2.320377	-0.020978
6	-5.493510	-0.885430	-1.064903
6	-6.009153	-2.184074	-0.434820
1	6.932478	-1.805102	0.684624
1	5.026953	-3.281841	1.287942
1	2.694890	-2.531017	0.874214
1	6.479696	0.424606	-0.347556
1	0.680263	1.409198	-1.071740
1	2.582485	2.840559	-1.697871
1	-0.820557	-2.399570	-1.174549
1	-3.221479	-2.074402	-1.347892
1	-2.863566	1.378941	1.225295
1	-4.859782	0.974377	1.613399

```

1 -4.339072 2.701875 -0.193762
1 -5.862137 2.295911 -0.985359
1 -5.873711 3.032231 0.622062
1 -6.345408 0.587317 0.795767
1 -4.951541 -1.097444 -1.990077
1 -5.187697 -2.841551 -0.142180
1 -6.602367 -1.978220 0.460179
1 -6.645157 -2.727561 -1.140134
1 -6.341269 -0.260774 -1.361227
17 -0.171565 1.431468 1.788807

```

UV-VIS estrutura padrão X=Cl refinada, ponto de mínimo global.

```

%rwf=/Storage01/work/t37-fogoCl-otim
%int=/Storage01/work/t37-fogoCl-otim
%d2e=/Storage01/work/t37-fogoCl-otim
%chk=/Storage01/work/t37-fogoCl-otim
%nosave
%nproc=18
%mem=30Gb
#p B3LYP/6-311G(d) TD(NStates=30,singlet,root=1) Ginput IOP(6/7=3) Pop=full

```

t37-fogoCl-otim 6-311G(d) diedro=315.567

```

0 1
C 0.21334100 -0.10027100 0.09524600
C 1.58862400 0.05438000 0.29984400
C 2.16155500 1.31799700 0.29958200
C 1.36762000 2.45721700 0.10712000
C -0.01815400 2.29817600 -0.09277500
C -0.58276000 1.01775400 -0.10160000
C -0.90484600 3.47754700 -0.28615600
C -0.26096400 4.80058900 -0.20028800
C 1.06683700 4.94968400 -0.04306100
C 1.97675600 3.80809300 0.07902500
O -2.10857200 3.37201100 -0.47683400
N 3.26117100 3.89545800 0.21774500
C 4.00060000 5.04819900 0.02790000
C 3.82743600 5.93275300 -1.05568800
C 4.66099600 7.01288300 -1.28019900
C 5.73917600 7.30169600 -0.41073000
C 5.93615800 6.40923700 0.66907600
C 5.10842400 5.31792400 0.85768100
N 6.56928100 8.38651600 -0.60732200
C 7.61964000 8.73700300 0.34647600
C 8.95318900 8.02426300 0.09760500
C 6.44232200 9.24678500 -1.78142800
C 5.42620400 10.38182100 -1.61473400
H -0.22897800 -1.09121500 0.09163100
H 2.21418700 -0.81833600 0.45840300
H 3.22583600 1.45024300 0.44920200
H -1.65133500 0.93203100 -0.26158900

```

```

H 1.49329000  5.94146500  0.05253600
H -0.92990500  5.65383200 -0.24933500
H 3.03891600  5.72508900 -1.77037700
H 4.46605500  7.63407500 -2.14395000
H 6.75357400  6.54474600  1.36175200
H 7.26561100  8.54663600  1.36268800
H 8.84745600  6.93939200  0.16385600
H 9.34468600  8.25907600 -0.89580100
H 9.69879100  8.33798600  0.83419100
H 7.76540800  9.81929400  0.28756800
H 6.19826900  8.63749900 -2.65520900
H 4.42412700  9.99554700 -1.41700900
H 5.70018700  11.03442900 -0.78156700
H 5.38215300  10.99454100 -2.52009400
H 7.43077400  9.66671500 -1.98721400
Cl 5.43881600  4.25874700  2.21795300

```

UV-VIS estrutura padrão de partida X=CH₃, ponto de mínimo local.

```

%rwf=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-ch3-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%int=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-ch3-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%d2e=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-ch3-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%chk=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-ch3-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%nosave
%nproc=14
%mem=24Gb
#p B3LYP/6-311G(d) TD(NStates-30,singlet,root=1) Ginput IOP(6/7=3) Pop=full

```

```
multi-naftol-ch3-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1 6-311G(d)
```

```

0 1
6 5.908185 -1.443213 0.420604
6 4.846179 -2.327588 0.637741
6 3.535900 -1.912219 0.447857
6 3.259174 -0.605408 0.023788
6 4.331356 0.281403 -0.197352
6 5.648419 -0.145581 0.007090
6 4.090318 1.675936 -0.659313
6 2.686643 2.048948 -0.912237
6 1.662798 1.211459 -0.669965
6 1.859973 -0.147522 -0.160368
8 4.999652 2.471768 -0.849021
7 0.904190 -0.987220 0.069809
6 -0.451711 -0.654570 0.069507
6 -1.305748 -1.490789 -0.671117
6 -2.667031 -1.276078 -0.748941
6 -3.276058 -0.225683 -0.021768
6 -2.424132 0.548720 0.793480
6 -1.042810 0.364186 0.855409
7 -4.639927 0.005864 -0.083593
6 -5.290845 1.003561 0.759324

```

6	-5.276151	2.420736	0.174610
6	-5.501136	-0.731819	-1.002619
6	-6.043894	-2.047429	-0.432964
1	6.930961	-1.771299	0.575278
1	5.045705	-3.344847	0.959697
1	2.704678	-2.584390	0.621491
1	6.448374	0.563978	-0.170243
1	0.645960	1.507144	-0.902873
1	2.530484	3.039234	-1.328050
1	-0.858831	-2.317444	-1.213085
1	-3.260027	-1.951863	-1.350576
1	-2.841990	1.330402	1.415479
1	-4.836123	0.995453	1.753325
1	-4.255972	2.779820	0.023717
1	-5.784563	2.450458	-0.792907
1	-5.787434	3.119547	0.843796
1	-6.325231	0.681772	0.910530
1	-4.964000	-0.912448	-1.937075
1	-5.235290	-2.732402	-0.169154
1	-6.634957	-1.870325	0.469724
1	-6.688736	-2.546638	-1.162746
1	-6.336272	-0.077079	-1.269015
6	-0.250672	1.198911	1.837418
1	0.619812	0.660144	2.215735
1	0.116737	2.132426	1.400514
1	-0.872877	1.467943	2.693988

UV-VIS estrutura padrão X=CH₃ refinada, ponto de mínimo global

```
%rwf=/Storage01/work/t37-fogoCH3-otim
%int=/Storage01/work/t37-fogoCH3-otim
%d2e=/Storage01/work/t37-fogoCH3-otim
%chk=/Storage01/work/t37-fogoCH3-otim
%nosave
%nproc=18
%mem=30Gb
#p B3LYP/6-311G(d) TD(NStates=30,singlet,root=1) Ginput IOP(6/7=3) Pop=full
```

t37-fogoCH3-otim 6-311G(d) diedro=317

0 1

C	0.20038300	-0.08795600	0.19006400
C	1.58775000	0.05090400	0.30781700
C	2.17428400	1.30698000	0.26205300
C	1.38613100	2.45746800	0.11203500
C	-0.01130700	2.31271500	-0.00490100
C	-0.59079100	1.03901700	0.03181700
C	-0.89627600	3.49918700	-0.16148100
C	-0.23381700	4.81263100	-0.13601600
C	1.10380100	4.94730000	-0.05735600
C	2.00769700	3.80074000	0.03707800

O	-2.11139500	3.40199900	-0.27483600
N	3.30019600	3.88213100	0.12328900
C	4.04345700	5.02500700	-0.12547900
C	3.79937800	5.89869600	-1.20214600
C	4.61933400	6.97925300	-1.47305600
C	5.73944900	7.26443200	-0.65888100
C	5.99625100	6.36314400	0.40289100
C	5.19861100	5.25865100	0.66374700
N	6.55668900	8.35286800	-0.89882600
C	7.65249000	8.70824200	-0.00122500
C	8.97690100	8.00806400	-0.32507000
C	6.36045700	9.21994400	-2.05745300
C	5.34277800	10.34342100	-1.83039900
H	-0.25361400	-1.07316700	0.22090800
H	2.21157900	-0.82883500	0.43183200
H	3.24803200	1.42367800	0.33861600
H	-1.66801700	0.96702800	-0.06421500
H	1.54403700	5.93569700	0.00178000
H	-0.89351900	5.67419300	-0.15740500
H	2.97553300	5.68782800	-1.87532500
H	4.38166300	7.59916600	-2.32737300
H	6.86327900	6.50985000	1.03418200
H	7.35549500	8.50949000	1.03137700
H	8.88114900	6.92216900	-0.26016000
H	9.31170000	8.25060000	-1.33726800
H	9.75990700	8.32336400	0.37128700
H	7.78739700	9.79209400	-0.06199100
H	6.07705500	8.61463500	-2.92217400
H	4.35639600	9.94439100	-1.58535200
H	5.65191100	10.99225400	-1.00646600
H	5.24635700	10.96304000	-2.72708600
H	7.33243500	9.65215700	-2.31124900
C	5.53412100	4.32686200	1.79811800
H	4.81930800	4.42245300	2.62144100
H	5.48759200	3.28593200	1.46975300
H	6.53137000	4.52756600	2.19536300

UV-VIS estrutura padrão de partida X=OCH₂CH₃, ponto de mínimo local.

```

%rwf=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-och2ch3-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%int=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-och2ch3-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%d2e=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-och2ch3-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%chk=/Storage01/work/UV-VIS-multi-naftol-och2ch3-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1
%nosave
%nproc=14
%mem=24Gb
#p B3LYP/6-311G(d) TD(NStates-30,singlet,root=1) Ginput IOP(6/7=3) Pop=full

multi-naftol-och2ch3-1-1-1-B3LYP-base12-c0-m1 6-311G(d)

```

6	5.883766	-1.611712	0.755863
6	4.787125	-2.368628	1.182563
6	3.496539	-1.989618	0.842660
6	3.272098	-0.850477	0.056884
6	4.379610	-0.092840	-0.373507
6	5.676665	-0.479410	-0.016630
6	4.197069	1.118489	-1.218834
6	2.813250	1.445373	-1.601545
6	1.755412	0.742505	-1.158951
6	1.893741	-0.428311	-0.292704
8	5.138762	1.800875	-1.600864
7	0.913009	-1.164427	0.119789
6	-0.437653	-0.858917	0.007786
6	-1.310564	-1.902369	-0.334282
6	-2.680296	-1.742366	-0.431561
6	-3.280937	-0.501445	-0.121187
6	-2.422733	0.539443	0.301959
6	-1.041080	0.376363	0.368571
7	-4.649136	-0.313743	-0.208846
6	-5.294111	0.915018	0.241688
6	-5.357001	2.016241	-0.823458
6	-5.528064	-1.341293	-0.760114
6	-6.026232	-2.359231	0.272003
1	6.891214	-1.909312	1.028440
1	4.944233	-3.256912	1.786576
1	2.639332	-2.561446	1.175780
1	6.503598	0.128799	-0.364808
1	0.756717	0.999710	-1.488430
1	2.698605	2.285561	-2.279117
1	-0.865378	-2.869383	-0.542018
1	-3.279192	-2.597000	-0.714327
1	-2.837529	1.499753	0.565838
1	-4.794095	1.280599	1.142412
1	-4.358862	2.310509	-1.154605
1	-5.910322	1.678531	-1.703825
1	-5.862024	2.904225	-0.430980
1	-6.308712	0.656674	0.558415
1	-5.019262	-1.848137	-1.583496
1	-5.196052	-2.894102	0.737596
1	-6.592097	-1.867917	1.068318
1	-6.683994	-3.095356	-0.200177
1	-6.384002	-0.833324	-1.214418
8	-0.202246	1.351439	0.816337
6	-0.733681	2.540831	1.401870
6	0.433132	3.345478	1.939705
1	-1.285644	3.112676	0.645311
1	-1.432857	2.274640	2.203505
1	0.979755	2.775235	2.693321
1	1.127805	3.605791	1.138863
1	0.073188	4.270114	2.398775

UV-VIS estrutura padrão X=OCH₂CH₃ refinada, ponto de mínimo global

```
%rwf=/Storage01/work/t36-fogoOCH2CH3-otim
%int=/Storage01/work/t36-fogoOCH2CH3-otim
%d2e=/Storage01/work/t36-fogoOCH2CH3-otim
%chk=/Storage01/work/t36-fogoOCH2CH3-otim
%nosave
%nproc=18
%mem=30Gb
#p B3LYP/6-311G(d) TD(NStates=30,singlet,root=1) Ginput IOP(6/7=3) Pop=full
```

t36-fogoOCH2CH3-otim 6-311G(d) diedro=318

0 1

C	0.22897100	-0.07683800	0.21128100
C	1.60325800	0.08689300	0.42080400
C	2.17296500	1.35086100	0.39011500
C	1.37834900	2.48392800	0.16154400
C	-0.00599500	2.31603900	-0.04243400
C	-0.56752500	1.03351000	-0.02000100
C	-0.89468100	3.48724800	-0.27251100
C	-0.25355200	4.81078200	-0.21867400
C	1.07505600	4.96602500	-0.05943000
C	1.98635300	3.83328800	0.09757700
O	-2.09882500	3.37151400	-0.46361900
N	3.27222100	3.92338700	0.23984700
C	4.02155000	5.05949000	0.01032800
C	3.83843200	5.93672000	-1.07140900
C	4.69835000	6.98885800	-1.33748900
C	5.81058600	7.24059900	-0.50396700
C	6.01935300	6.35470800	0.58139800
C	5.16698000	5.28476200	0.82606800
N	6.67085200	8.29673500	-0.74011300
C	7.75979600	8.62976300	0.17326900
C	9.06772600	7.88325400	-0.11394600
C	6.52638900	9.15541000	-1.91340000
C	5.54949800	10.32013900	-1.71891400
H	-0.21094100	-1.06881800	0.23045700
H	2.22953900	-0.78033600	0.60604200
H	3.23569300	1.49282800	0.54285400
H	-1.63498400	0.94182100	-0.18455700
H	1.49754400	5.96127000	0.01639200
H	-0.92310500	5.66211800	-0.28945000
H	3.02467100	5.74331000	-1.76129300
H	4.49905700	7.60676500	-2.20205900
H	6.87230500	6.49318900	1.22671200
H	7.43713900	8.45793200	1.20319500
H	8.93576100	6.80186800	-0.03973500
H	9.43112900	8.10267000	-1.12144200
H	9.84596800	8.18197700	0.59503100
H	7.93174300	9.70738000	0.09955300

H	6.23401800	8.54900500	-2.77392600
H	4.54338100	9.96307900	-1.49011400
H	5.86725300	10.96674500	-0.89639000
H	5.49575100	10.93216900	-2.62436700
H	7.51860100	9.54587600	-2.15663800
O	5.33085300	4.41374900	1.85132500
C	6.45879400	4.53957700	2.71585400
C	6.37367800	3.42081700	3.73535000
H	7.38511500	4.46953200	2.13207000
H	6.44038100	5.52004900	3.20819100
H	5.44791500	3.49341000	4.30950900
H	6.39320300	2.44747700	3.24119600
H	7.21708500	3.47472600	4.42893800

APÊNCIDE D: TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO



VII Congresso de Ensino,
Pesquisa e Extensão da UEG



Estudo teórico do espectro UV-VIS de Derivados do Azobenzeno

Jussara Miguel Falleiros ¹(PG), José Divino dos Santos¹ (PQ)

*saramig66@gmail.com

¹ Universidade Estadual de Goiás, Anápolis Campus Central – Anápolis - CET , Cep: 75.132-903, GO, Brasil

Resumo: Azocorantes são substâncias que, de acordo com sua estrutura, absorvem e emitem comprimentos de onda na região visível do espectro. Dentro das propriedades calculadas pela DFT estão IR, Raman e UV-VIS. Na maioria dos casos as duas primeiras são calculadas com precisão razoável, porém o cálculo teórico do $\lambda_{\text{máx}}$ ainda é um ponto de discussão. Neste trabalho cinco estruturas derivadas do azobenzeno foram estudadas utilizando o método DFT/ B3LYP e as bases 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d, p), 6-31+G, 6-31G+(d), 6-31G+ (d, p), 6-311G, 6-311G(d, p), 6-311+G, 6-311G+(d) e 6-311G+ (d, p), com o propósito de identificar o procedimento computacional para obtenção de valores com menor divergência do experimental. Dentre os resultados destacam-se as variações dos picos e frequências, o efeito batocrômico da presença de diferentes substituintes na estrutura base de azobenzeno e a equação de regressão linear que relaciona o resultado teórico e o experimental. O estudo revela que a divergência entre os resultados se eleva com o aumento da estrutura, oscilando entre 10 e 90 nm. Duas bases foram consideradas adequadas. Uma delas foi utilizada para estabelecer equação que permite estimar o comprimento de onda experimental partindo-se do teórico para estruturas similares as estudadas.

Palavras-chave: comparativo de bases, DFT, monoazo, corantes

Introdução

O azobenzeno (figura 1) é uma estrutura base de uma classe de corantes denominada azocorantes, aplicados desde alimentos a tonalização de cabelos (KARABACAK ATAY et al., 2017)

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás



Determinação Teórica do $\lambda_{\text{máx}}$ de Absorção de Derivados do Azobenzeno

Jussara Miguel Falleiros ^{a,*}, Jose Divino dos Santos ^b

^{a,b} Universidade Estadual de Goiás, Anápolis Campus, Cep: 75.132-903, GO, Brasil.

* saramig66@gmail.com

RESUMO

Os azocorantes são substâncias orgânicas que de acordo com sua estrutura absorvem e emitem comprimentos de onda na região visível do espectro. Dentro das propriedades calculadas teoricamente pela Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*) estão o espectro de absorção no *IR*, *Raman* e *UV-VIS*. Na maioria dos estudos disponíveis as duas primeiras são calculadas com precisão razoável, porém a determinação $\lambda_{\text{MÁX}}$ é ainda um ponto de preocupação. Neste trabalho foram desenvolvidos softwares por meio das linguagens *shell bash*, *awk* e *python* para preparação dos arquivos de entrada do *Gaussian 09* utilizando o método *DFT*, o funcional híbrido *B3LYP* e os conjuntos de bases 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d, p), 6-31+G, 6-31G+(d), 6-31G+ (d, p), 6-311G, 6-311G(d), 6-311G(d, p), 6-311+G, 6-311G+(d) e 6-311G+ (d, p), com o propósito de estudar o espectro de absorção de cinco azocorantes derivados do azobenzeno. Dentre os resultados destacam-se as alterações dos picos e frequências de absorção em decorrência da presença de diferentes grupos auxocromos na estrutura, as divergências entre os valores obtidos e a relação entre os $\lambda_{\text{MÁX}}$ teórico e o experimental. Neste último, os resultados indicam que para estruturas menores a dispersão é reduzida e cerca de 40 nm divergente, porém essas características não se mantêm para as estruturas mais complexas, onde a dispersão e a divergência são significativamente maiores. Neste trabalho elegemos o conjunto de bases de maior precisão e concluímos que o $\lambda_{\text{MÁX}}$ experimental de uma estrutura derivada do azobenzeno pode ser encontrado com significativa precisão utilizando o valor teórico e a equação derivada da regressão linear encontrada.

Keywords: *DFT*, conjunto de bases, monoazo
