

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FISICA GLEB WATAGHIN

"ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS MELANINAS"

Douglas Soares Galvão

Orientador: Prof.^a Marília Junqueira Caldas

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida pelo aluno Douglas Soares Galvão e aprovada pela Comissão Julgadora

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

26 de outubro de 1989 - Campinas -

1989

M. J. Caldas

CLASSIF.

AUTOR.

V. EX.

TOMBO BCI 11526

M

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º de inv. UNICAMP 11

n.º de inv. 6139e

..... Ed.

n.º tombo TDI763

16/10/90

CM 000 201888

A Mônica e aos meus pais

"A Ciência se divide em duas partes: a Física e a Filatelia."

E. Rutherford

AGRADECIMENTOS

- A Prof^a. Marília Junqueira Caldas pela orientação, dedicação e apoio , que foram de fundamental importância para minha formação, e pela introdução no mundo fascinante da Biofísica.
- Aos meus pais, pelo apoio e carinho.
- À Mônica, companheira inseparável, pelo carinho e incentivo de todos esse anos.
- Ao Prof. Bernardo Laks pela colaboração no problema do tratamento de desordem generalizada utilizado neste trabalho.
- Aos Profs. Cylon E.T.Gonçalves da Silva e Luís E.M.C.Oliveira por todo o apoio concedido na realização deste trabalho.
- Aos colegas Doni e Chico pela constante colaboração.
- A Celso, Célia e Gisele pelo afeto e consideração.
- Ao Ayrton e Sônia, Peter, Gerald, Djalma e Lúcia pela amizade.
- À Antonela e Ana do Centro de Computação John David Rogers pelos inúmeros problemas resolvidos.
- Às secretárias da Pós-Graduação, Maria Ignez e Cidinha, e às do DFESCM.
- As bibliotecárias do Instituto de Física.
- Aos meus colegas do Departamento de Física, da UNESP, pelo apoio recebido.
- Ao CNPq, FAPESP, UNICAMP e UNESP, pelo suporte financeiro.

E a todos aqueles que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho, os meus agradecimentos.

INDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	01
I. POLÍMEROS FINITOS E INFINITOS	11
II. DEFEITOS ISOLADOS	38
II.I - Desordem estrutural	38
II.II - Desordem química	64
III. DESORDEM ALEATÓRIA	77
IV. GEOMETRIA E ESPECTROSCOPIA DAS MOLECULAS DA SEQUENCIA DE RAPER-MASON	96
V. GEOMETRIA E ESPECTROSCOPIA DOS DIMEROS	112
V.I - Estudo de Geometria	112
V.II - Espectros de Ionização e Excitação	122
VI. SUMARIO E CONCLUSÕES	135
APÊNDICE I - O MÉTODO NFC	144
APÊNDICE II - O MÉTODO MNDO	148
APÊNDICE III - O MÉTODO INDO	150
REFERÊNCIAS	152

RESUMO

As melaninas constituem uma classe de pigmentos biológicos com função básica de fotoproteção e com características de semicondutor amorfo. Embora a estrutura e composição destes pigmentos não estejam bem caracterizados, não restam dúvidas de que a 5,6,indolquinona (IQ) é o monômero mais abundante.

Neste trabalho nós estudamos a estrutura eletrônica das melaninas, com base em modelos de polímeros de IQ. Nós utilizamos o método de Hückel Simplificado (HS) para a investigação das propriedades eletrônicas de cadeias poliméricas, finitas e infinitas (no limite de Bloch), ordenadas e com a presença de desordem. Os dados obtidos através da utilização de métodos mais sofisticados (MNDO e INDO) para os monômeros e dímeros de IQ validam as conclusões obtidas com o HS.

O modelo que aqui propomos para a estrutura eletrônica das melaninas explica satisfatoriamente a maioria dos dados experimentais disponíveis sobre este material (paramagnetismo, propriedades óticas, etc.), bem como parece confirmar a hipótese da existência de um mecanismo de defesa celular baseado na captura eletrônica de radicais livres (potencialmente citotóxicos).

ABSTRACT

Melanins form a class of biological pigments which presents photoprotection as its basic function and amorphous semiconductor features. Though the structure and composition of these pigments are not well characterized, there is no doubt 5,6,indolquinone (IQ) is the most important monomer related to them.

In this work we have studied the electronic structure of the melanins, based on models of IQ polymers. We have used Hückel Theory (HT) to investigate the electronic properties of finite and infinite (in Bloch's limit), ordered and disordered, polymeric chains. Data obtained from the utilization of more sophisticated methods (MNDO and INDO) for IQ monomers and dimers are in good agreement with the conclusions we had drawn from HT calculations.

The model we present here for the electronic structure of melanins is able to explain the major part of available experimental data about this material (paramagnetism, optical properties, etc.); it also seems to confirm the hypothesis of the existence of a cellular defense mechanism, based on the electronic capture of (potentially citotoxic) free radicals.

INTRODUCAO

O termo "melanina" é puramente descritivo (do grego $\mu\epsilon\lambda\alpha\zeta$ = preto), não contém nenhuma informação química e meramente designa um pigmento de origem biológica. Tais pigmentos se encontram vastamente disseminados no mundo biológico, pois são aparentemente encontrados em todos os níveis filogenéticos, dos fungos ao homem (Swan, 1974, Blois, 1969). Estes pigmentos são classificados, de acordo com Nicolaus (Nicolaus, 1968) em três grandes grupos: eumelaninas, feomelaninas e alcomelaninas.

As eumelaninas, que geralmente são pretas, ocorrem especificamente no reino animal, contém nitrogênio e são derivadas da tirosina, 3,4,dihidroxifenilalanina (Dopa) e talvez 3,4,dihidrofeniletilamina (Dopamina) - fig. 1. Exemplos típicos destes pigmentos se encontram na pele e cabelo humanos e em alguns tumores malignos de pele.

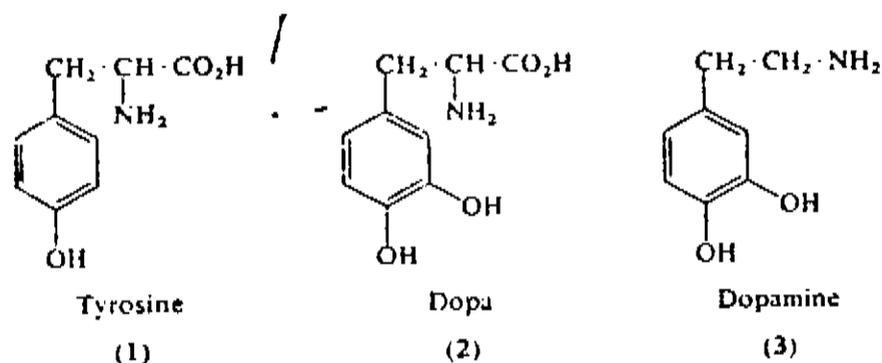


Fig. 1 - Prováveis precursores da melanina

As feomelaninas são responsáveis pela cor típica do cabelo ruivo e das penas de galinha, contendo nitrogênio e enxofre, enquanto as alomelaninas ocorrem particularmente no reino vegetal. Neste trabalho, nós nos restringiremos ao estudo das eumelaninas; assim sendo, a denominação "melanina" no restante deste texto se refere a este grupo em particular.

É um fato bem estabelecido que a presença da melanina no tecido epitelial é o fator mais importante na proteção da pele humana contra a devastação bioquímica produzida pela exposição à radiação solar. Numerosos mecanismos para essa função de fotoproteção têm sido postulados, (Chedekel, 1982) entre os quais podemos citar: filtragem e atenuação da radiação incidente por espalhamento; absorção e subsequente dissipação (como calor); absorção acompanhada por reações de óxido-redução; e absorção acompanhada por processos de transferência de elétrons.

No entanto, a presença de melanina em regiões não iluminadas do corpo, como por exemplo no cérebro, e uma aparente destruição preferencial de células contendo melanina em doenças como o Mal de Parkinson, aliadas à observação de que algumas doenças somente podem ser induzidas quimicamente em espécies animais que possuem melanina cerebral, têm levado à especulação de que existem outras funções biológicas associadas com as melaninas além do papel de fotoproteção

(McGinness & Proctor, 1973, Proctor et al., 1974, Strzelecka, 1982). Tem-se especulado, em particular, (McGinness, 1973) que as melaninas poderiam funcionar como desativadores de radicais livres, (produzidos ou não por radiação ionizante), altamente tóxicos, através de um mecanismo de captura eletrônica. Assim a elucidação das propriedades e comportamento eletrônico deste biopolímero é um problema de interesse não apenas acadêmico.

Infelizmente nenhuma amostra de "melanina" foi até hoje caracterizada quimicamente de modo completo e não ambíguo. Diferentes autores têm diferentes definições sobre o que exatamente constitui a "melanina", de forma que a definição é basicamente operacional (Swan, 1974): é considerado como sendo "melanina" um pigmento escuro, insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, descolorido por peróxido de hidrogênio e que reduz nitrato de prata. Não existem testes satisfatórios para a identificação das melaninas; não existe, portanto, forma de provar que duas amostras são iguais, mesmo para melaninas sintéticas preparadas a partir de precursores conhecidos como a tirosina ou a dopa.

Embora muitos trabalhos tenham sido realizados sobre as melaninas, os progressos na elucidação de sua estrutura têm sido muito lentos. De fato, a história da pesquisa sobre este material não é usual: em contraste com outros produtos naturais, o material precursor e alguns produtos

biosintéticos intermediários foram descobertos antes que a própria estrutura esteja completamente elucidada.

Mas embora a estrutura e caracterização das melaninas não estejam ainda suficientemente esclarecidas, baseados nos estudos do esquema de melanogênese de Raper-Mason (Raper, 1928, Cromatie & Mason, 1957, Swan, 1974) e nos trabalhos de Swan e Waggott (Swan & Waggott, 1970), existem evidências de que a molécula de 5,6,indolquinona e suas formas reduzidas semi e hidroquinona (ver fig. I.1) são os monômeros predominantes. Isto parece ser confirmado por estudos de difração de raios-X de amostras sintéticas e naturais (Thathachari & Blois, 1969 e Thathachari, 1976), que, embora não permitam determinar com certeza a estrutura dos monômeros constituintes e como estes estão interligados, não deixam dúvidas de que os monômeros são moléculas planares similares à indolquinona.

Quanto às possíveis formas de polimerização, diversos modelos têm sido propostos. Bu'Lock e Harley-Mason (Bu'Lock & Harley-Mason, 1951) propuseram que a melanina seria formada pela repetição oxidativa da molécula de indolquinona entre a posição "3" de uma molécula e a posição "4" ou "7" da outra. Como o produto obtido pela ligação 3-4 poderia não ser coplanar, devido a possíveis efeitos estéricos, a ligação 3-7 foi considerada como mais plausível. Estudos realizados com amostras de melanina sintética (King et al., 1970 e Kirby &

Okungoya, 1965), obtida *in vitro* a partir da oxidação da dopa, com a finalidade de determinar os diferentes sítios de ligação e suas importâncias relativas, parecem indicar que os sítios 2, 3, 4 e 7 são mais ou menos equivalentes e que a maioria das unidades monoméricas estão ligadas a outras duas, sugerindo um 'esqueleto' de cadeia linear.

Estudos com amostras sintéticas também parecem indicar que as melaninas são polímeros irregulares "amorfos", contendo diferentes tipos de ligações distribuídos de forma aleatória de várias maneiras (Swan, 1974). Não se sabe com certeza se estes resultados podem ser extrapolados para os pigmentos naturais.

Os estudos físicos da melanina são poucos e parecem corroborar a hipótese de um material amorfo. Estudos de raios-X (Thathachari, 1976) indicam a existência de porções planares empilhadas com uma separação interplanar de $\approx 3.4 \text{ \AA}$. Para a maioria das melaninas, não importando sua fonte ou método de preparação, nenhuma ordem de longo alcance é detetada. O efeito de *threshold switching*, típico do comportamento elétrico de materiais amorfos, é observado em experimentos com amostras sintéticas (Culp et al., 1975). Investigações intensivas com a técnica de EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) (Blois, 1969, Francisz et al., 1980) mostram a existência de elétrons desemparelhados (radicais livres) estabilizados, em amostras sintéticas e naturais,

localizados sobre uma ou no máximo umas poucas unidades moleculares. Estes resultados deram origem a modelos de polímeros altamente desordenados (Swan, 1974), uma vez que polímeros ordenados com conjugação extensiva - ou seja, polímeros planares com alternância de ligações simples e duplas - implicariam em delocalização de elétrons.

Finalmente, experimentos de absorção ótica (Crippa et al., 1978, Strzelecka, 1982) com diferentes amostras de melaninas sintéticas e naturais mostram uma curva de absorção suave, crescendo monotonicamente (α vs $h\nu$), sem nenhuma estrutura bem resolvida. O limiar de absorção ocorre em torno de 1.5 eV, e em alguns casos um 'ombro' aparece em torno de 3.5 eV.

Do ponto de vista teórico um dos primeiros trabalhos data de 1960: Longuet-Higgins (Longuet-Higgins, 1960) propõe um modelo de um semicondutor unidimensional para as melaninas. No ano seguinte, A. Pullman e B. Pullman (Pullman & Pullman - P&P, 1961) em seu trabalho pioneiro calcularam a estrutura eletrônica da molécula de indolquinona e de um dímero particular, dentro do método de Hückel Simplificado. Os resultados para o dímero mostraram que o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) era 'ligante', sugerindo assim um aceitador de elétrons. Os autores consideraram então que esta característica seria extrapolável para o polímero infinito (não calculado por eles). Os resultados obtidos em

P&P indicavam um modelo de semicondutor unidimensional, baseado numa conjugação extensiva o que, conforme já comentado, implicaria na delocalização dos elétrons π , em contraste com os dados de EPR. Por este motivo o modelo foi rejeitado (Blois, 1969, Swan, 1974).

No entanto, recentemente nós demonstramos (Galvão & Caldas, 1988) - ver capítulo I - que o modelo "conjugado" não é incompatível com os dados de EPR e que as previsões feitas em P&P para o polímero infinito não se verificam, o que abre uma nova perspectiva para estes materiais do ponto de vista de estrutura eletrônica. Até hoje, os trabalhos acima citados, juntamente com os resultados para mais dois dímeros efetuados por B. Pullman (Pullman, 1963), constituem os únicos trabalhos relevantes de cálculo de estrutura eletrônica para estes materiais. Contudo, convém salientar que outros polímeros, além daqueles considerados em P&P, podem constituir as unidades estruturais das melaninas e não foram ainda investigados.

Em resumo, apesar de muitos anos de investigações a estrutura e composição das melaninas não é uma questão completamente resolvida. Apesar dos resultados dos estudos citados acima, alguns autores ainda defendem a idéia de um homopolímero (Mason, 1967) e mesmo os próprios métodos de análise química utilizados têm sido questionados (Ito, 1986). O consenso parece ser apenas que a melanina é um polímero

constituído principalmente por moléculas de indolquinona ou por alguma de suas formas reduzidas. Note-se que, inclusive, sequer a geometria dos monômeros de indolquinona isoladas é conhecida. Estes fatos sugerem a necessidade de uma investigação mais aprofundada da estrutura eletrônica dos possíveis modelos de polimerização associados às melaninas, o que permitiria uma escolha melhor fundamentada entre estes vários modelos.

Um estudo sistemático destes compostos, do ponto de vista de estrutura eletrônica, nos parece uma abordagem promissora para uma melhor compreensão do comportamento eletrônico em correlação com as funções biológicas. É este estudo que nos propusemos a realizar neste trabalho.

No capítulo I nós tratamos das tendências de evolução da estrutura eletrônica dos polímeros à medida que o comprimento da cadeia aumenta. Monitoramos para isso valores de energia relevantes (tais como, a diferença entre os estados ocupados e vazios) e também aspectos da distribuição de carga eletrônica. Apresentamos então os resultados do estudo sistemático de algumas cadeias escolhidas, desde o monômero isolado até cadeias com 10 unidades monoméricas, em conjunto com os dados de estrutura de bandas para as cadeias infinitas. Dada a complexidade do problema, o método empregado para a análise é o método de Hückel Simplificado.

No capítulo II nós estudamos, ainda utilizando o método

de Hückel Simplificado, os efeitos sobre as propriedades eletrônicas ocasionados pela presença de defeitos isolados (impurezas e defeitos nativos) em cadeias ordenadas finitas.

Este estudo pode ser considerado como um primeiro passo na direção da estimativa dos efeitos da presença de desordem generalizada, cujos resultados estão apresentados no capítulo III.

Para o estudo descrito nesses capítulos, o desconhecimento da estrutura geométrica dos monômeros não representa um problema já que para o método de Hückel Simplificado apenas a informação topológica é suficiente. Entretanto, um cálculo mais refinado se faz necessário para confirmar as propriedades eletrônicas básicas obtidas para os polímeros. O uso de um método mais sofisticado, por sua vez, restringe o estudo a pequenos fragmentos, no nosso caso dímeros.

No capítulos IV investigamos, utilizando os métodos MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) e INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), as geometrias e os espectros de excitação e ionização das moléculas da sequência de Raper-Mason, e no capítulo V um estudo similar foi realizado para um conjunto de dímeros.

Finalmente, no capítulo VI, são apresentados o sumário e as conclusões obtidas, e propomos um novo modelo de estrutura eletrônica em correlação com as funções biológicas

postuladas para a eumelanina.

CAPITULO I - POLIMEROS FINITOS E INFINITOS

Apresentamos neste capítulo um estudo sobre a estrutura eletrônica de alguns polímeros de 5,6-indolquinona (suposto como o monômero mais abundante, para eumelaninas sintéticas e naturais [Swan, 1974], ver fig. I.1), considerados idealmente ordenados. Este estudo foi realizado com a utilização do método de Hückel simplificado - HS (para um descrição detalhada do método, ver Galvão, 1985), que trata somente os elétrons π .

A escolha da utilização do HS se deve ao fato de que o uso de técnicas *ab-initio*, ou mesmo métodos semi-empíricos mais sofisticados, para tratar polímeros da ordem de 10 unidades monoméricas (\approx 110 átomos pesados), e um grande número de estruturas, como no nosso caso, torna-se impraticável. Porém, com a utilização do HS, estamos supondo que a separação $\sigma - \pi$ é completa, isto é, que os polímeros são todos planares. Estamos também implicitamente considerando que as propriedades óticas, elétricas e magnéticas destes sistemas são bem descritas em termos de elétrons π somente. Para a validade destas suposições nós nos baseamos em resultados de experimentos de raios-X (Thathachari & Blois, 1969, Thathachari, 1976), que indicam que todos os polímeros, em amostras sintéticas e naturais,

apresentam porções planares. Espera-se também que qualquer efeito de não planaridade em cadeias isoladas seja diminuído pelo empilhamento. Além disso, cálculos de estrutura eletrônica com a técnica mais sofisticada INDO/CI (Ridley & Zerner, 1976) - tratados nos capítulos IV e V - para monômeros e dímeros da indolquinona, mostram que a maioria dos orbitais envolvidos com as propriedades óticas, elétricas e magnéticas, apresentam características dominantes de simetria π , sugerindo, assim, que nossa hipótese de separação $\sigma - \pi$ é justificável.

Todos os cálculos apresentados neste capítulo foram realizados dentro da parametrização utilizada por Pullman (Pullman & Pullman, P&P, 1961). Introduzimos a simetria translacional para estudar cadeias infinitas (no limite de Bloch) também dentro desta mesma parametrização. Os resultados do cálculo de estrutura de banda e densidade de carga são obtidos com a utilização de 1500 pontos k , igualmente espaçados na primeira Zona de Brillouin, o que é suficiente para se obter uma descrição muito boa da carga e dos índices de ligação (*bond order*) (Galvão, 1985). Vale salientar que, como estamos restritos à análise dos elétrons π , não estaremos em condições de discutir a estabilidade relativa dos diferentes polímeros, ou qualquer outra propriedade dependente da energia total.

Inicialmente discutiremos os resultados obtidos com o

HS para as moléculas de indolquinona (IQ), e suas formas reduzidas semi (SQ) e hidroquinona (HQ), que serão consideradas como os possíveis monômeros (fig. I.1).

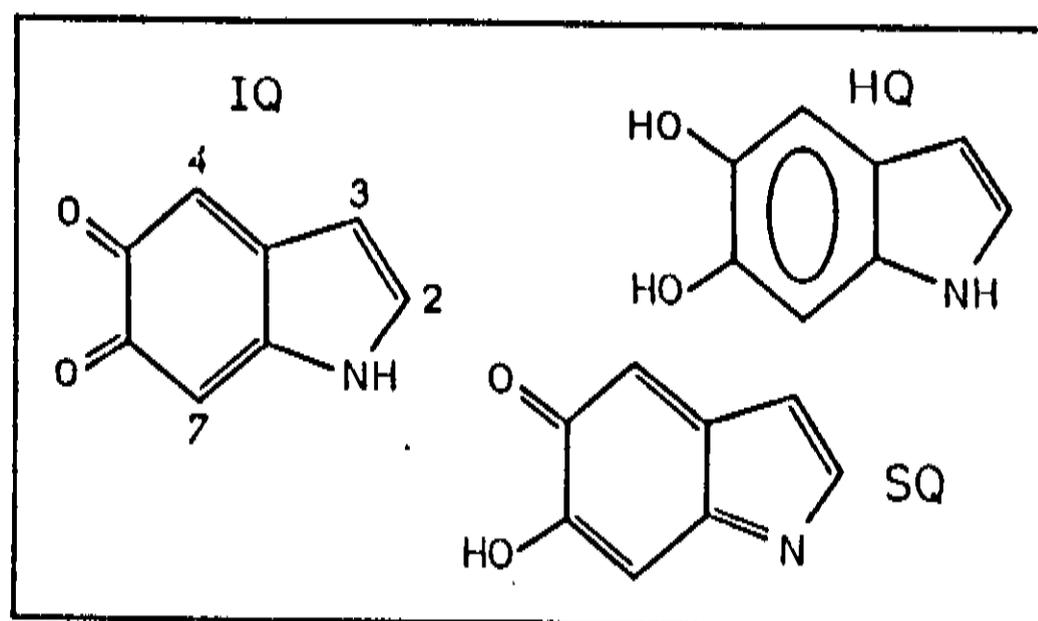


Fig. I.1 - Representação esquemática das moléculas 5,6,indolquinona (IQ), semiquinona (SQ) e hidroquinona (HQ); os sítios ativos estão indicados na IQ.

Na tabela I.I estão indicadas as grandezas relevantes do cálculo de estrutura eletrônica para estes monômeros. Como pode ser visto da tabela, embora a IQ e a HQ não apresentem o LUMO ligante (negativo), isto se verifica para a forma SQ. Assim o comportamento apresentado pelo dímero estudado por P&P já poderia ser esperado se este monômero tivesse sido investigado.

A análise dos resultados indica que, embora a IQ e a SQ

apresentem um comportamento eletrônico similar, o mesmo não se verifica para a hidroquinona. A grandeza que mais varia entre os três monômeros é a diferença entre o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). No caso da HQ este valor chega a ser três vezes superior do que no caso da SQ, indicando que, ao menos ao nível de monômero, a HQ não deve ser uma boa aceitadora de elétrons.

No estudo da dimerização e dos possíveis caminhos de polimerização, alguns estudos realizados (Swan, 1964 e referências neste) parecem indicar que os sítios de ligação (especialmente 2, 3, 4 e 7) são basicamente equivalentes e que participam do polímero numa composição relativa desconhecida. Nós investigamos exaustivamente todas as possíveis estruturas de dimerização, cada uma delas nas três formas químicas (quando a conjugação o permitia).

É possível a formação de um grande número de estruturas poliméricas, com o comportamento eletrônico variando de isolante a metal. Por uma questão de espaço, nos restringiremos aqui a discutir os resultados de apenas cinco casos (fig. I.2) que julgamos os mais promissores. Esta seleção foi baseada em critérios de estrutura eletrônica de cadeias longas em correlação com as possíveis funções biológicas (dados experimentais sugerem um semicondutor).

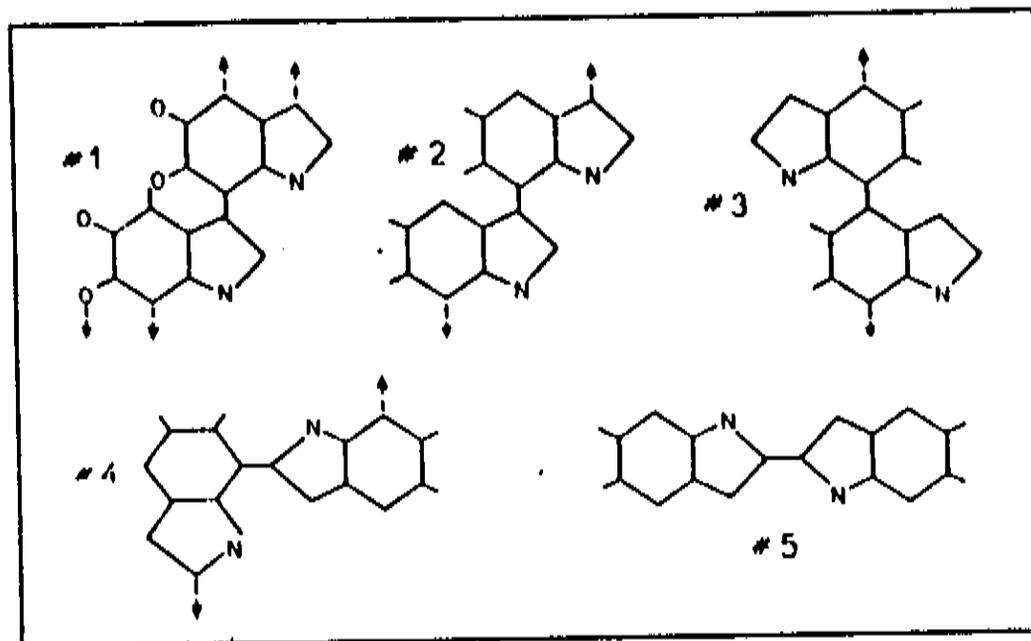


Fig. I.2 - Representação esquemática dos dímeros estudados neste trabalho. As direções de polimerização também estão indicadas e por uma questão de simplicidade manteremos a mesma notação para os polímeros correspondentes.

A tabela I.II (segue a notação da fig. I.2) mostra um sumário das grandezas relevantes para a análise destes dímeros.

É interessante notar que somente para os dímeros tipo S (formados a partir de unidades SQ), e para todos eles, o LUMO apresenta característica ligante (valor negativo). Embora os valores sejam pequenos (em média menores que 0.1β) e possam depender em pequena parte da parametrização, não há dúvidas de que as estruturas S devem ser boas aceitadoras de elétrons. Os valores baixos para o LUMO dos compostos do tipo I (construídos a partir de monômeros da IQ) também os torna

Tabela I.I - Energias (em unidades do parâmetro β) para a estrutura eletrônica π das moléculas de 5,6-indolquinona (IQ), semiquinona (SQ), e 5,6-dihidroindol (HQ): a energia do HOMO (*highest occupied molecular orbital*), do LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e a diferença LUMO-HOMO.

	IQ	SQ	HQ
HOMO	-0.327	-0.391	-0.468
LUMO	+0.188	-0.057	+0.910
LUMO-HOMO	0.515	0.334	1.378

Tabela I.II - Energias (em unidades do parâmetro β) para a estrutura eletrônica π dos dímeros de 5,6-indolquinona (I), semiquinona (S) e 5,6-dihidroindol (H): a energia do HOMO (*highest occupied molecular orbital*), do LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), e a diferença LUMO-HOMO. Os dímeros estão rotulados de acordo com a forma química (I, S ou H) e com a estrutura de ligação, seguindo a fig. I.2.

	I2	I3	I4	I5	
HOMO	-0.143	-0.147	-0.232	-0.281	
LUMO	+0.182	+0.087	+0.084	+0.084	
LUMO-HOMO	0.325	0.234	0.316	0.365	
	S1	S2	S3	S4	S5
HOMO	-0.271	-0.241	-0.353	-0.355	-0.295
LUMO	-0.051	-0.074	-0.079	-0.118	-0.084
LUMO-HOMO	0.220	0.167	0.274	0.137	0.211
	H1	H2	H3	H4	H5
HOMO	-0.156	-0.257	-0.288	-0.292	-0.302
LUMO	+0.834	+0.793	+0.705	+0.690	+0.690
LUMO-HOMO	0.990	1.050	0.993	0.982	0.992

candidatos a aceitadores de elétrons. Entretanto, os altos valores do LUMO para os compostos na forma H (construídos a partir de unidades de HQ) indicam que, similarmente ao monômero, dificilmente estas estruturas poderiam funcionar desta forma.

Uma outra característica interessante é que dentro de cada forma química as diferenças nas propriedades eletrônicas não são muito pronunciadas. Valores como a diferença HOMO-LUMO, largura em energia dos estados ocupados π , e energia destes estados são mais ou menos equivalentes. Assim, parece provável que, pelo menos a nível de dímero, uma mesma função eletrônica possa ser exercida por mais de um tipo de estrutura; a estabilidade (custo energético da dimerização) deveria desempenhar então um papel decisivo na questão da abundância relativa de um dímero em relação a um outro.

Uma vez calculados os dímeros, passamos então à fase de polimerização. A idéia é estudar de forma comparativa algumas das diversas polimerizações possíveis a partir dos dímeros, tentando assim obter a tendência da evolução das propriedades eletrônicas: monômero \rightarrow dímero \rightarrow trímero \rightarrow tetrâmero \rightarrow ... \rightarrow polímero infinito. Ou seja, a partir do dímero nós construímos por adição sucessiva de unidades monoméricas o trímero, o tetrâmero, etc, até que as principais características eletrônicas estabilizem (tais como diferença HOMO-LUMO, distribuição de cargas na "célula central", ordem

de ligação, etc). Os resultados são então comparados com os obtidos através do cálculo de estrutura de bandas para os polímeros infinitos (no limite de Bloch). A maioria das estruturas estabilizam entre cinco e seis unidades, mas para algumas é preciso ir até dez unidades (10 átomos pesados). Na tabela I.III estão resumidos os resultados para os polímeros finitos e infinitos; para facilitar o estudo comparativo entre as diversas estruturas, todas as quantidades indicadas são para cadeias com 10 unidades monoméricas.

Este estudo é importante por duas razões: em primeiro lugar é interessante conhecer até que ponto as informações obtidas para fragmentos moleculares são relevantes para o polímero infinito e em segundo lugar, e mais importante, precisamos determinar em que momento uma cadeia longa, em sua porção central, já é semelhante à cadeia infinita, ou seja, quando a densidade local de estados da porção central do polímero finito reproduz a densidade de estados da célula unitária do polímero infinito.

Um grande número de caminhos de polimerização a partir dos dímeros é possível; similarmente ao caso do dímeros nós nos limitaremos a discutir alguns casos representativos. As estruturas consideradas serão as dos polímeros uniformes obtidos pelo padrão imposto pelos dímeros #1 a #4. Pode-se ver facilmente (fig. I.2) que o dímero #5 (obtido pela

ligação 2-2), muitas vezes encontrado (Corradini et al., 1986, Corradini & Prota, 1987) como resíduo em análises químicas de amostras de melaninas, não é adequado para a formação de cadeias uniformes, mas poderia ser muito efetivo como uma "semente polimérica" ou para ligações entre cadeias. Nós investigamos polímeros formados alternando-se ligações 2x2 com 3x7 ou 4x7 e os resultados obtidos não diferem significativamente dos resultados dos polímeros aqui apresentados.

A primeira característica que pode ser observada da tabela I.III é que todas as estruturas semiquinonóides como no caso dos dímeros, apresentam o LUMO ligante. Contudo aqui nós vemos esta característica também presente para polímeros derivados da indol, I3 e I4. Uma outra característica interessante é que o polímero H1 apresenta o HOMO antiligante correspondente às características de um doador de elétrons. Vale a pena mencionar que estas novas características só se manifestam quando o polímero atinge um determinado comprimento: 7 unidades para o I3 e 6 para o H1. Isto mostra que, na investigação de polímeros finitos, é necessário seguir a evolução da estrutura eletrônica com o comprimento da cadeia até que a estabilização seja atingida. Caso contrário, os resultados não podem ser extrapolados de forma confiável para cadeias longas. Isto coloca uma restrição na técnica utilizada: dificilmente a utilização de métodos mais

Tabela I.III - Energias (em unidades do parâmetro β) para a estrutura eletrônica π de polímeros de 5,6-indolquinona (I), semiquinona (S) e 5,6-dihidroindol (H). Os resultados para polímeros finitos com 10 unidades monoméricas são comparados aos resultados da estrutura de banda (em parênteses) para polímeros infinitos: a energia do HOMO (*highest occupied molecular orbital*) com a do máximo da banda de valência - VBM; a energia do LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) com a do mínimo da banda de condução - CBM; a diferença LUMO-HOMO com o *gap*; e a diferença HOMO-LOMO (*lowest occupied molecular orbital*) com a largura da banda de valência - VBW. Os polímeros estão rotulados de acordo com a direção de polimerização na notação da Fig. I.2.

	I2	I3	I4	
HOMO (VBM)	-0.054 (-0.050)	-0.001 (-0.125)	-0.145 (-0.155)	
LUMO (CBM)	+0.181 (+0.224)	-0.006 (+0.210)	-0.005 (-0.004)	
LUMO-HOMO (<i>gap</i>)	0.235 (0.274)	0.003 (0.335)	0.145 (0.151)	
HOMO-LOMO (VBW)	3.256 (3.260)	3.362 (3.245)	3.163 (2.850)	
	S1	S2	S3	S4
HOMO (VBM)	-0.263 (-0.280)	-0.192 (-0.190)	-0.344 (-0.355)	-0.344 (-0.405)
LUMO (CBM)	-0.052 (+0.165)	-0.081 (-0.070)	-0.083 (-0.075)	-0.140 (-0.090)
LUMO-HOMO (<i>gap</i>)	0.211 (0.445)	0.111 (0.120)	0.261 (0.280)	0.204 (0.315)
HOMO-LOMO (VBW)	3.013 (3.000)	2.904 (2.905)	2.821 (2.810)	2.771 (2.710)
	H1	H2	H3	H4
HOMO (VBM)	+0.046 (+0.055)	-0.139 (-0.135)	-0.072 (-0.045)	-0.181 (-0.175)
LUMO (CBM)	+0.829 (+0.870)	+0.718 (+0.715)	+0.489 (+0.460)	+0.537 (+0.525)
LUMO-HOMO (<i>gap</i>)	0.783 (0.815)	0.857 (0.850)	0.561 (0.505)	0.718 (0.700)
HOMO-LOMO (VBW)	3.182 (3.120)	2.666 (2.670)	2.784 (2.810)	2.615 (2.620)

sofisticados que o HS seria praticável para estudar sistemas com este número de átomos.

A principal conclusão que pode ser obtida da tabela I.III é que, se para os dímeros os sítios de ligação eram de menor importância que a forma química, aqui esta característica é alterada. Embora a tendência de valores baixos para o LUMO e o crescimento do valor da diferença HOMO-LUMO sejam mantidos, a relativa uniformidade das propriedades eletrônicas não o é. A direção de polimerização tem uma forte influência sobre as propriedades eletrônicas à medida que o comprimento do polímero aumenta. Este efeito é mais pronunciado na distribuição de carga dos orbitais HOMO e LUMO, que são os orbitais que determinam em grande parte o comportamento eletrônico e a atividade química dos polímeros.

Na fig. I.3 está indicada a distribuição de carga para o HOMO e LUMO para todas as estruturas com 10 unidades monoméricas. Como pode ser visto da figura, enquanto o HOMO não apresenta uma tendência bem definida de distribuição, o LUMO tem uma forte tendência para concentrar carga em uma ponta (ou ambas) da cadeia, exceto para as formas H. Este fenômeno revela-se de extrema importância quando da comparação dos resultados entre polímeros finitos e infinitos.

Nós também incluímos na tabela I.III um sumário com os resultados da estrutura eletrônica para os polímeros

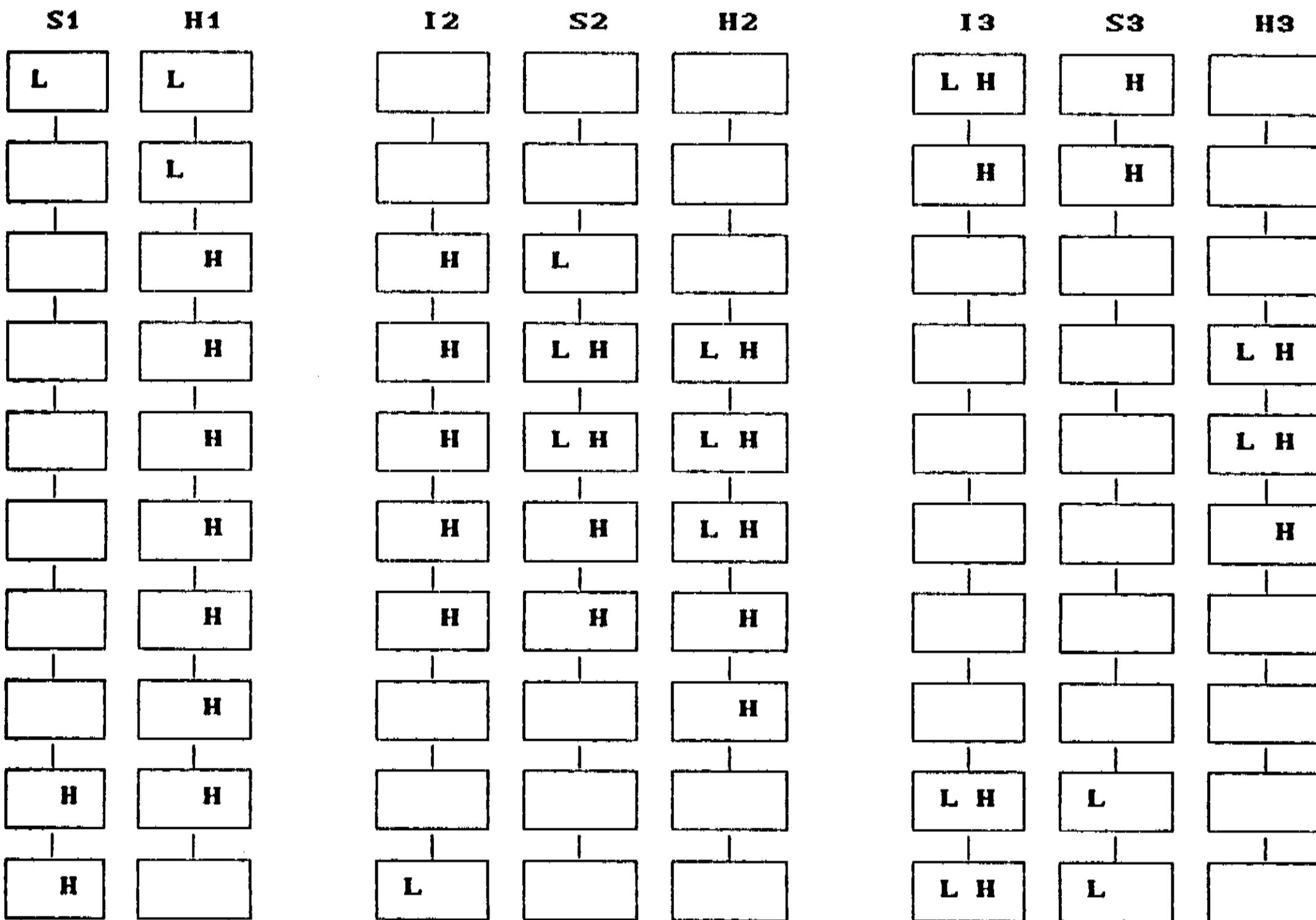


FIG. I.3 - Diagrama para a localização de carga do HOMO [H] (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e do LUMO [L] (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), obtida com o método de Hückel Simplificado, para cadeias finitas ordenadas com 10 unidades (cada retângulo representa um monômero). Os polímeros estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H) e com o padrão estrutural definido na figura I.2 (#1, #2 e #3).

infinitos. A partir desses resultados verificamos que as conclusões levantadas para cadeias infinitas baseadas nos resultados dos cálculos de cadeias com 10 unidades monoméricas são confirmadas, de forma geral, se nós considerarmos aspectos como a largura de banda de valência, a característica do LUMO (correspondendo agora à primeira banda de condução), etc. Exceções importantes, que serão discutidas em detalhes abaixo, são os casos S1, I3 e S4.

Uma informação mais detalhada sobre a estrutura de bandas π de todos os polímeros pode ser vista na fig. I.4. Estes resultados são a primeira confirmação teórica das prováveis propriedades semicondutoras de polímeros de indolquinona.

Uma característica geral é que, além dos maiores *gaps*, as formas H (figs. I.4h a I.4k) também mostram bandas muito estreitas, correspondendo a estados tipo molecular (estados confinados com pouca interação entre as unidades). Estas formas apresentam um comportamento mais típico de isolante do que de semicondutores, mesmo para as bandas de valência.

A este nível a direção de polimerização é também extremamente importante, como pode ser observado comparando-se as estruturas de banda obtidas para os polímeros # 1 (figs. I.4d e I.4e) e # 2 (figs. I.4h e I.4i). Estas cadeias diferem unicamente por uma ligação (através do oxigênio no # 1, que não ocorre no # 2 - fig. I.2) e

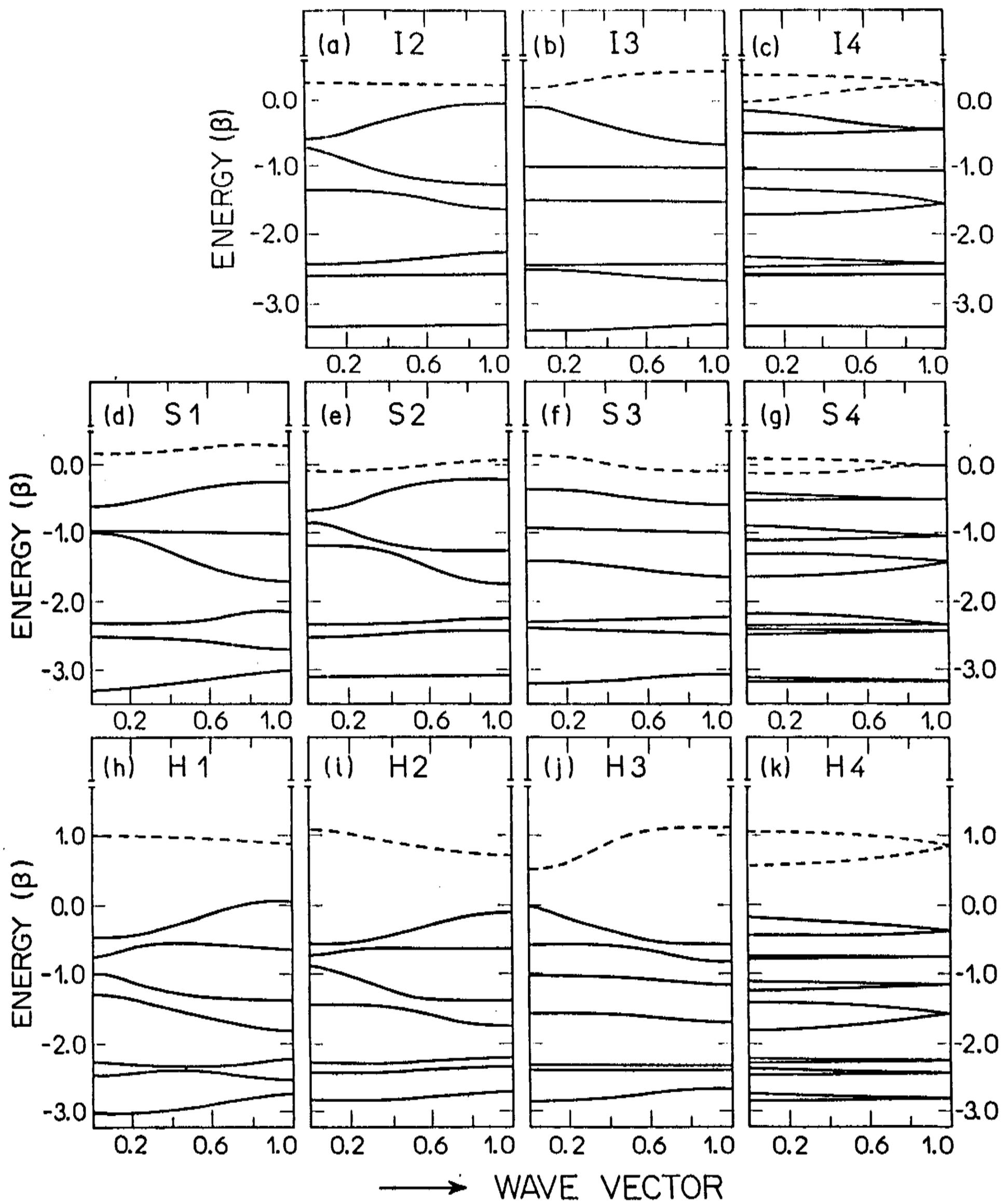


Fig. I.4 - Estrutura de Bandas obtidas com o Hückel Simplificado para as cadeias infinitas dos polímeros investigados neste trabalho. As energias estão em termos do parâmetro β e o zero da escala está colocado para $E=\alpha$. As bandas ocupadas estão indicadas por linhas sólidas e as vazias por linhas tracejadas. Como indicado, as figuras na primeira linha -- a para c -- correspondem aos polímeros do tipo I (construídos a partir de unidades de IQ); na segunda linha -- d a g -- aos polímeros S (unidades SQ); e na terceira linha -- h a k -- aos polímeros H (unidades HQ). As colunas mantêm as direções de polimerização #1 a #4.

apresentam estruturas de banda bastante diferentes. Esta diferença de fato mostra que o "caminho" através do *lone-pair* (par isolado) do oxigênio é efetivo nos mecanismos de condução do polímero # 1.

O polímero que apresenta as bandas com menor dispersão é o de # 4 (figs. I.4c, I.4g e I.4k), que tem ligação 2x4. Isto parece indicar que este caminho de polimerização não é muito efetivo para induzir a delocalização dos elétrons π . Esta estrutura poderia ser promissora para as melaninas, uma vez que ela apresenta na forma I uma banda de condução ligante (fig. I.4c). Além disso mantém aberto um número de sítios ativos para a agregação lateral de moléculas de impurezas, usualmente detetadas (Ito, 1986, Corradini et al., 1987) como resíduos nas análises químicas. Contudo, deve-se notar que a ligação do sítio 2 exclui a possibilidade de incorporação substitucional de moléculas de impurezas, uma vez que para a maioria das moléculas precursoras este sítio está bloqueado (como no DHIC) ou o anel pirrol ainda não existe (tirosina e dopa).

A ocorrência de bandas de condução ligantes (S2, S3, S4 e I4) é um resultado importante pois confirma as previsões feitas em P&P para esta possibilidade (embora não ocorra para a estrutura S1, por eles prevista).

Como foi citado antes, e como pode ser visto da tabela I.III, as únicas estruturas nas quais existem discordâncias

relevantes entre os resultados das cadeias finitas e infinitas são as estruturas S1, I3 e S4, que passamos a discutir.

Por razões históricas começaremos discutindo detalhadamente o caso S1, cujo dímero foi a primeira estrutura estudada em P&P, e cujos resultados indicavam que o LUMO era ligante. Este resultado chamou considerável atenção na época pois só se conhecia um caso similar em compostos biológicos que era o da biliverdina, um produto da degradação metabólica da hemoglobina.

Conforme o procedimento já discutido, nós construímos o dímero e sucessivamente adicionamos unidades monoméricas até que as principais características eletrônicas estabilizassem. Para a estrutura S1 isto ocorre para o polímero com seis unidades. O valor do *gap* (HOMO-LUMO) difere ligeiramente do valor do dímero e a característica ligante do LUMO é mantida.

Os resultados do cálculo de estrutura de bandas estão indicados na fig. I.4d. Como pode ser visto, as bandas mostram uma dispersão razoavelmente bem definida, com um *gap* de 0.4β e largura de banda de valência de 3.01β . Se compararmos a "distribuição de carga π " total para a célula unitária da cadeia infinita, fig. I.5b, com a distribuição de carga da célula central interna do polímero com seis unidades, fig. I.5a, podemos verificar que a porção central da cadeia finita é efetivamente análoga à célula unitária do

polímero infinito.

No entanto, o cálculo de estrutura de banda mostra um resultado surpreendente: a primeira banda de condução não é ligante, contrariamente à previsão em P&P e do que esperaríamos, *a priori*, da análise da evolução eletrônica do polímero finito (ver tabela I.III), uma vez que o LUMO se mantém ligante desde o monômero até o polímero finito estabilizado.

Uma análise mais cuidadosa da densidade parcial de carga para os orbitais moleculares na vizinhança do *gap* da cadeia finita estabilizada mostrou que o LUMO deste polímero apresenta mais de 90% da carga concentrada sobre uma única unidade monomérica em uma das "pontas" (terminação) da cadeia (figs. I.3 e I.5c). Em outras palavras, estes resultados indicam que o caráter ligante do LUMO para a cadeia finita é um típico "efeito de ponta", que desaparece para a estrutura infinita (sem pontas). Isto explica porque a primeira banda de condução do S1 não é ligante.

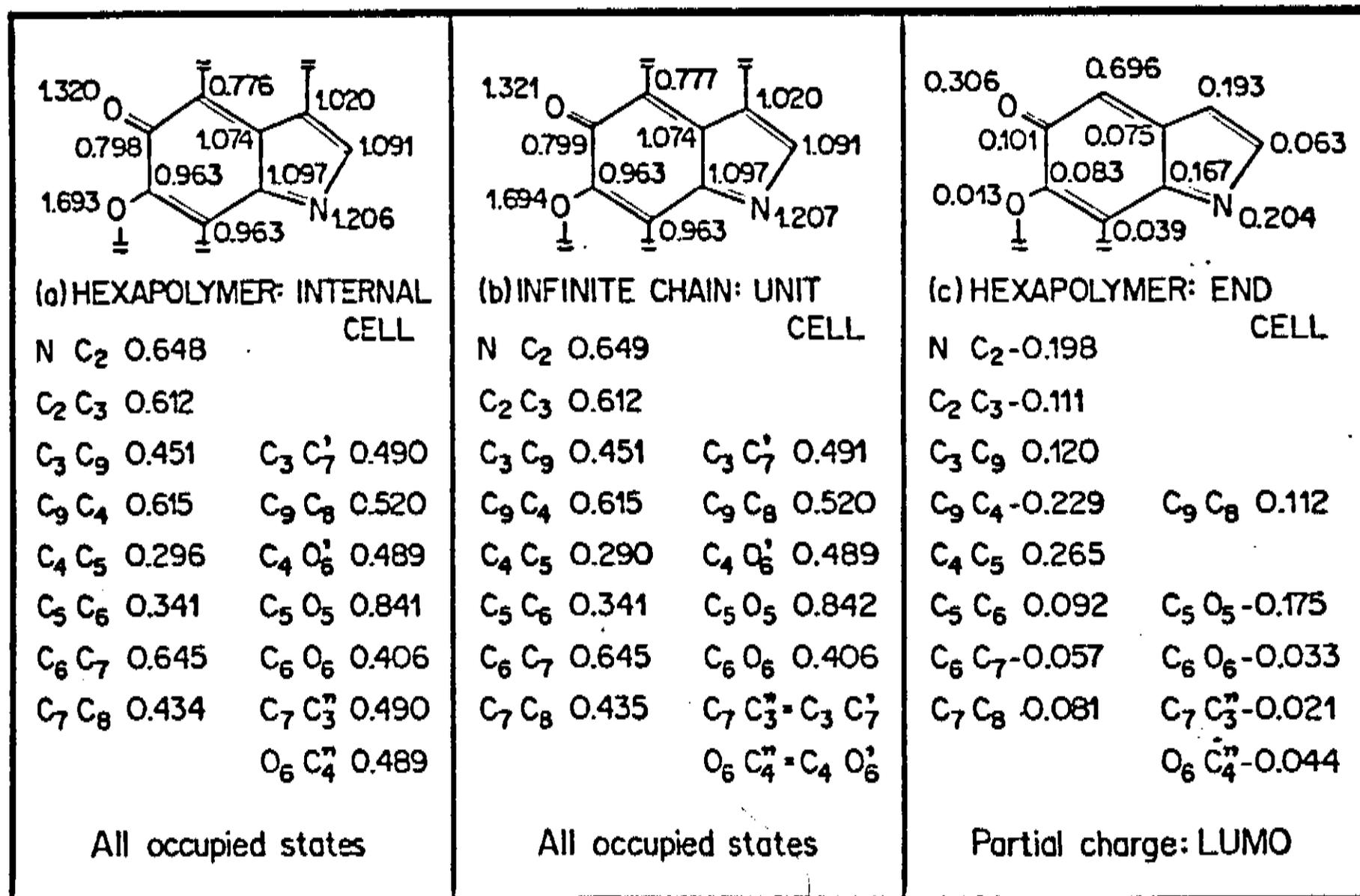
Os "estados de ponta" são equivalentes a um estado de defeito profundo em um semicondutor normal, como pode ser inferido a partir da fig. I.6. Na primeira coluna, estão os gráficos para a estrutura S1. Na parte "a" está indicada a densidade de estados (DOS) para a célula unitária da cadeia infinita. Comparando-se esta DOS com a densidade local de estados (LDOS) da célula central das cadeias finitas (fig.

1.6b), a similaridade entre as duas curvas indica que na porção central da cadeia a convergência para a cadeia infinita é obtida. Note-se em particular o *gap* entre os estados ocupados e os vazios. A introdução de um estado de defeito profundo na região do *gap* torna-se claro se desenharmos a LDOS da última célula (ponta) dos polímeros finitos (fig. 1.6c): nota-se um estado ligante a $\approx 0.0 \beta$, quase exatamente no meio do *gap*, vazio no estado neutro de carga e , assim, apto a receber dois elétrons. Este estado é muito localizado; nenhum traço dele é encontrado na célula vizinha.

Com base nestes resultados podemos construir um modelo para um mecanismo de funcionamento desta melanina hipotética como aceitadora de elétrons: se um elétron for injetado na superfície do pigmento, por exemplo, através da interação com uma molécula doadora, ele "viajará" pela banda de condução até ser capturado pelo defeito. Considerando a localização de carga e e a posição do nível, em energia, no meio do *gap*, o elétron permaneceria capturado (estabilizado) no centro de defeito.

A adição de um segundo elétron para o mesmo centro de defeito poderia ser acompanhado por um incremento em energia do nível devido à repulsão elétron-elétron o que, novamente considerando a localização do estado, poderia colocar o nível próximo à banda de condução. Assim, o segundo elétron poderia

Fig. I.5 - Resultados para a distribuição de carga (em elétrons) obtidos com o Hückel Simplificado: (a) todos os estados ocupados da célula unitária do hexapolímero; (b) todos os estados ocupados da célula interna do polímero infinito; (c) LUMO da célula-terminal (ponta) do hexapolímero. A carga total por átomo está colocada diretamente na figura, e os índices de ligação (bond order) estão listados abaixo de cada caso, com a numeração dos átomos de acordo com a fig. I.1. Note-se que em (c) a carga total sobre todo o polímero soma dois elétrons.



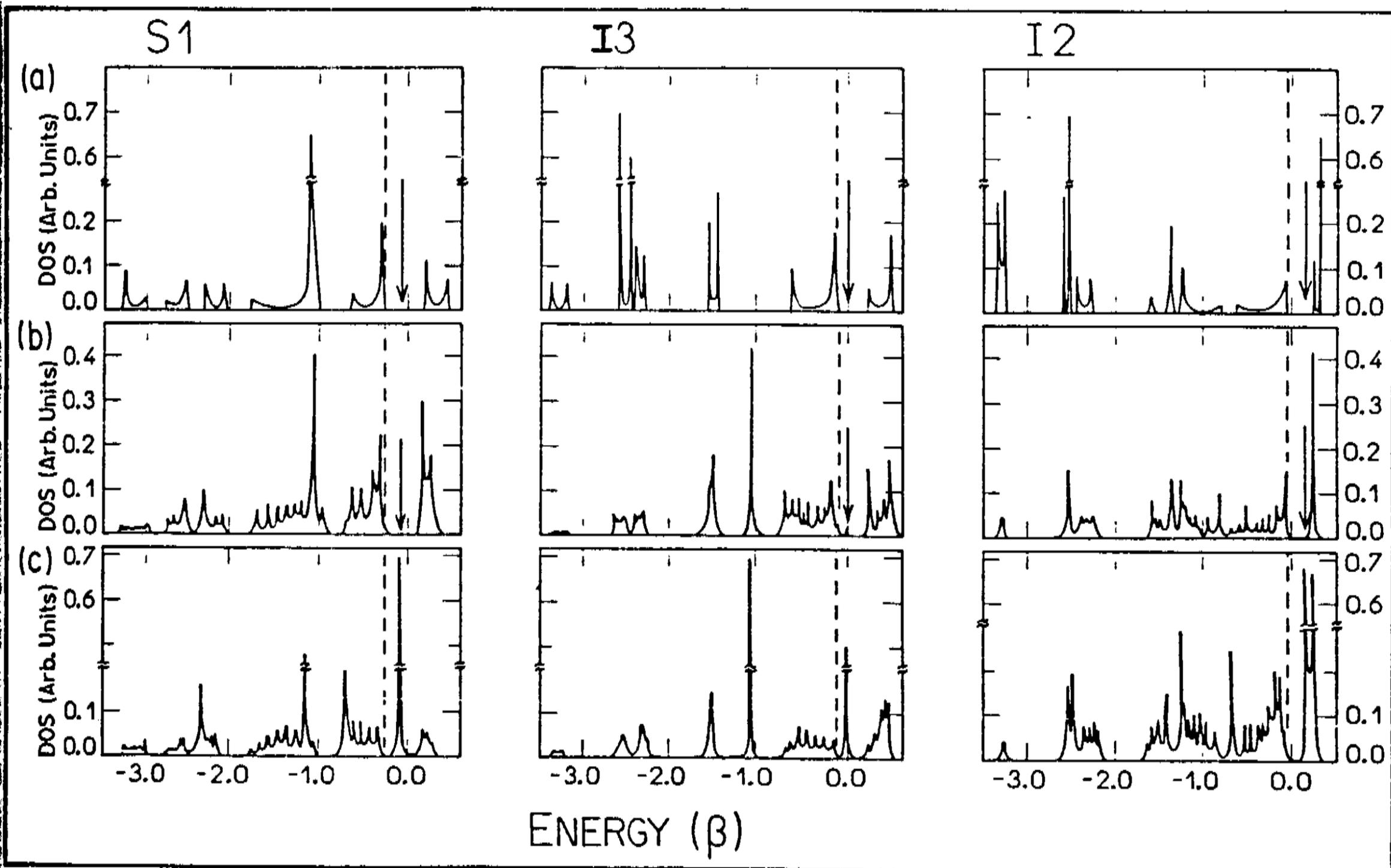


Fig. I.6 - Densidade de estados (DOS) obtida com o Hückel Simplificado para (a) célula unitária dos polímeros infinitos; (b) (DOS) Local para a célula interna do polímero finito com 10 unidades; e (c) (DOS) Local para as células terminais relevantes (pontas) dos polímeros finitos. A (DOS) para as cadeias finitas é obtida através do alargamento Lorentziano ponderado do espectro discreto. A primeira coluna corresponde ao polímero S1, a segunda coluna ao polímero I3 e a terceira coluna ao polímero I2. As linhas tracejadas separam estados ocupados dos vazios. As setas em (a) e (b) indicam a localização do nível de defeito observado em (c).

facilmente ser excitado para um estado itinerante (deixando atrás de si um elétron desemparelhado), podendo ser capturado por outro estado de defeito vazio em outro lugar. A magnitude do paramagnetismo "intrínseco" poderia então ser governada pela razão entre a densidade de defeitos e o número de elétrons disponível. A concentração de spins deveria ser independente da temperatura (tipo Curie-Weiss) para o caso de amostras com alta densidade de defeitos, onde o nível de Fermi poderia ser deslocado para o nível do primeiro elétron. Isto corresponde aproximadamente ao caso de um denso empacotamento de cadeias finitas (20 a 30 unidades monoméricas) que ocorre em amostras de melaninas sintéticas sólidas ou em pó, onde, de fato, este comportamento é observado (Blois et al., 1964)

Para compostos em solução ou altamente hidratados, onde a interação entre cadeias é menor, podemos especular que os polímeros se comportarão mais como moléculas isoladas. Assim, se apesar do incremento na repulsão eletrônica, o nível para o segundo elétron for ainda ligante, poderá ocorrer a captura de dois elétrons por algumas moléculas. Na ausência de um meio semiconductor, o par de elétrons permanecerá capturado. Neste caso poderíamos esperar um ligeiro incremento no paramagnetismo com a temperatura, devido à emissão térmica do segundo elétron. Isto também é observado experimentalmente (Chio et al., 1980).

Um mecanismo deste tipo seria extremamente eficiente para a captura e desativação de radicais livres (potencialmente citotóxicos), desempenhando assim uma função de proteção celular, mesmo em áreas não iluminadas, como tem sido proposto (McGinness & Proctor, 1973, Proctor et al., 1974).

Vale a pena salientar que, apesar dos elétrons magneticamente ativos no nosso modelo estarem de fato localizados sobre uma única unidade monomérica, o modelo utilizado ainda é o de um polímero conjugado, com um sistema de elétrons π altamente delocalizado, como pode ser visto a partir da boa dispersão das bandas.

Estes resultados mostram que a principal objeção ao modelo conjugado, que é a localização de spins, pode ser removida e que é possível explicar o comportamento do paramagnetismo em função da temperatura com base num modelo muito simples de um semicondutor orgânico (Galvão & Caldas, 1988). Assim, a investigação de polímeros de 5,6,indolquinona como modelos para as melaninas nos parece bastante promissora.

Um argumento similar ao que foi discutido acima para o S1 pode ser aplicado para I3. Podemos ver da tabela I.III que a diferença HOMO-LUMO para o polímero finito é muito pequena, contrariamente ao valor do *gap* para o polímero infinito. Para esta estrutura (fig. I.3) mais de 60% da carga do LUMO está

concentrada sobre duas células e, como para o caso S1, o caráter ligante do LUMO para a cadeia finita do I3 é um típico "efeito de ponta", que desaparece para o polímero infinito. A principal diferença entre os casos S1 e I3 é que para este último o "estado de ponta" é menos localizado; o estado de defeito pode ainda ser visto, com uma densidade muito pequena, nas células centrais e mesmo na ponta oposta do polímero. Além disso, o HOMO também apresenta forte concentração de carga no extremo oposto da cadeia.

Resultados para o polímero S4 são muito similares, em termos de "defeito de estado de ponta", aos casos S1 e I3. Assim sendo, as mesmas conclusões são válidas, mesmo tendo S4 a primeira banda de condução parcialmente ligante: a energia será minimizada se um elétron itinerante for capturado pelo estado de defeito profundo. É interessante notar que, além disso, este polímero apresenta também o HOMO muito localizado (fig. I.3) o que introduz um nível doador na metade inferior da região do *gap*.

Outros polímeros, tais como I2, S3 e H1, não apresentam estados de nível profundo. Contudo, estados altamente localizados são introduzidos em torno dos limites das bandas, como ilustrado na terceira coluna da fig. I.6 onde focalizamos o polímero I2. Um estado aceitador - extremamente localizado sobre uma das pontas do polímero (fig. I.6c) - é colocado muito próximo à banda de condução, correspondendo

assim ao LUMO do polímero; estes estados poderiam então contribuir para a criação de *band tails* localizados típicos de materiais amorfos que, da mesma maneira que os "estados profundos" discutidos acima, poderiam ser efetivos na captura de elétrons desemparelhados. A "amorfização" do material também poderia ocorrer através da introdução de estados localizados próximos ao topo da banda de valência, como observado nos polímeros I3 e S3.

Neste sentido, nós poderíamos considerar amostras de melanina sólida como um denso "empacotamento" de cadeias finitas longas, de um dos tipos de polímeros discutidos anteriormente. Se desprezarmos o efeito de acoplamento entre as cadeias, a estrutura de banda do composto poderia ser a do polímero infinito, perturbado (em torno das pontas das cadeias) pela introdução de estados localizados na região do *gap*. As características óticas e elétricas seriam então as das cadeias infinitas semicondutoras, modificadas pela presença dos níveis de defeitos.

Os mesmos argumentos usados para explicar o comportamento do paramagnetismo em função da temperatura no caso S1 podem ser aplicados para outras estruturas, de forma que com este modelo de polimerização da 5,6,indolquinona é possível explicar muitas das características observadas experimentalmente para as melaninas.

É interessante notar que efeitos típicos de estruturas

amorphas (tais como defeitos profundos e de *band tails*) estão presentes em estruturas ordenadas. Ou seja, comportamento eletrônico típico de amorfos pode ser obtido com estruturas de homopolímeros sem defeitos estruturais. Isto levanta a viabilidade de modelos de homopolímeros (Mason, 1967), que tem sido muito contestada (Swan, 1974).

Nossos resultados também mostram que quando o polímero apresenta o HOMO ou LUMO concentrado nas pontas, o estudo comparativo da estrutura eletrônica entre cadeias finitas e infinitas pode ser radicalmente diferente.

Concluindo, nós investigamos usando o método de Hückel Simplificado, a evolução das propriedades eletrônicas desde os monômeros até cadeias longas finitas e infinitas (no limite de Bloch) para um série de polímeros de indolquinona. Observamos que os efeitos estruturais começam a se tornar importantes à medida que o comprimento do polímero aumenta, embora algumas características possam ser obtidas diretamente do monômero. Em particular, cadeias tipo H (construídas a partir de unidades de 5,6,dihidroindol) consistentemente mostram *gaps* maiores e bandas com menor dispersão; as cadeias finitas tipo S (construídas a partir das unidades de semiquinona) apresentam o LUMO ligante.

Embora com base nestes resultados não seja possível sugerir uma direção preferencial de polimerização, o modelo básico de um polímero semiconductor linear para as melaninas

parece muito bem fundamentado. A principal conclusão que podemos tirar é sobre a importância dos "defeitos de ponta", os quais podem ou introduzir defeitos profundos no *gap*, ou contribuir para criar *band tails*. Esta postulação permite-nos conciliar alguns aspectos do "quebra-cabeça" das melaninas, como no caso do comportamento do paramagnetismo com a temperatura, mantendo-nos dentro de um modelo de um polímero semiconductor com uma extensiva delocalização π . Mostramos que o paramagnetismo intrínseco das melaninas pode ser entendido em termos de captura eletrônica em "estados de ponta".

Isto sugere também que poderia haver uma função biológica associada a este mecanismo. Tem-se especulado que as melaninas poderiam funcionar como capturadoras de radicais livres, potencialmente citotóxicos. O mecanismo de captura (e retenção) eletrônica por "estados de ponta" poderia eficientemente desempenhar esta função. Isto parece sugerir também que estes "estados de ponta" correspondendo aos bem conhecidos "estados de superfície" em cristais, podem desempenhar um papel fundamental como defeitos intrínsecos em biopolímeros. Se uma analogia com casos similares de física de superfície for permitida, este papel poderia ser muito mais importante do que até hoje se supôs. Além disso, se a tendência de concentrar HOMO e LUMO nas pontas for uma característica não exclusiva dos polímeros aqui investigados, isto significa que muitos dos modelos de comportamento

eletrônico encontrados na literatura baseados exclusivamente em cadeias infinitas (como tem sido a tradição) teriam de ser radicalmente revistos.

Entretanto o estudo com o descrito até aqui é ainda muito restrito, já que temos conhecimento que o pigmento em si poderia apresentar desordem muito maior. No capítulo seguinte investigaremos o efeito da presença de defeitos isolados ao longo da cadeia sobre as propriedades eletrônicas.

CAPITULO II - DEFEITOS ISOLADOS

Como comentamos no capítulo I, embora esta seja uma questão não completamente resolvida, estudos experimentais (Swan, 1974, Ito, 1986) sugerem que os pigmentos de melanina encontrados na natureza têm uma estrutura irregular. Nós investigamos, como forma de se obter uma primeira estimativa dos efeitos de desordem sobre as propriedades eletrônicas, a presença de defeitos isolados em cadeias finitas ordenadas. Um dos resultados discutidos no capítulo anterior é a estabilização das propriedades eletrônicas para cadeias com 10 unidades monoméricas; para o estudo dos defeitos utilizaremos cadeias com esse mesmo comprimento.

Nós focalizamos especificamente três aspectos, que baseados nos estudos de biosíntese (Raper, 1928, Cromatie & Mason, 1967) julgamos ser bastante prováveis de ocorrer. Dois são de desordem estrutural, que designaremos por agregação lateral e junções; e um aspecto de desordem química: a presença do ácido carboxílico.

A seguir discutiremos os resultados obtidos.

II - I) DESORDEM ESTRUTURAL

II-I.1 - AGREGAÇÃO LATERAL

Nós investigamos os efeitos sobre as propriedades

eletrônicas (mais especificamente como são afetadas as distribuições do HOMO e LUMO, e conseqüentemente a reatividade química) da agregação lateral de um unidade monomérica (ver fig. II.1) com ligação via sítios 2-2, em uma cadeia ordenada com nove unidades. Nós investigamos isoladamente o efeito da agregação lateral em três regiões distintas, as duas pontas e a região central. Este estudo foi realizado para as estruturas #1, #2 e #3, nas suas diversas formas químicas (indol, semi e hidro). A estrutura #4 não permite agregação deste tipo, já que o sítio 2 está bloqueado.

A figura II.1 mostra esquematicamente a distribuição do HOMO e LUMO para os seguintes casos: a) agregação lateral na primeira ponta - AP1, b) agregação lateral central - AP5 e c) agregação lateral na segunda ponta - AP9.

Como pode ser visto da figura, embora não afetando sistematicamente o HOMO ou o LUMO, na maioria dos casos a agregação lateral tende a modificar a distribuição dos mesmos e a concentrá-los na região da agregação.

A tabela II.I mostra um sumário comparativo com as principais grandezas eletrônicas para os polímeros puros e os casos AP1, AP5 e AP9.

Por uma questão de concisão, e como o raciocínio

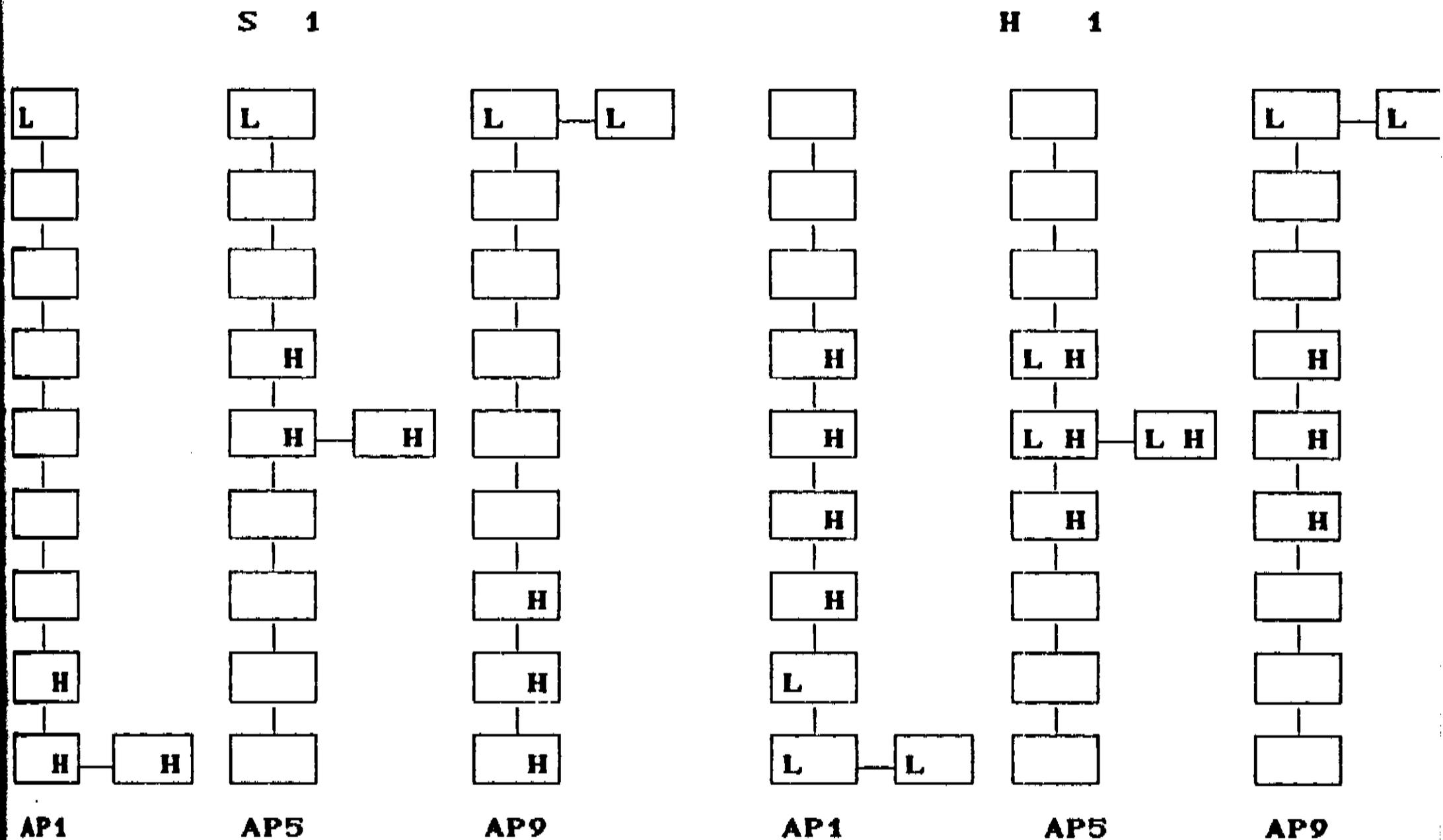


FIG. II.1 - Diagrama para a localização de carga do HOMO [H] (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e do LUMO [L] (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), obtida com o método de Hückel Simplificado, para o caso da agregação lateral de um unidade monomérica, via ligação química sítios 2-2, numa cadeia ordenada com nove unidades (cada retângulo representa um monômero). AP1, AP5 e AP9 referem-se aos casos da agregação nas células 1, 5 e 9 respectivamente. Os polímeros estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H) e com o padrão estrutural definido na figura I.2 (#1, #2 e #3). Para uma comparação com as cadeias ordenadas ver figura I.3

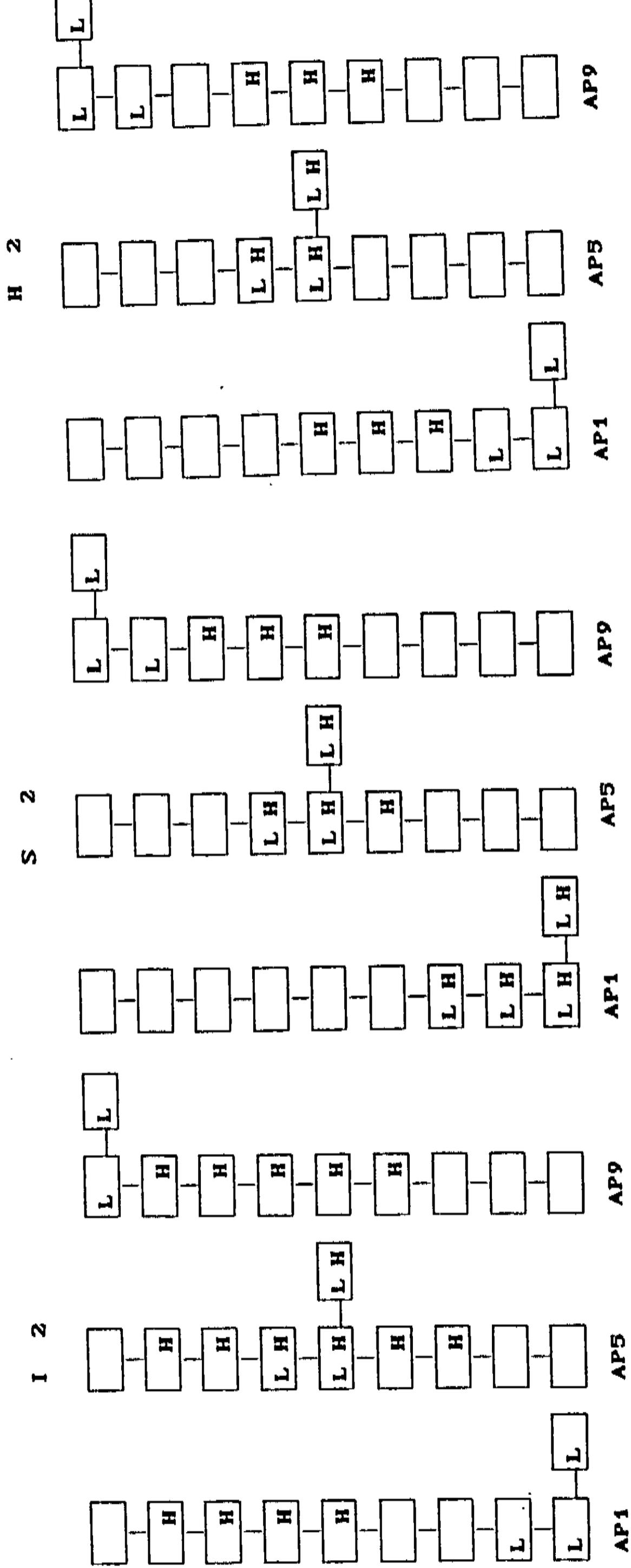


FIG. II.1 - Continuação

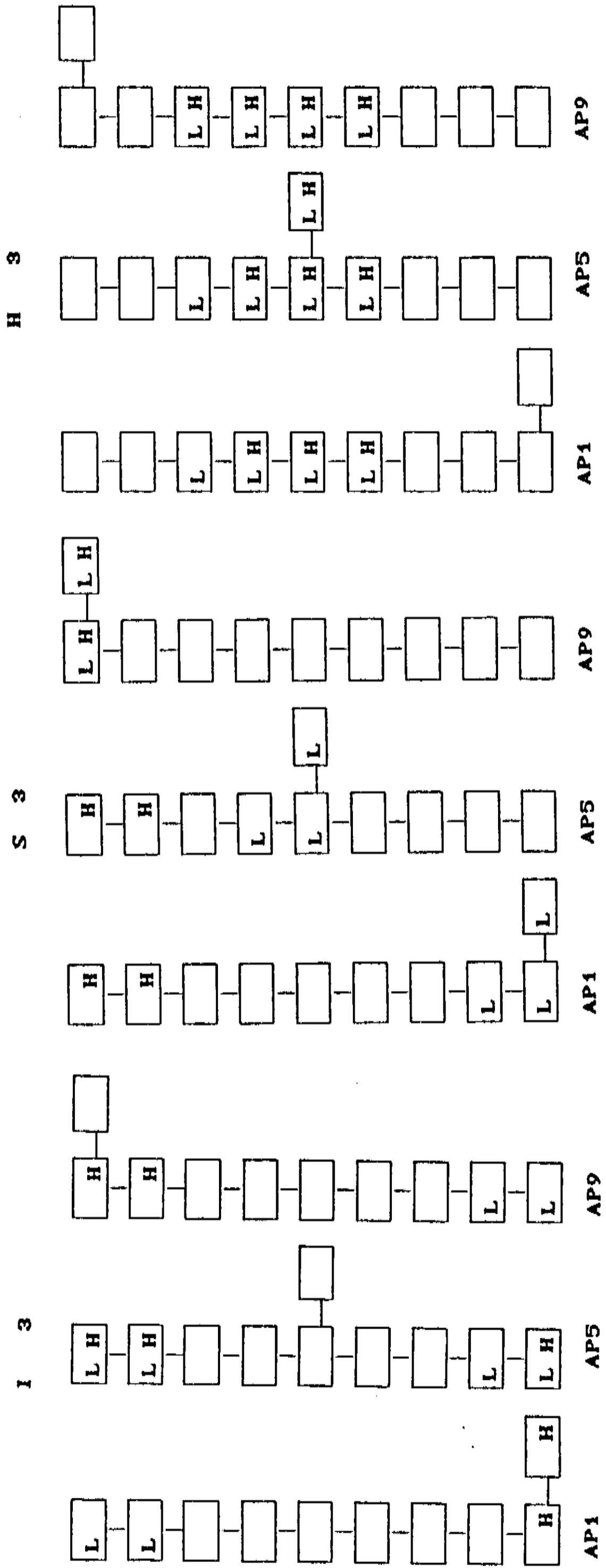


FIG. II.1 - Continuação

TAB. II.I - Energias (em unidades do parâmetro β) da estrutura eletrônica π para o caso da agregação lateral de uma unidade monomérica, via ligação química sítios 2-2, numa cadeia ordenada com nove unidades. AP1, AP5 e AP9 referem-se aos casos da agregação nas células 1, 5 e 9, respectivamente. Os resultados para os polímeros finitos ordenados com 10 unidades são comparados com os obtidos para as cadeias com agregação, para os valores do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e a diferença entre eles (LUMO-HOMO).

	HOMO	LUMO	LUMO-HOMO
S 1	-0.263	-5.17 E-02	0.211
AP1	-0.210	-5.17 E-02	0.150
AP5	-0.234	-5.17 E-02	0.182
AP9	-0.263	-8.02 E-02	0.183
H 1	4.58 E-02	0.867	0.821
AP1	4.47 E-02	0.696	0.651
AP5	4.49 E-02	0.693	0.648
AP9	4.42 E-02	0.694	0.650
I 2	-5.40 E-02	0.181	0.235
AP1	-5.61 E-02	6.42 E-02	0.120
AP5	-5.56 E-02	9.32 E-02	0.149
AP9	-5.57 E-02	0.116	0.172
S 2	-0.192	-8.12 E-02	0.112
AP1	-0.186	-8.31 E-02	0.103
AP5	-0.182	-8.71 E-02	0.095
AP9	-0.192	-9.14 E-02	0.101
H 2	-0.139	0.718	0.857
AP1	-0.136	0.621	0.757
AP5	-0.127	0.616	0.743
AP9	-0.140	0.675	0.815
I 3	-9.79 E-03	-6.59 E-03	3.20 E-03
AP1	-4.15 E-03	-8.68 E-03	3.28 E-03
AP5	-1.08 E-02	-6.45 E-03	4.37 E-03
AP9	-1.94 E-02	-7.18 E-03	1.22 E-02
S 3	-0.344	-8.28 E-02	0.261
AP1	-0.261	-8.28 E-02	0.178
AP5	-0.280	-8.33 E-02	0.197
AP9	-0.315	-9.77 E-02	0.217
H 3	-7.16 E-02	0.489	0.561
AP1	-7.59 E-02	0.492	0.568
AP5	-7.50 E-02	0.486	0.561
AP9	-7.81 E-02	0.493	0.570

envolvido é o mesmo, não discutiremos em detalhes todas as estruturas investigadas, escolheremos apenas alguns casos representativos.

S1. A agregação lateral AP1 dá origem a um nível aceitador no meio do gap ($LUMO + 1$), e espalhado sobre as células vizinhas à agregação (ver fig. II.1 e II.2).

A agregação também tem o efeito de deslocar o HOMO para energias mais baixas. Um efeito similar é observado para o caso AP5.

A agregação AP9, similarmente aos casos AP1 e AP5, também dá origem ao aparecimento de nível aceitador profundo no gap, mas aqui existe o problema adicional de que o "efeito de ponta", já presente na estrutura sem agregação, também provoca o aparecimento de um estado aceitador no meio do gap. Assim, nós ficamos com dois estados (ver fig. II.3) profundos no gap e que interagem entre si (o antigo nível, advindo da ponta, é deslocado e o nível advindo da agregação é "repelido" (ver tabela II.1). Vemos que o LUMO se distribui sobre as células 9 e 10, como pode ser visto da fig. II.1.

H1. A agregação AP1 concentra a carga sobre o defeito dando origem assim a um nível aceitador, que não é tão profundo como no caso anterior. O efeito da agregação é sistemático e a mesma coisa ocorre para os casos AP5 e AP9.

S2. A agregação AP1 tem um efeito duplo; provoca o

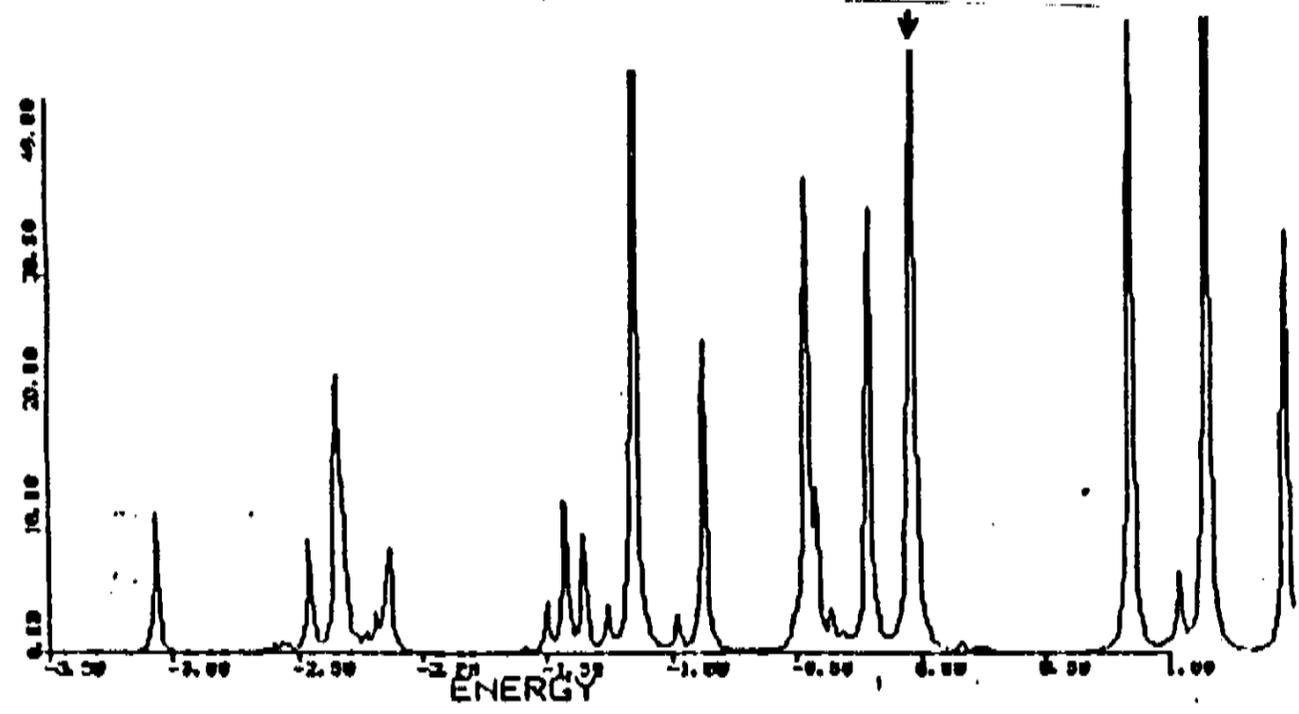
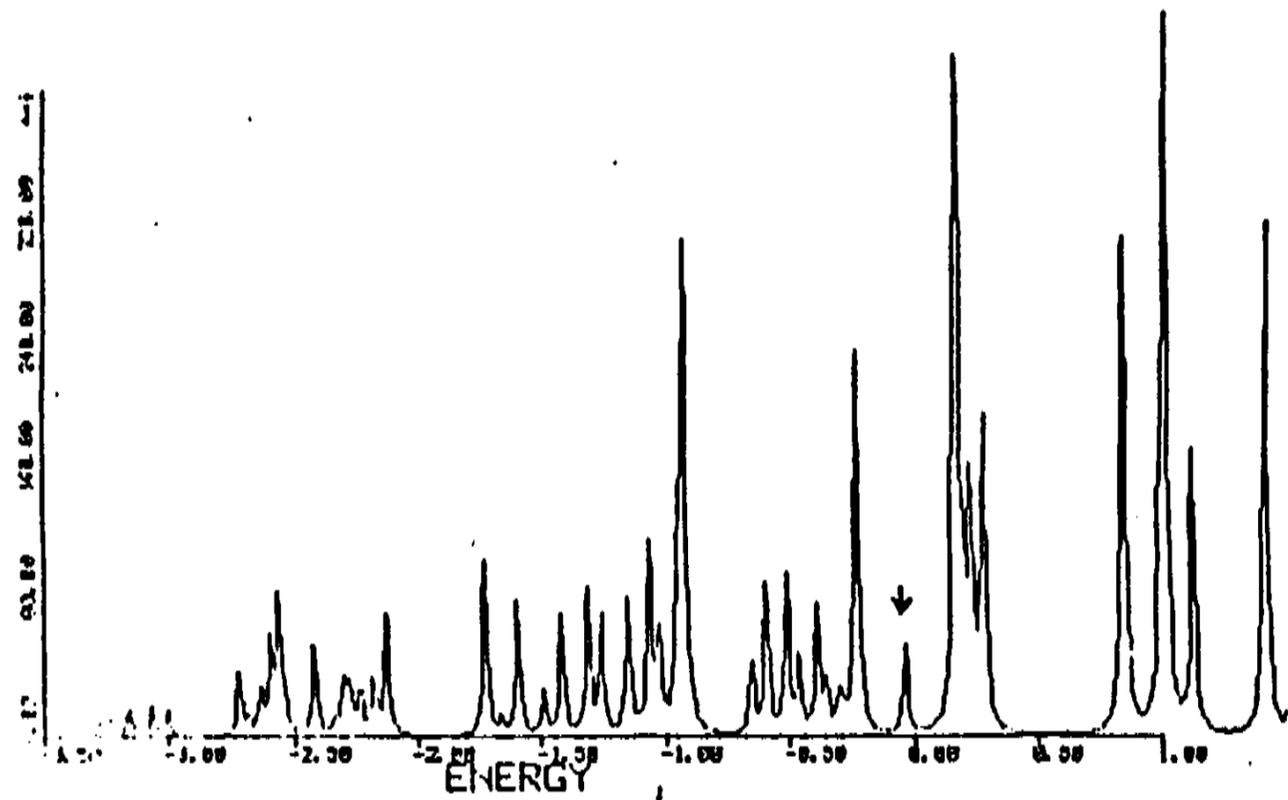
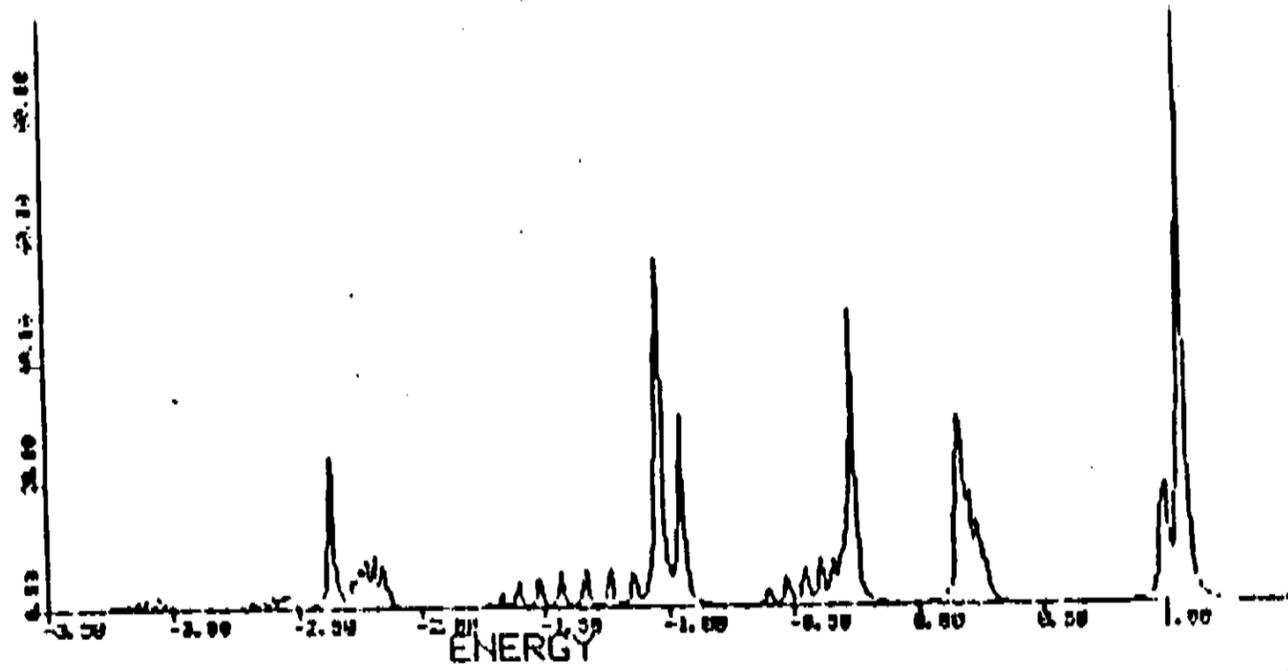


FIG. II.2 - Densidade de Estados (DOS) obtida com o Hückel Simplificado para o polímero S1: (a) DOS local para a célula 1, caso ordenado; (b) e (c) DOS local para as células 1 e 2 (agregada), respectivamente, da cadeia com agregação lateral de um monômero na célula 1 (AP1). A DOS para as cadeias finitas é obtida através do alargamento Lorentziano ponderado do espectro discreto. As setas em (b) e (c) indicam a localização do nível de defeito.

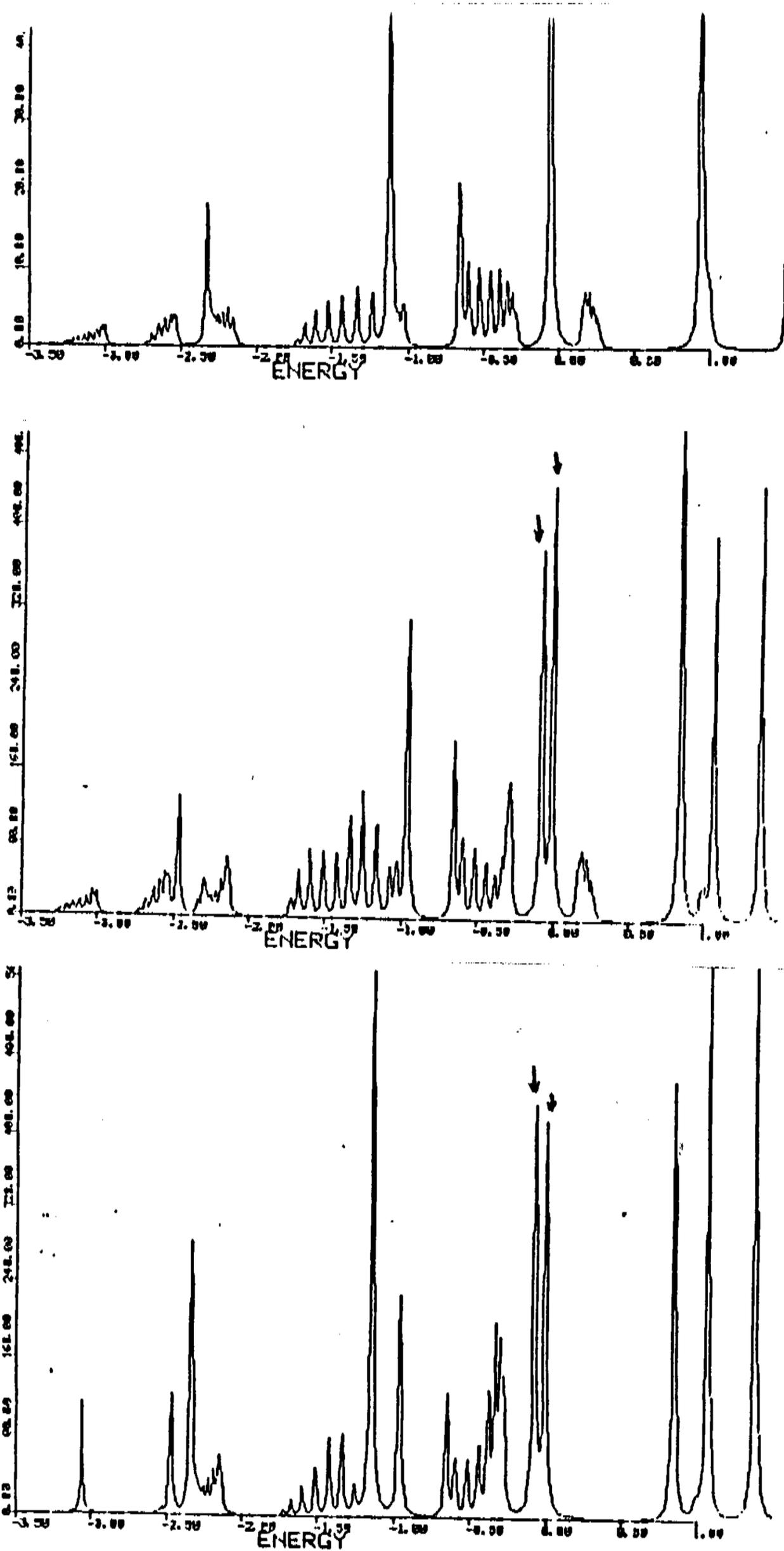


FIG. II.3 - Densidade de Estados (DOS) obtida com o Hückel Simplificado para o polímero S1: (a) DOS local para a célula 10, caso ordenado; (b) e (c) DOS local para as células 9 e 10 (agregada), respectivamente, da cadeia com agregação lateral de um monômero na célula 9 (AP9). A DOS para as cadeias finitas é obtida através do alargamento Lorentziano ponderado do espectro discreto. As setas em (b) e (c) indicam a localização dos níveis de defeito.

deslocamento do HOMO e também dá origem a um nível aceitador próximo à banda de condução (ver tabela II.I). A mesma coisa ocorre para AP5.

As outras estruturas não discutidas aqui, enquadram-se em um dos casos acima (ver Tabela II.I).

Os resultados que obtivemos com este estudo mostram que um mesmo defeito estrutural (agregação lateral) provoca efeitos diversos do ponto de vista de estrutura eletrônica; aparecimento de estados doadores e aceitadores, rasos e profundos, com a diminuição, aumento ou manutenção do valor do *gap*. Mesmo quando nem o HOMO nem o LUMO estão presentes na região da agregação, existem perturbações sobre os níveis de energia que afetam toda a estrutura, e muitas destas perturbações vão provocar efeitos típicos de *band tailing*, similares ao que observamos para os "estados de ponta".

Isto mostra de forma efetiva que é possível a formação de estados típicos de defeitos ou impurezas simplesmente pela agregação lateral de unidades monoméricas que afetam profundamente, em alguns casos, as propriedades eletrônicas sem provocar grandes defeitos estruturais na cadeia hospedeira. Em algumas das estruturas os estados aceitadores profundos estão concentrados sobre poucas unidades monoméricas e poderiam assim, de forma completamente similar aos "estados de ponta", funcionar eficazmente como um *trap* eletrônico e explicar o sinal de EPR detetado

experimentalmente.

A possibilidade de retenção de moléculas pelas cadeias hospedeiras, sem grandes deformações estruturais, parece confirmada por experimentos de raios X (Thathachari & Blois, 1969, Thathachari, 1976) que mostram que não se observam mudanças no padrão de difração quando amostras de melaninas são tratadas com vários corantes conhecidos como tendo afinidade de ligação com as mesmas, tais como metileno azul, acridina laranja, cloroquina e cloropromazina. A retenção destas substâncias em forma adsorvida foi confirmada por métodos de diálise com radioisótopos e métodos de calorimetria.

II-1.2 - JUNÇÕES

A idéia aqui é investigar os efeitos, sobre o comportamento eletrônico dos polímeros, causados por uma súbita mudança na direção de polimerização. Isto foi feito através do estudo da estrutura eletrônica de cadeias finitas formadas pela "junção" (ligação química) de dois fragmentos, de mesmo comprimento (5 unidades cada). Foram consideradas duas classes de junções:

- junções de polímeros diferentes
- junções de polímeros iguais (através de ligação sítios 2-2)

O estudo dos dois casos é complementar. Enquanto no

primeiro nós temos um efeito combinado de dois aspectos, um estrutural (advindo da mudança da direção de polimerização), outro 'eletrônico' (junção de dois materiais com estados de HOMO e LUMO em regiões energeticamente diferentes, ver fig. II.4), para o segundo caso nós visamos especificamente estimar a contribuição isolada do aspecto estrutural (o eletrônico não existe, pois os fragmentos são iguais).

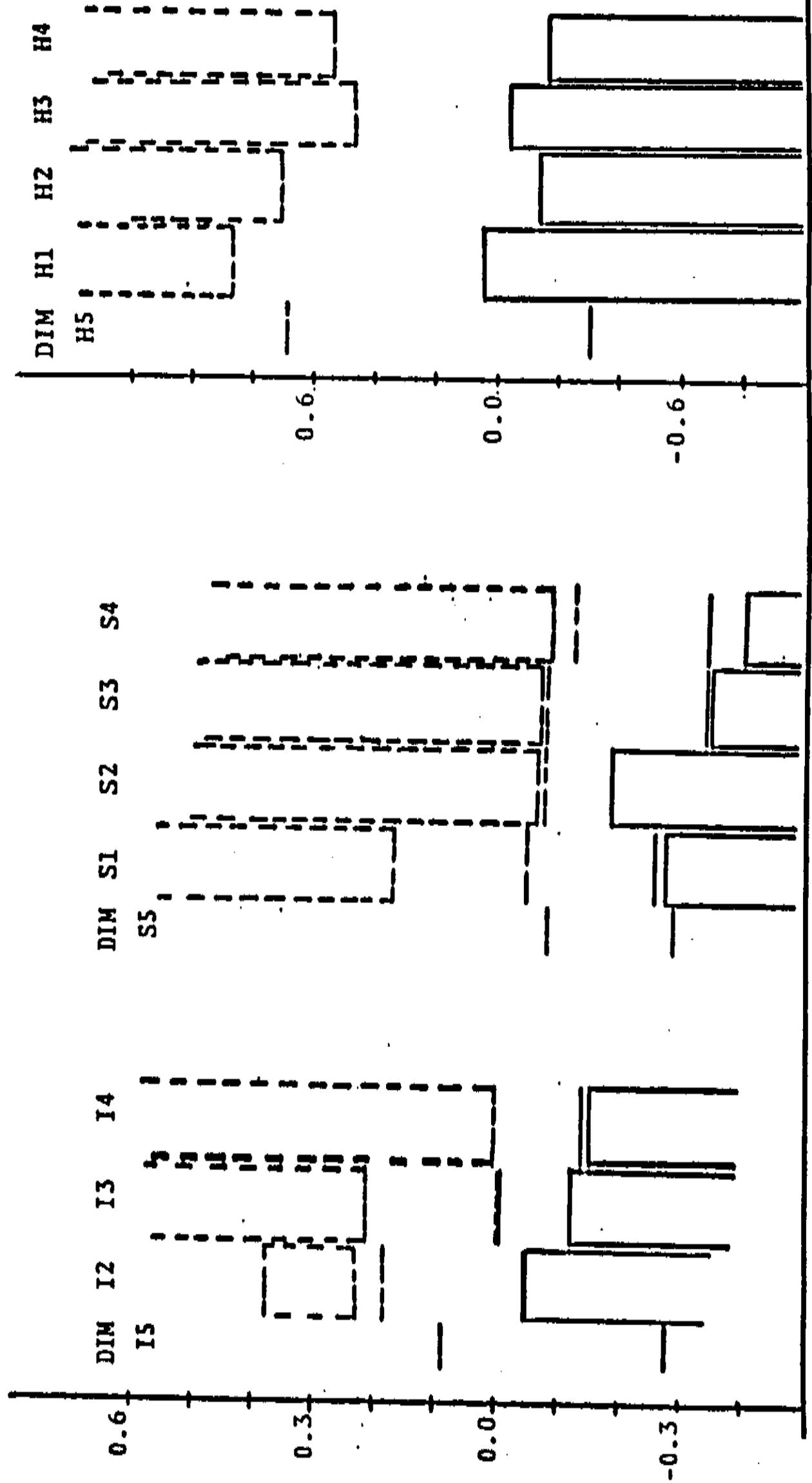
Foram consideradas as junções dos polímeros #1, #2 e #3, nas suas diversas formas químicas (indol, semi e hidro).

JUNÇÕES DE POLÍMEROS DIFERENTES

A tabela II.II mostra um resumo dos resultados dos cálculos para as junções de polímeros diferentes. Nela estão indicadas as principais grandezas eletrônicas, bem como os sítios envolvidos na ligação que une os dois fragmentos (existe mais de uma alternativa possível). Os dados da primeira linha, para cada caso, referem-se ao tipo do polímero das células 1 a 5 da cadeia da junção e os da terceira linha às células 6 a 10. Todos os dados indicados na tabela referem-se a cadeias finitas com 10 unidades monoméricas.

Como pode ser visto da tabela, em alguns casos existe uma diferença significativa entre junções A-B e B-A, mesmo quando os sítios correspondentes das ligações (ligações entre os grupos químicos indol-indol, pirrol-pirrol ou

FIG. II.4 - Esquema da posição relativa dos níveis de energia (em unidades do parâmetro β) para as diversas estruturas poliméricas. Os retângulos definem os limites da banda de valência (—) e condução (---), para as cadeias infinitas. Os níveis isolados indicam a posição do HOMO (—) e LUMO (---) para as cadeias finitas com 10 unidades. Para efeito comparativo as posições do HOMO e LUMO do dímero (DIM) #5 também estão indicadas. Os polímeros estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H) e com o padrão estrutural (#1, #2, #3 e #4) definido na fig. I.2



TAB. II.II - Energias (em unidades do parâmetro β) da estrutura eletrônica π para o caso de Heterojunções formadas a partir da união de dois fragmentos de polímeros diferentes, cada um com cinco unidades. Os resultados para os polímeros finitos ordenados com 10 unidades são comparados com os obtidos para a Heterojunção, para os valores do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), e a diferença entre eles (LUMO-HOMO). Também estão indicados na tabela os sítios envolvidos na ligação química que une os dois fragmentos.

	HOMO	LUMO	LUMO-HOMO
S 1	-0.263	-5.17 E-02	0.211
JUN 3-5	-0.197	-8.04 E-02	0.117
S 2	-0.192	-8.12 E-02	0.112
S 2	-0.192	-8.12 E-02	0.112
JUN 3-7	-0.195	-7.85 E-02	0.116
S 1	-0.263	-5.17 E-02	0.211
H 1	4.58 E-02	0.867	0.821
JUN 7-3	1.35 E-02	0.725	0.712
H 2	-0.139	0.718	0.857
H 2	-0.139	0.718	0.857
JUN 3-7	-2.56 E-02	0.729	0.703
H 1	4.58 E-02	0.867	0.821
S 3	-0.344	-8.28 E-02	0.261
JUN 5-5	-0.277	-7.11 E-02	0.206
S 1	-0.263	-5.17 E-02	0.211
H 3	-7.16 E-02	0.489	0.561
JUN 5-5	2.43 E-02	0.534	0.510
H 1	4.58 E-02	0.867	0.821
I 3	-9.79 E-03	-6.59 E-03	3.20 E-03
JUN 5-3	-2.68 E-02	8.63 E-03	3.56 E-02
I 2	-5.40 E-02	0.181	0.235
S 3	-0.344	-8.28 E-02	0.261
JUN 5-3	-0.200	-8.28 E-02	0.117
S 2	-0.192	-8.12 E-02	0.112
H 3	-7.16 E-02	0.489	0.561
JUN 5-3	-0.115	0.540	0.655
H 2	-0.139	0.718	0.857

indol-pirrol) são mantidos.

A figura II.5 mostra a distribuição das regiões da concentração do HOMO e LUMO para algumas das junções investigadas.

Como pode ser visto da figura, existe uma tendência para uma espécie de "efeito de memória", a distribuição do HOMO e LUMO se concentra preferencialmente sobre um dos dois fragmentos (A ou B) e nos poucos casos em que o HOMO ou o LUMO estão distribuídos nos dois fragmentos (se concentrando em torno da região do contato) eles não ultrapassam a primeira célula de um dos fragmentos.

Abaixo passamos a discutir alguns casos representativos.

S1/S2. Nós investigamos os dois casos #1-#2 e #2-#1.

Como pode ser visto da fig. II.5, as distribuições da concentração do HOMO e do LUMO são mais ou menos equivalentes e estão concentrados, independentemente da sequência da junção, sempre no fragmento tipo #2.

Aliás, em ambos os casos os valores do HOMO e do LUMO (que determinam basicamente a reatividade e o comportamento químico) estão muito mais próximos dos valores da estrutura #2 do que da #1 (ver tabela II.II). A análise da fig. II.4 mostra que isto poderia ser o esperado.

A análise da densidade total de estados para os dois casos mostra que elas são basicamente equivalentes, a menos de pequenos deslocamentos dos níveis de energia e da mudança

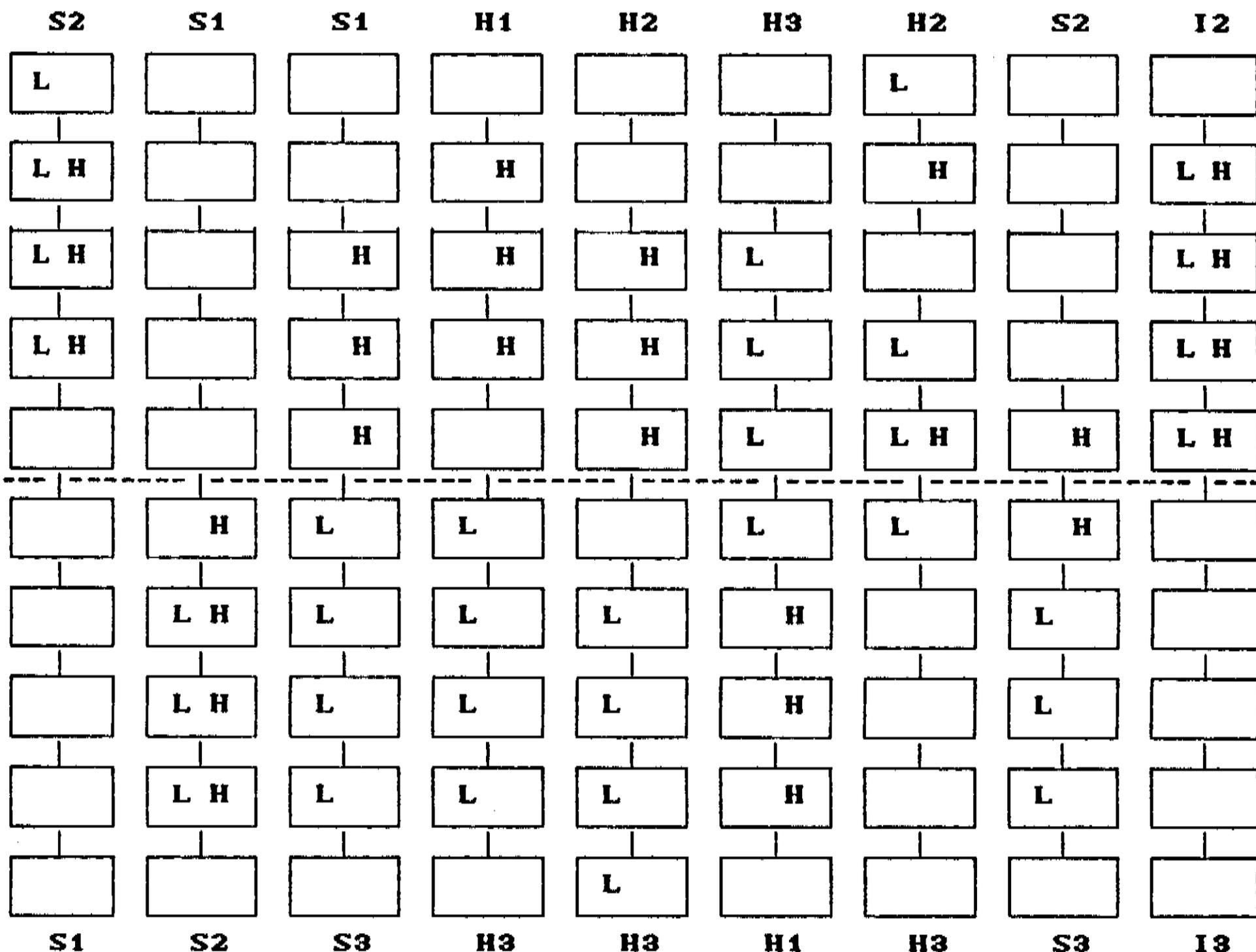


FIG. II.5 - Diagrama para a localização de carga do HOMO [H] (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e do LUMO [L] (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), obtida com o método de Hückel Simplificado, para o caso das Heterojunções formadas a partir da união de dois fragmentos de polímeros diferentes, cada um com cinco unidades (cada retângulo representa um monômero). Os polímeros estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H) e com o padrão estrutural definido na figura I.2 (#1, #2 e #3). Para uma comparação com as cadeias ordenadas de dez unidades ver figura I.3.

do peso relativo dos mesmos. A única diferença relevante é um nível presente no caso #2-#1 a aproximadamente -0.8β e que não está presente em #1-#2, e que possivelmente é devido à diferença na sequência das ligações entre os grupos indol e pirrol para os dois casos.

Mas, seja para #1-#2 ou #2-#1, o que temos é o resultado típico da junção de dois materiais diferentes; existe uma pequena interação na região da junção, o que afeta ligeiramente os valores do HOMO e LUMO, mas duas células à direita ou à esquerda da junção a densidade de estados é basicamente igual à do material original. Na região de contato da junção, salvo as pequenas interações advindas da diferença das posições de energia do HOMO e LUMO para os dois materiais, a densidade de estados é basicamente uma soma das contribuições de cada um dos materiais originais.

H1/H2. Aqui nós também investigamos os dois casos, #1-#2 e #2-#1. Em ambos os casos o HOMO se concentra na região #1 e o LUMO na #2 (fig. II.5); a diferença é que no caso #1-#2 a interação entre os níveis é mais forte e faz com que o LUMO, que está mais concentrado na região #2, esteja presente também na região #1. Esta diferença se explica pela diferente reatividade dos sítios envolvidos na ligação química de junção, que não são os mesmos nos dois casos.

A análise da densidade de estados para os dois casos mostra que a diferença entre as duas é maior do que a

observada no caso S1/S2 (ver tabela II.II). Além do estado a -0.8β que aparecia no caso semi e que se repete aqui (o que parece confirmar que este estado é mais função da sequência das ligações, uma vez que independe da forma química) existem modificações no fundo da banda de valência.

Além disso, comparando-se a densidade de estados correspondente à primeira célula do polímero formado pela junção #1-#2 com a da primeira célula de uma cadeia de #1, nota-se que a concordância entre as duas não é tão boa quanto à observada para o caso S1/S2 as perturbações no fundo da banda de valência ainda podem ser observadas.

Verificamos que para o caso hidro a junção #1-#2 dá origem a efeitos não tão localizados como para o caso semi. No entanto uma característica importante entre os dois casos é mantida (ver tabela II.II); não existe o aparecimento de novos estados, sejam aceitadores ou doadores, na região do *gap* comum aos dois polímeros puros.

12/13. Este é um caso bem interessante. De todos os polímeros considerados, o #3 indol é o único que apresenta a diferença LUMO-HOMO praticamente nula (ver tabela II.II) e isto é devido a "estados de ponta"; o HOMO está localizado em uma ponta e o LUMO na outra

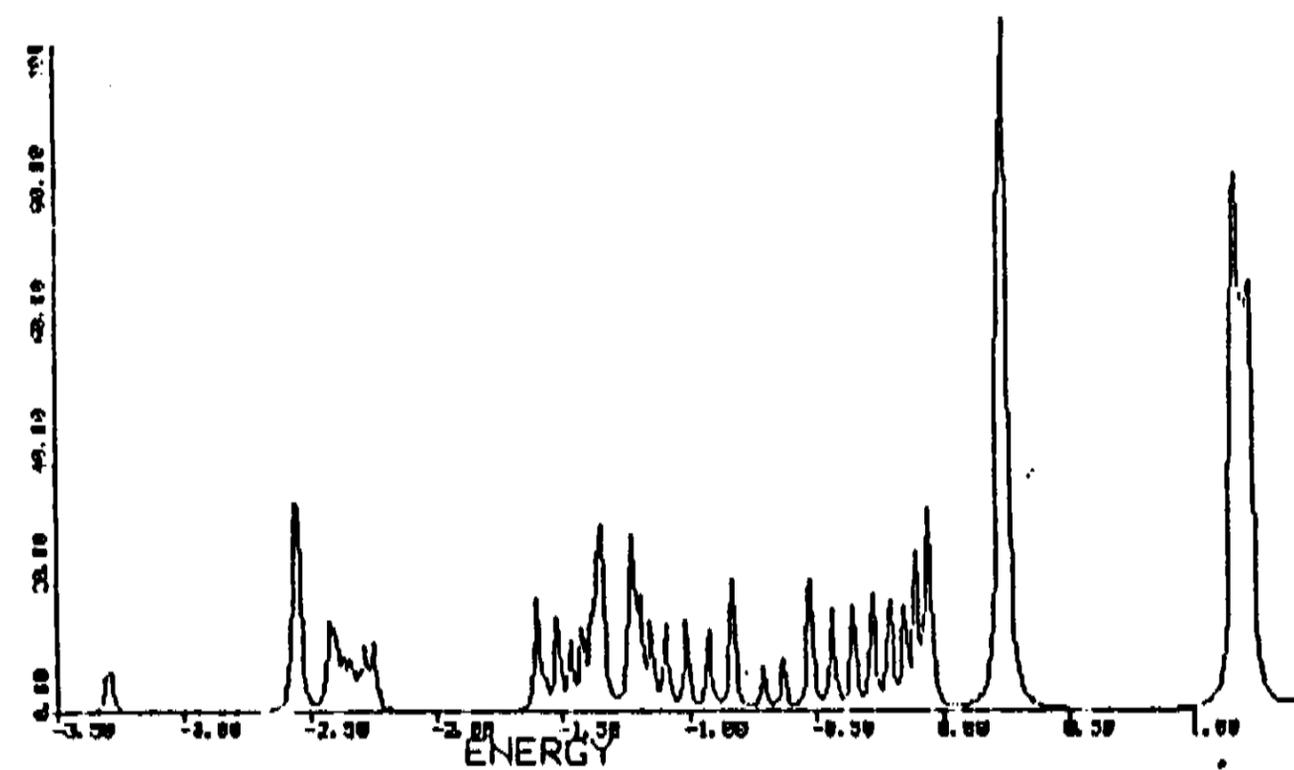
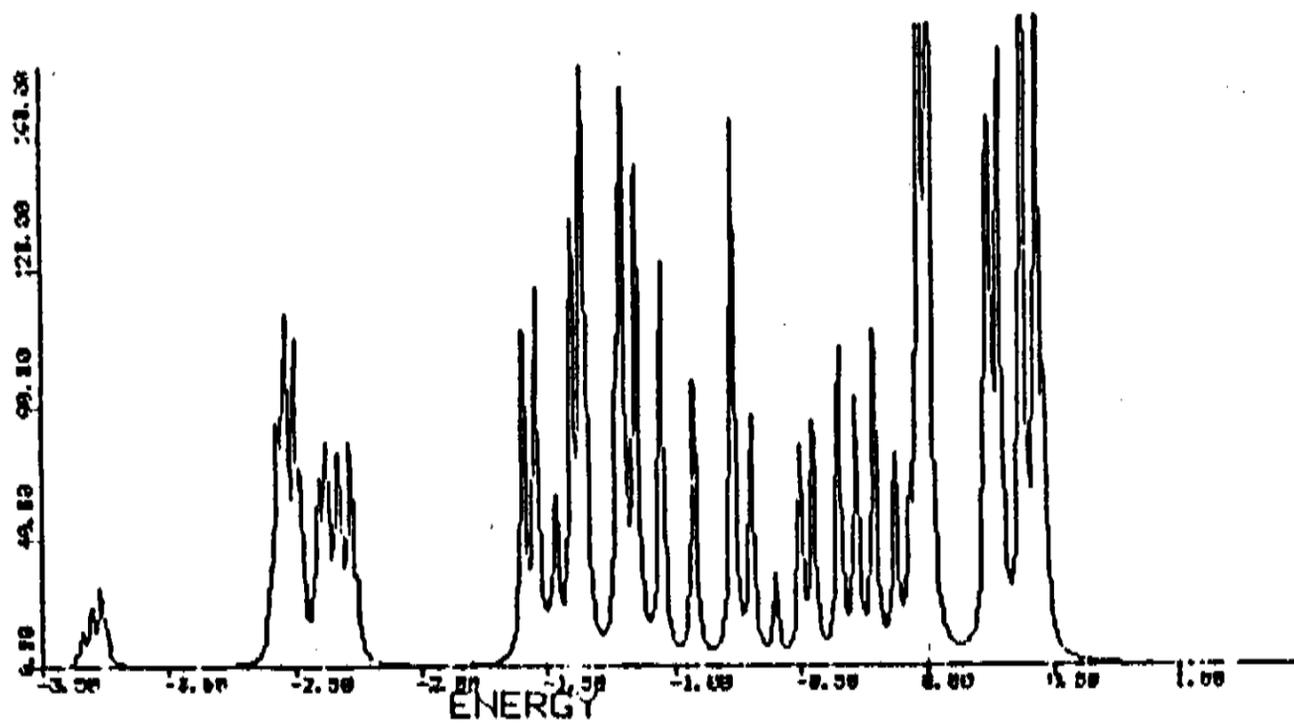
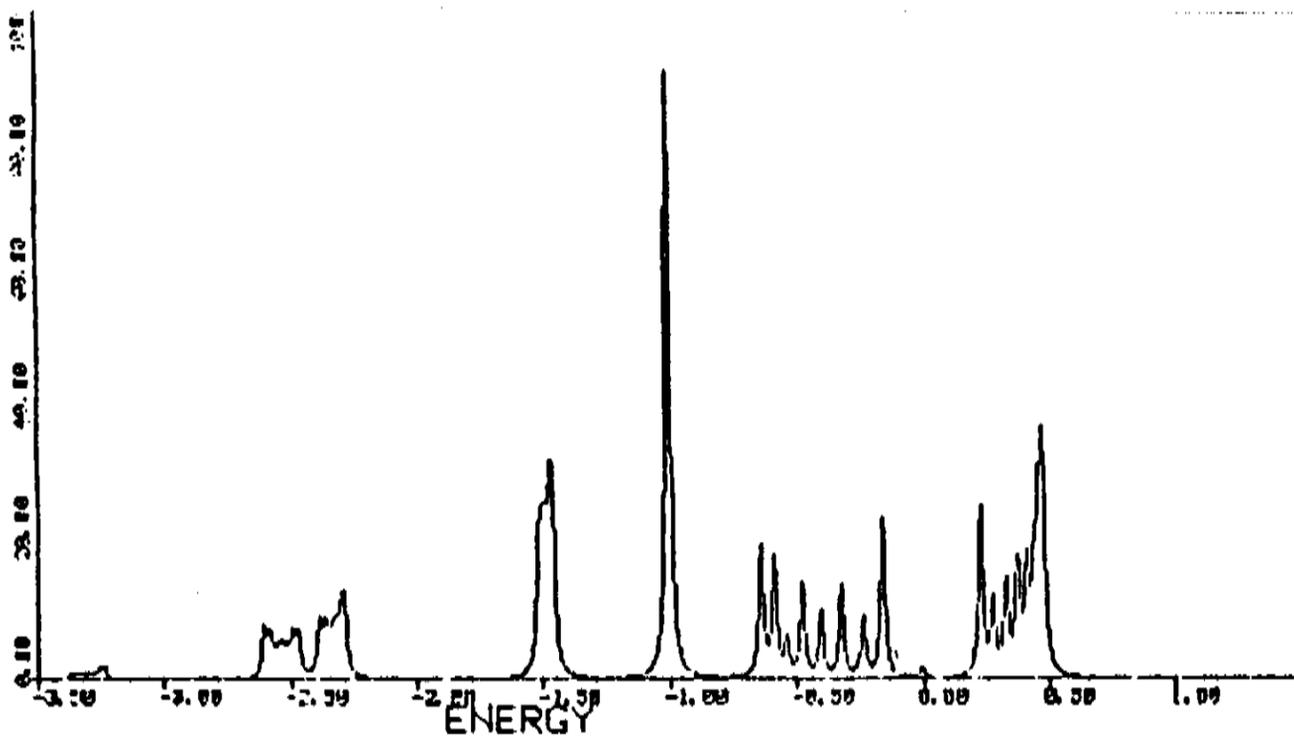
De todas as estruturas que nós investigamos, esta é a única em que o efeito da junção dá origem ao aparecimento de novos estados na região do *gap* comum aos dois materiais

originais (#2 e #3).

A figura II.6 mostra a densidade de estados da célula do contato da junção (parte b) em comparação à célula central dos polímeros puros (partes a e c). Destacamos que nas partes a e c não estão visíveis os estados de ponta, exceto por uma pequena amplitude em torno de $\approx 0.0 \beta$ para o I3, que corresponde tanto ao HOMO quanto ao LUMO. Para a junção I3/I2 mostrada na figura, estamos colocando em contato o estado vazio de ponta do polímero #2 (LUMO) com o estado ocupado de ponta (HOMO) do polímero #3. Resulta disso uma alta densidade de estados acessíveis ("fechamento do *gap*") na região da junção (fig. II.6b). Inesperadamente, esse efeito está distribuído sobre várias células.

As estruturas que discutimos acima são casos bem representativos do estudo das junções, já que as outras estruturas investigadas (ver tabela II.II) apresentam efeitos bem similares aos dos casos #1-#2 e por uma questão de espaço não serão discutidas aqui.

De todos os casos aqui investigados, com uma única exceção (#2-#3), se verifica que o efeito da junção de polímeros diferentes não dá origem ao aparecimento de novos estados na região do *gap* comum aos materiais originais. E no único caso em que isto ocorre este estado está delocalizado sobre várias células e não pode responder pelo sinal de elétron localizado detetado em experimentos de EPR.



II.6 - Densidade de Estados Local (LDOS) obtida com o Hückel amplificado para a região central (células 5 e 6) para cadeias finitas com 13 unidades: (a) I3; (b) Heterojunção I3/I2; (c) I2. A LDOS para as cadeias finitas é obtida através do alargamento Lorentziano ponderado do espectro discreto.

O efeito líquido da junção no presente caso é em geral provocar ligeiras perturbações sobre as posições dos níveis de energia, mais especificamente sobre o HOMO e o LUMO. O alcance destas perturbações depende da topologia e da forma química dos materiais formadores da junção e dos sítios envolvidos na ligação química que une os dois fragmentos, e em nenhum dos casos considerados (novamente exceção feita ao 12/13) afeta significativamente as propriedades eletrônicas. Estes efeitos não eram esperados *a priori* em materiais com um grau de conjugação alto como os aqui considerados.

Assim, parece-nos que a junção de polímeros diferentes tem uma importância secundária como "efeito de defeito" sobre as propriedades eletrônicas das melaninas, embora possam ser relevantes do ponto de vista de propriedades vibracionais, o que está além do nosso modelo investigar.

JUNÇÕES DE POLÍMEROS IGUAIS - HOMOJUNÇÕES

Lembramos que estudos recentes (Corradini et al., 1986, Corradini & Prota, 1987) indicam que compostos com ligações via sítios 2 e 4 são abundantes. Nós veremos no capítulo V que tais ligações são importantes, tanto pelo custo energético de formação, como pelas propriedades eletrônicas. Além disso, como sugerimos no capítulo I, o dímero #5 que é

ligado através dos sítios 2 poderia desempenhar o papel de "semente" de polimerização. Poderíamos obter como resultado a partir da polimerização do dímero #5 um fragmento onde teríamos o mesmo tipo de polímero crescido dos dois monômeros correspondentes, ou dos dois "lados" da junção.

É isso que investigamos aqui, usando polímeros formados pela união de dois fragmentos iguais (com cinco unidades monoméricas cada) com ligação via sítios 2-2.

A tabela II.III mostra um sumário com os resultados obtidos para estes cálculos e a figura II.7 mostra as distribuições da concentração do HOMO e LUMO para os polímeros puros e para as junções.

Pode-se notar da tabela e das figuras que a junção provoca mudanças relevantes no comportamento eletrônico em relação ao polímero puro, e que existe uma tendência de concentração da distribuição do HOMO e LUMO em torno da região do contato da junção. Mesmo nos casos em que isto não acontece (I3) os efeitos sobre as propriedades eletrônicas são significativos.

S1. O HOMO é deslocado da ponta, no caso do polímero puro, para a região da junção e sofre um deslocamento (em energia) de 0.05β (ver tabela II.III), dando origem assim a um estado na região do *gap* do polímero puro. A análise da densidade de estados parcial mostra que, embora concentrado na região da junção, este novo estado está distribuído sobre

TAB. II.III - Energias (em unidades do parâmetro β) da estrutura eletrônica π para o caso de Homojunções formadas a partir da união de dois fragmentos iguais, cada um com cinco unidades, via ligação química sítios 2-2. Os resultados para polímeros finitos ordenados com 10 unidades monoméricas são comparados com os obtidos para a Homojunção, para os valores do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e a diferença entre eles (LUMO-HOMO).

	HOMO	LUMO	LUMO-HOMO
S 1	-0.263	-5.17 E-02	0.211
JUNÇÃO	-0.213	-5.17 E-02	0.162
H 1	4.58 E-02	0.867	0.821
JUNÇÃO	2.68 E-02	0.687	0.660
I 2	-5.40 E-02	0.181	0.235
JUNÇÃO	-6.40 E-02	9.52 E-02	0.159
S 2	-0.192	-8.12 E-02	0.235
JUNÇÃO	-0.180	-8.61 E-02	0.094
H 2	-0.139	0.718	0.857
JUNÇÃO	-0.142	0.616	0.758
I 3	-9.79 E-03	-6.59 E-03	3.20 E-03
JUNÇÃO	-1.78 E-02	-5.07 E-03	1.27 E-02
S 3	-0.344	-8.28 E-02	0.261
JUNÇÃO	-0.270	-8.32 E-02	0.196
H 3	-7.16 E-02	0.489	0.561
JUNÇÃO	-0.120	0.520	0.640

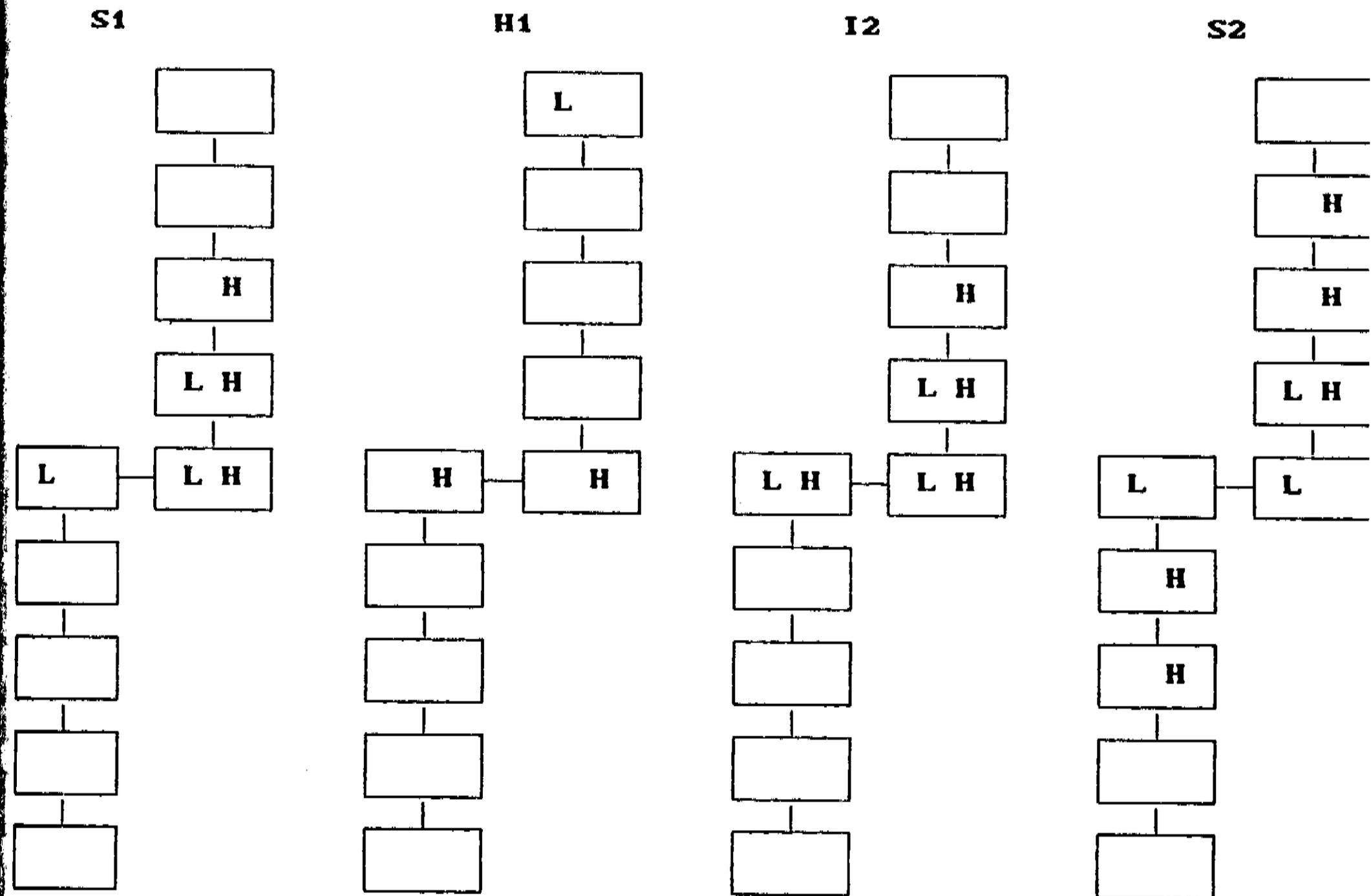


FIG. II.7 - Diagrama para a localização de carga do HOMO [H] (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e do LUMO [L] (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), obtida com o método de Hückel Simplificado, para o caso de Homojunções formadas a partir da união de dois fragmentos iguais, cada um com cinco unidades (cada retângulo representa um monômero), via ligação química sítios 2-2. Os polímeros estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H) e com o padrão estrutural definido na figura I.2 (#1, #2 e #3). Para uma comparação com as cadeias ordenadas de dez unidades ver figura I.3.

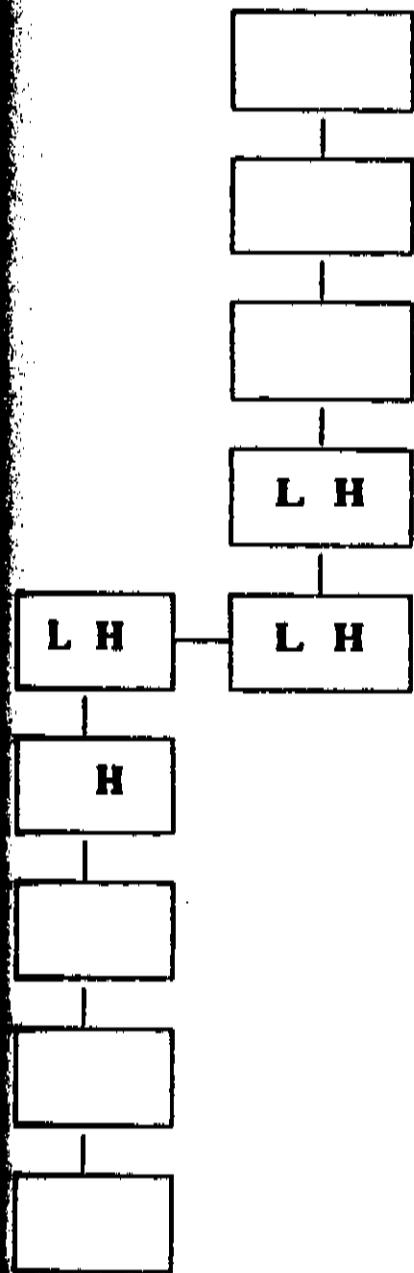
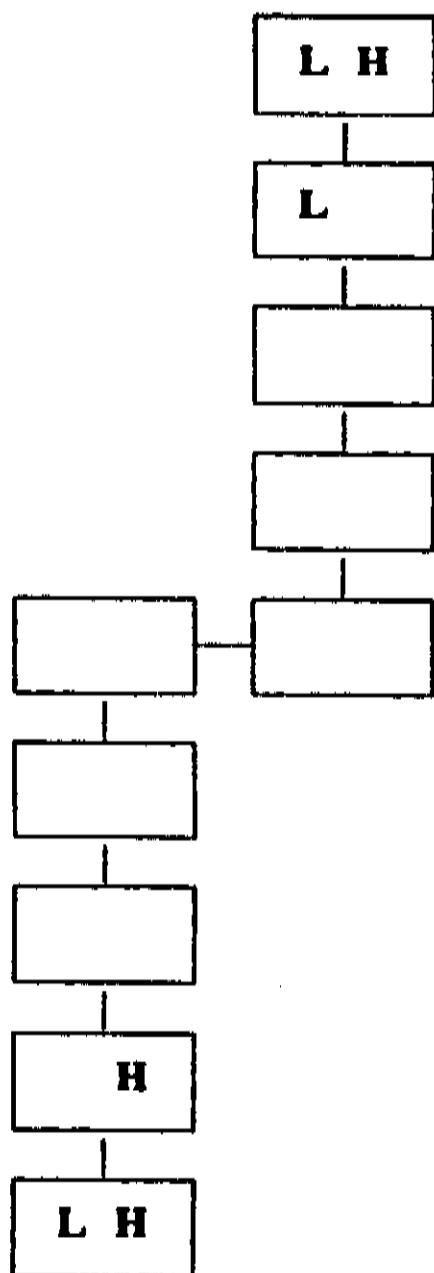
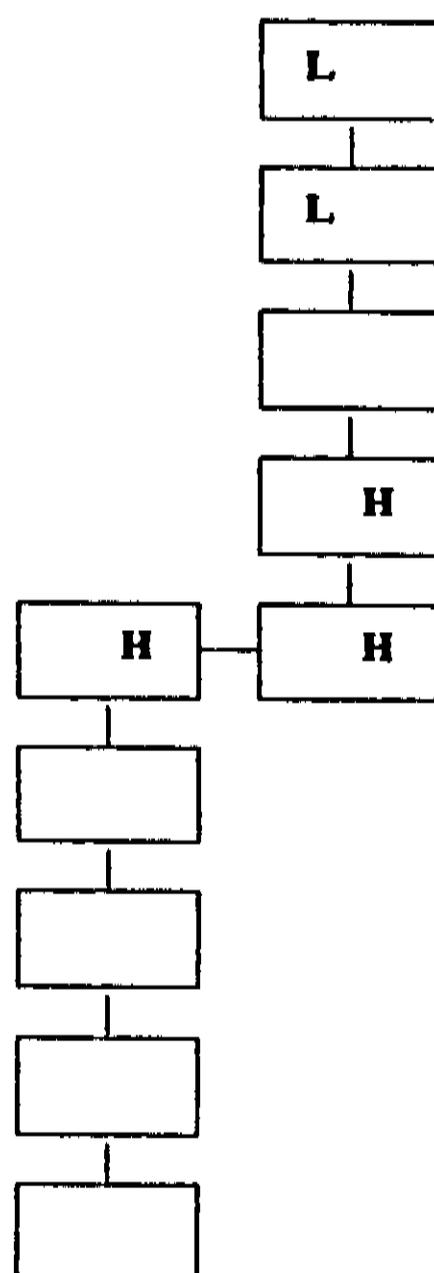
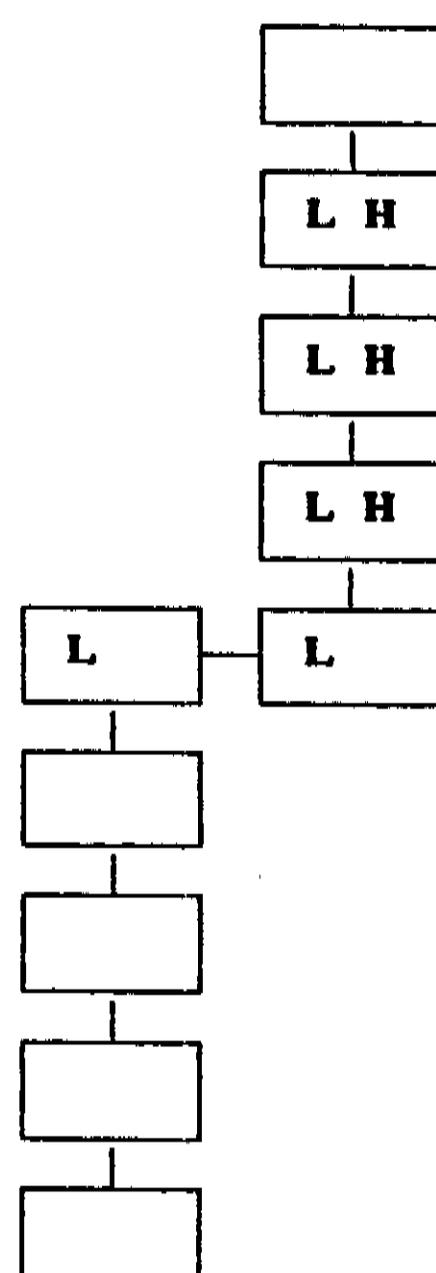
H2**I3****S3****H3**

Fig. II-7 - Continuação

toda a cadeia. O LUMO não é afetado, mantém sua posição (em energia) e está confinado à ponta superior, como no caso do polímero puro.

A análise da densidade de estados total mostra que a forma básica da distribuição dos níveis se mantém, mas com o aparecimento de novos estados na região do *gap* do polímero precursor.

S2. Embora mais ou menos distribuídos sobre as mesmas células que no caso sem junção, esta tem o efeito de deslocar o HOMO ($\approx 1.2 E-02\beta$) dando origem a um estado ocupado na região do *gap*, enquanto que o deslocamento do LUMO dá origem a um nível aceitador próximo à banda de condução. Temos um efeito combinado do deslocamento simultâneo do HOMO e LUMO com o aparecimento de dois estados na região do *gap* (ver tabela II.III).

H2. A junção tem o efeito de provocar a concentração do HOMO e LUMO em torno da região de contato. Ambos são deslocados (em energia) e o deslocamento do LUMO dá origem a um estado aceitador profundo no *gap*.

I3. A distribuição do HOMO e LUMO é pouco afetada, permanecendo nas pontas. Como poderia ser inferido da figura II.4, esta é a única estrutura em que a região da junção não concentra nem o HOMO nem o LUMO (ver fig. II.7). Mas, apesar disto, a junção tem reflexos significativos sobre a estrutura

eletrônica; o HOMO é "repelido" (em energia) enquanto que o LUMO sofre também um pequeno deslocamento.

H3. A junção provoca a concentração do HOMO e do LUMO em um dos fragmentos, com uma delocalização de ambos. O HOMO e o LUMO sofrem uma forte repulsão (em energia), com o efeito líquido do aumento do *gap*. Esta é a estrutura que sofre os maiores efeitos com a junção e a única a apresentar um efeito repulsivo simultâneo para o HOMO e o LUMO.

As outras estruturas (ver tabela II.III) não comentadas em detalhes, enquadram-se em um dos exemplos discutidos acima.

Similarmente ao caso da agregação lateral o efeito de junção de fragmentos de materiais iguais pode provocar o aparecimento de estados aceitadores e doadores, rasos e profundos, repulsão do HOMO e LUMO, efeitos de localização e delocalização, aumento e diminuição do valor do *gap*, indicando que este tipo de defeito pode ser de grande importância para a descrição das propriedades eletrônicas das melaninas. Isto não foi observado para o caso de junção de materiais diferentes. Notamos que o caso da agregação lateral também pode ser incluído na discussão sobre sementes poliméricas.

II - II) DESORDEM QUÍMICA

II-II.1 - ACIDO CARBOXILICO

Na sequência de formação da melanina a partir da tirosina, com o uso da tirosinase (Sequência de Raper-Mason, ver capítulo IV), o ácido carboxílico (COOH), com ligação estrutural no equivalente ao sítio 2 da indolquinona, está presente na maioria das moléculas precursoras da mesma. Além disso, recentemente (Ito, 1986) especulou-se bastante sobre a possibilidade de polímeros de DHIC (dihidroindol-2-ácido carboxílico - equivalente à molécula de hidroquinona com agregação do ácido carboxílico no sítio 2) serem unidades estruturais alternativas da melanina (ver capítulo V).

Baseados nisto e na provável disponibilidade do ácido carboxílico durante o processo de polimerização, nós resolvemos investigar os efeitos, sobre as propriedades eletrônicas de cadeias finitas (10 unidades) e ordenadas, da presença isolada deste ácido (agregado via ligação com o sítio 2). Similarmente ao estudo da agregação lateral, nós estudamos, isoladamente, a presença do ácido nas duas pontas e na região central (este problema pode ser visto de forma alternativa considerando-se a incorporação de uma molécula do tipo DHIC na sequência de polimerização, ao invés da simples incorporação do radical COOH na cadeia). Este estudo foi realizado para as estruturas #1, #2 e #3, nas suas diversas formas químicas.

A figura seguinte, II.8, mostra esquematicamente a

distribuição da população eletrônica do HOMO e LUMO, para os seguintes casos: a) agregação do ácido (radical) na primeira célula, AC1, b) agregação na região central, AC5 e c) agregação na célula terminal, AC10.

A tabela II.IV apresenta os resultados do cálculo de estrutura eletrônica para este estudo.

Como pode ser visto das figuras, em nenhum caso a incorporação do ácido provocou mudanças significativas na distribuição do HOMO e LUMO. No entanto ocorreram mudanças, em energia, para a posição dos mesmos (ver tabela II.IV).

As modificações introduzidas pela agregação do ácido carboxílico, ao contrário da agregação lateral de unidades monoméricas, seguem basicamente um padrão definido. Além de um pequeno deslocamento, em energia, do HOMO em algumas estruturas (ver tabela II.IV), temos o aparecimento de três níveis de interesse especial, dois ocupados (na faixa de valência) e o primeiro nível vazio. Os níveis ocupados - a aproximadamente -3.1β e -1.8β - (ver figura II.9) mantêm-se inalterados independentemente da região da agregação, da estrutura do polímero e de sua forma química e são estados que não estão presentes no polímero puro.

Em compensação o primeiro estado vazio, advindo do ácido, interage com os estados do polímero e a intensidade desta interação depende da densidade de estados do polímero na região. Basicamente a agregação do ácido dá origem ao

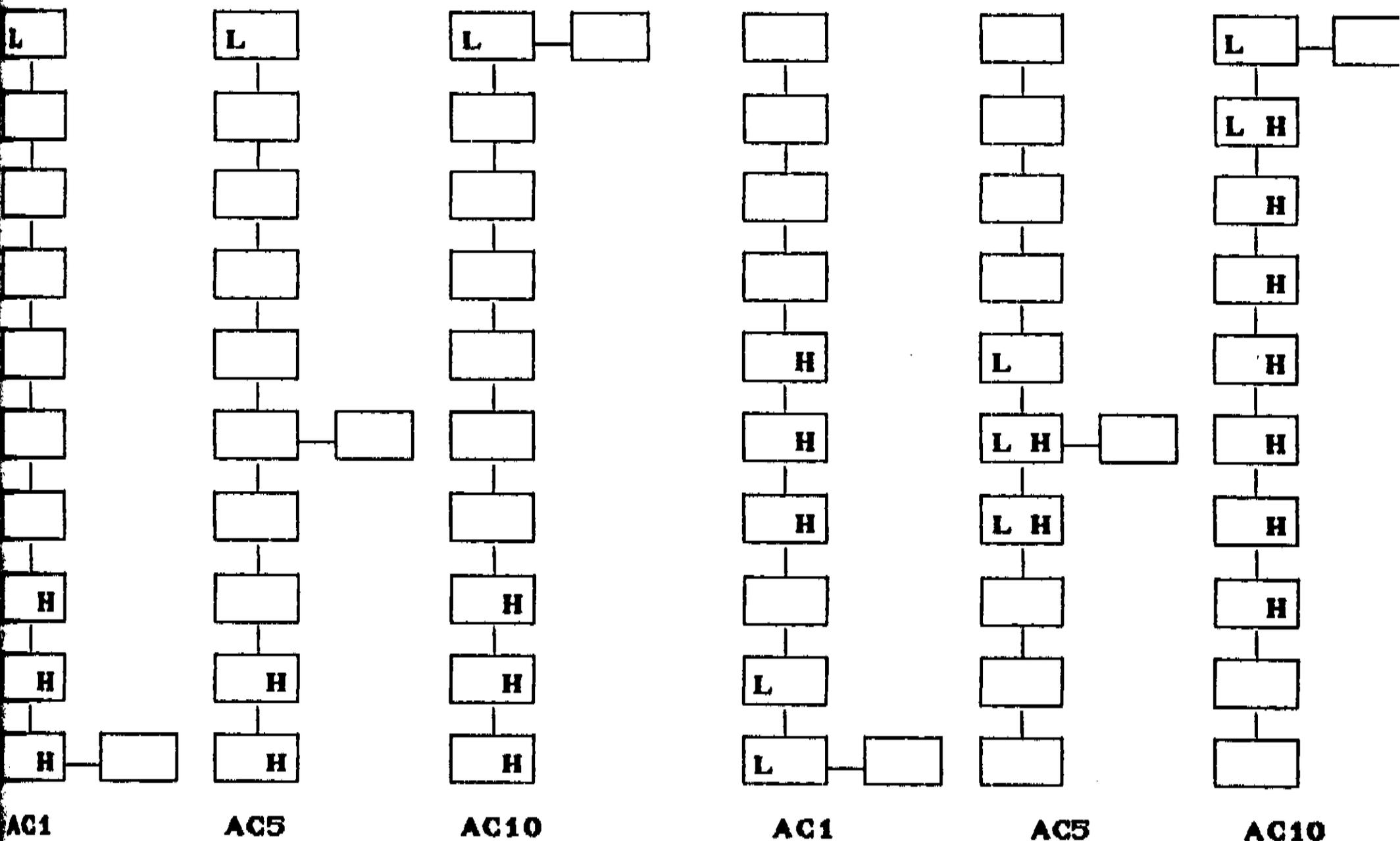


FIG. II.8 - Diagrama para a localização de carga do HOMO [H] (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e do LUMO [L] (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), obtida com o método de Hückel Simplificado, para o caso da incorporação do ácido fórmico com ligação química no sítio 2, numa cadeia ordenada com dez unidades (cada retângulo representa um monômero). AC1, AC5 e AC10 referem-se aos casos da incorporação nas células 1, 5 e 10, respectivamente. Os polímeros estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H) e com o padrão estrutural definido na figura I.2 (#1, #2 e #3). Para uma comparação com as cadeias ordenadas ver figura I.3

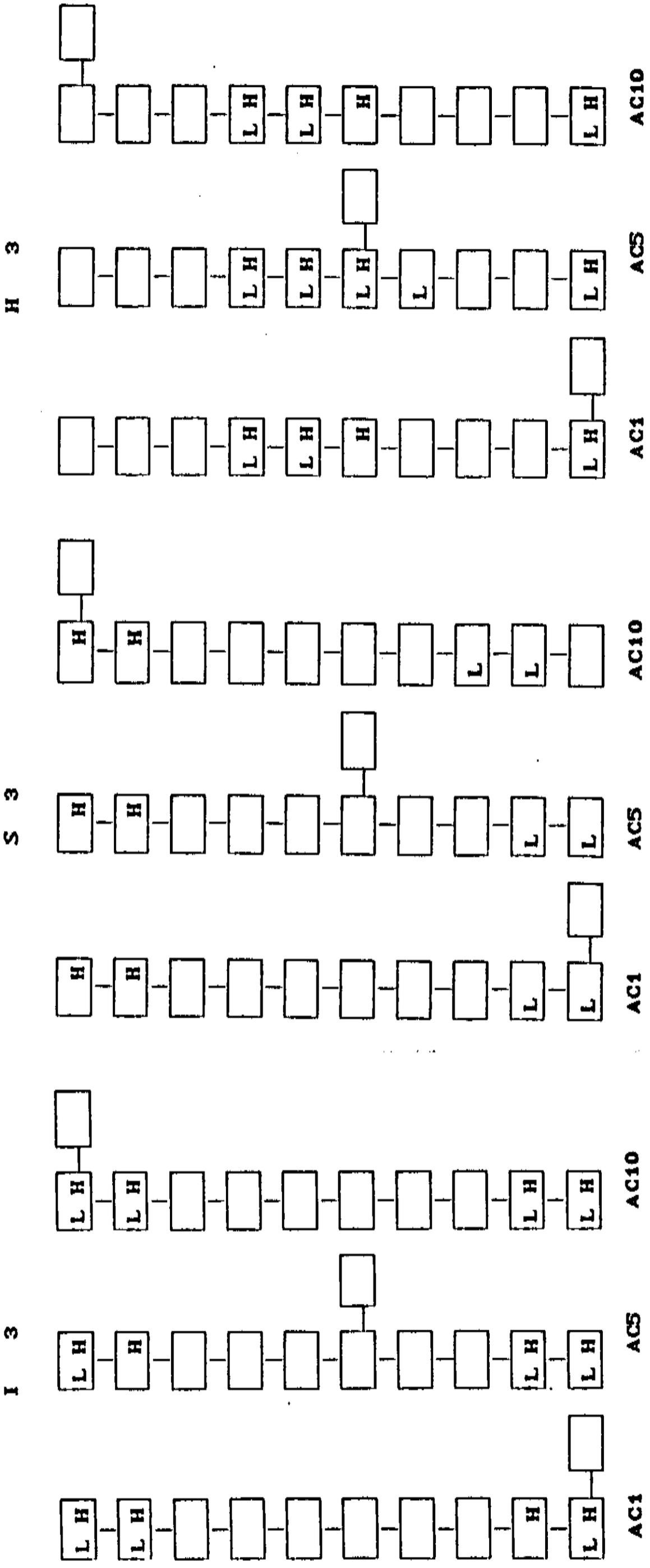


FIG. II.8 - Continuação

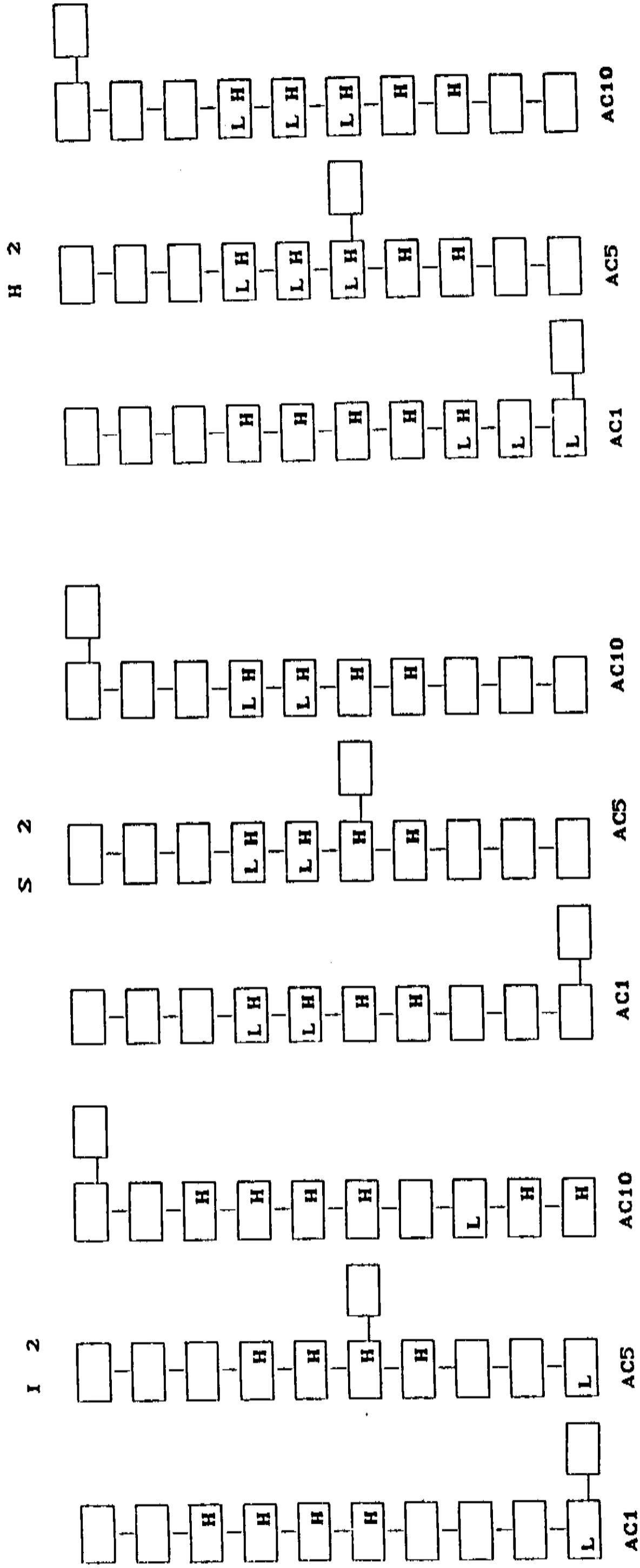


FIG. II.8 - Continuação

TAB. II.IV - Energias (em unidades do parâmetro β) da estrutura eletrônica π para o caso da incorporação do ácido fórmico com ligação química no sítio 2, numa cadeia ordenada com dez unidades. AC1, AC5 e AC10 referem-se aos casos da incorporação nas células 1, 5 e 10, respectivamente. Os resultados para os polímeros finitos ordenados com 10 unidades são comparados com os obtidos para as cadeias com a incorporação do ácido, para os valores do HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e a diferença entre eles (LUMO-HOMO).

	HOMO	LUMO	LUMO-HOMO
S 1	-0.263	-5.17 E-02	0.211
AC1	-0.272	-5.17 E-02	0.220
AC5	-0.263	-5.17 E-02	0.211
AC10	-0.263	-8.02 E-02	0.183
H 1	4.58 E-02	0.867	0.821
AC1	4.51 E-02	0.827	0.782
AC5	4.10 E-02	0.818	0.777
AC10	4.57 E-02	0.822	0.776
I 2	-5.40 E-02	0.181	0.235
AC1	-5.43 E-02	0.156	0.210
AC5	-5.42 E-02	0.181	0.235
AC10	-5.42 E-02	0.181	0.235
S 2	-0.192	-8.12 E-02	0.112
AC1	-0.192	-8.13 E-02	0.111
AC5	-0.194	-8.21 E-02	0.112
AC10	-0.192	-8.19 E-02	0.110
H 2	-0.139	0.718	0.857
AC1	-0.139	0.702	0.841
AC5	-0.141	0.687	0.828
AC10	-0.139	0.717	0.856
I 3	-9.79 E-03	-6.59 E-03	3.20 E-03
AC1	-2.24 E-02	-8.64 E-03	1.37 E-02
AC5	-9.82 E-03	-6.81 E-03	3.01 E-03
AC10	-1.27 E-02	-7.15 E-03	5.50 E-03
S 3	-0.344	-8.28 E-02	0.261
AC1	-0.351	-8.28 E-02	0.268
AC5	-0.344	-8.28 E-02	0.261
AC10	-0.344	-8.63 E-02	0.256
H 3	-7.16 E-02	0.489	0.561
AC1	-7.19 E-02	0.488	0.560
AC5	-7.23 E-02	0.445	0.557
AC10	-7.16 E-02	0.489	0.561

aparecimento de estados aceitadores próximos ao fundo da banda de condução, associados ou não com estados do ácido. Estados associados com os do ácido foram observados nas estruturas: H1 (AC1, AC5 e AC10), e S3 (AC1 e AC5). Estados não associados a um estado do ácido aparecem para: S2 (AC5 e AC10), I3 (AC1), S3 (AC10) e H3 (AC5). Para as estruturas restantes existe apenas um pequeno efeito perturbativo, semelhante ao observado em algumas estruturas pela agregação lateral, já discutidas anteriormente.

Similarmente ao caso da agregação lateral, nos limitaremos à descrição de uma estrutura representativa dos efeitos observados pela agregação do ácido.

S2. O efeito da agregação AC5 dá origem a um nível aceitador próximo ao fundo da banda de condução, mas que não é advindo de um estado do ácido, mas sim do próprio polímero que, com a interação com os estados do ácido tem o LUMO deslocado para energias mais baixas o que origina o aparecimento do estado no *gap* (fig. II.9). O mesmo efeito é observado para AC10.

As outras estruturas que também apresentam o aparecimento de estados aceitadores no *gap* (ver tabela) não serão discutidas em detalhes.

Um aspecto interessante da agregação do ácido carboxílico é que, para algumas estruturas, o efeito sobre as propriedades eletrônicas das cadeias é praticamente nulo.

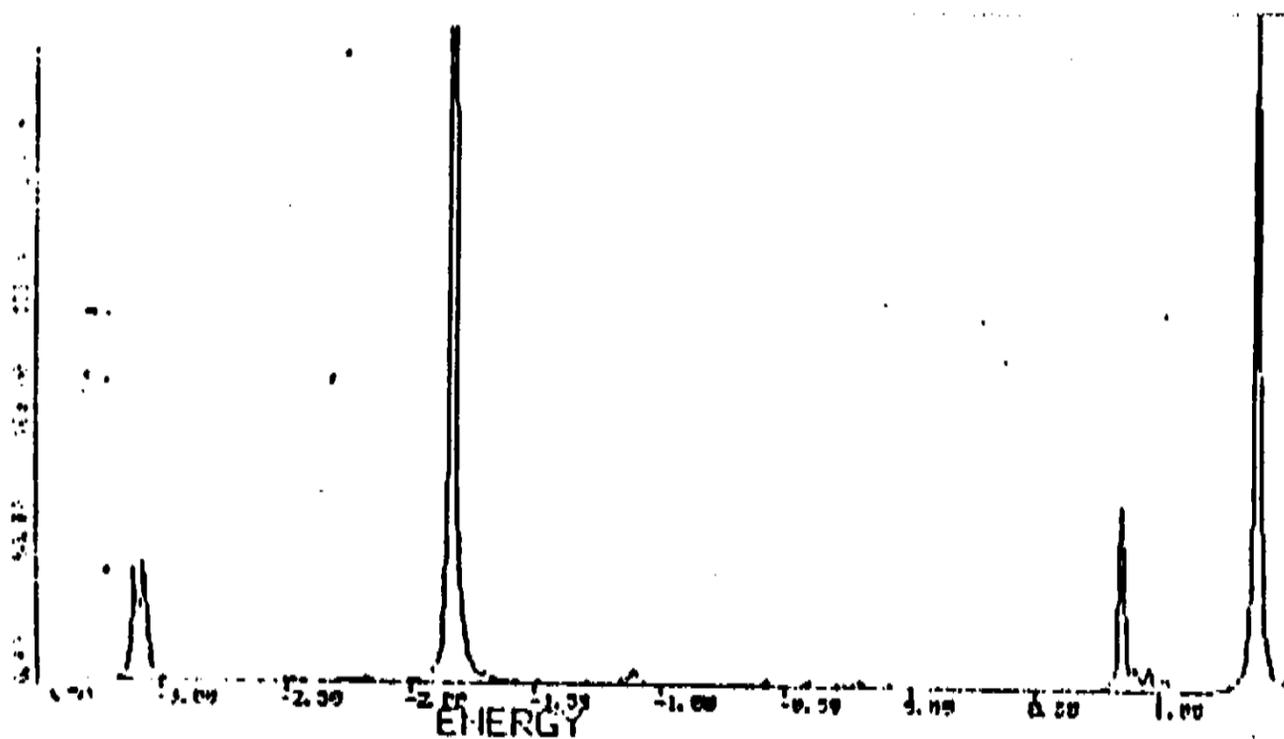
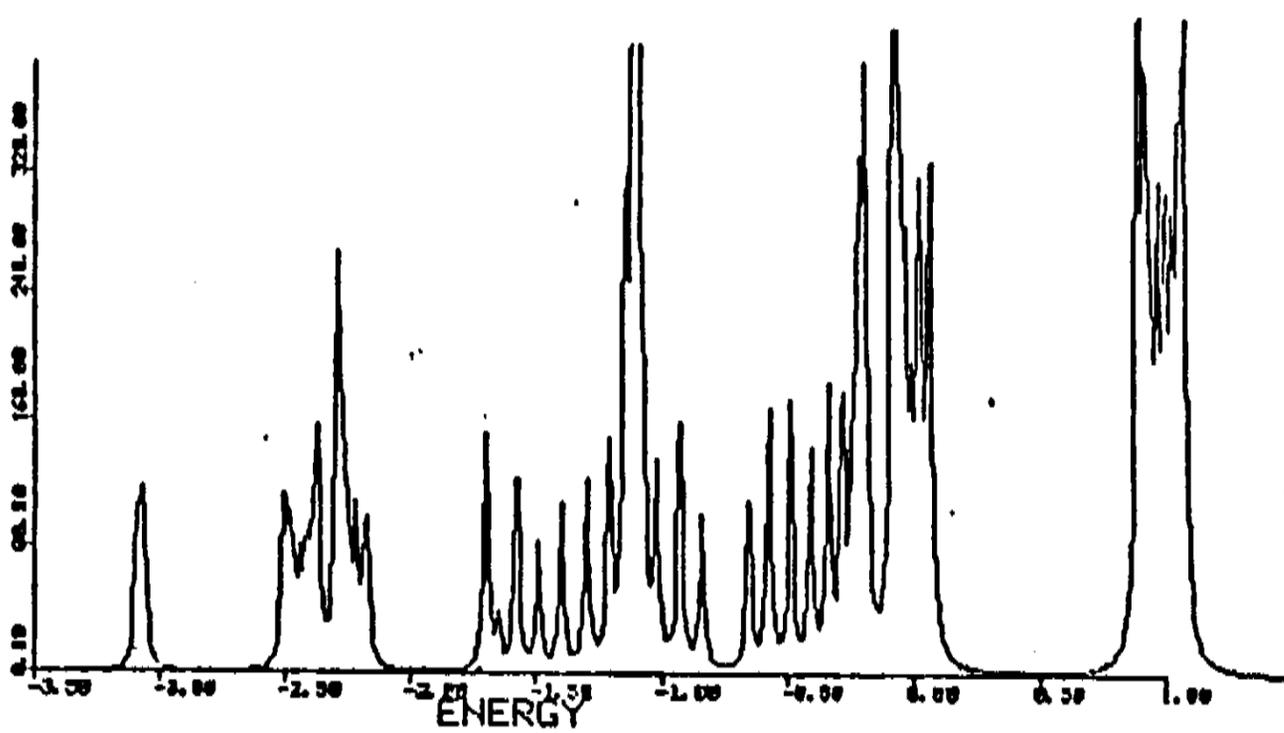
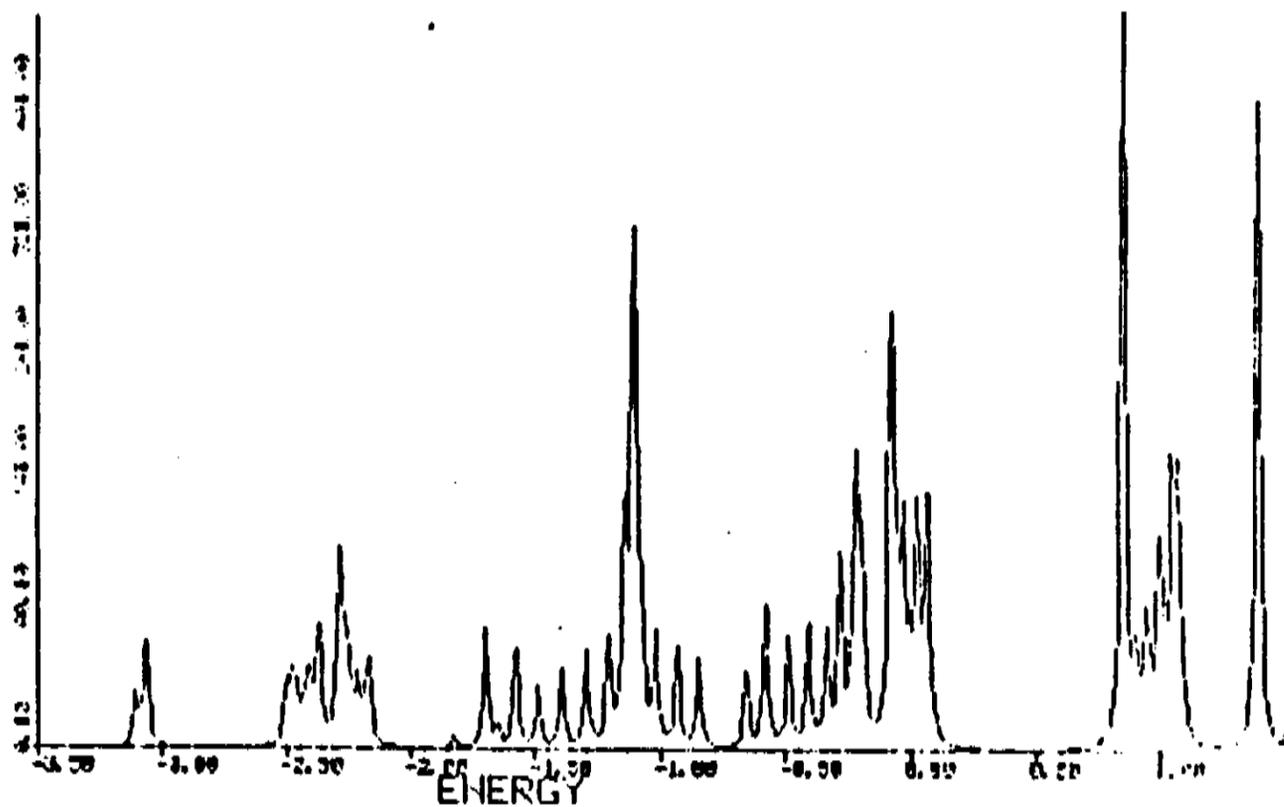


Fig. II.9 - Densidade de estados (DOS) obtida com o Hückel Simplificado para o polímero S2: (a) DOS local para a célula 5, caso ordenado; (b) DOS local para a célula 5 da cadeia com incorporação do ácido fórmico na quinta célula (AC5); (c) DOS local para o radical COOH (ácido acético). A DOS para as cadeias finitas é obtida através do alargamento Lorentziano ponderado do espectro discreto.

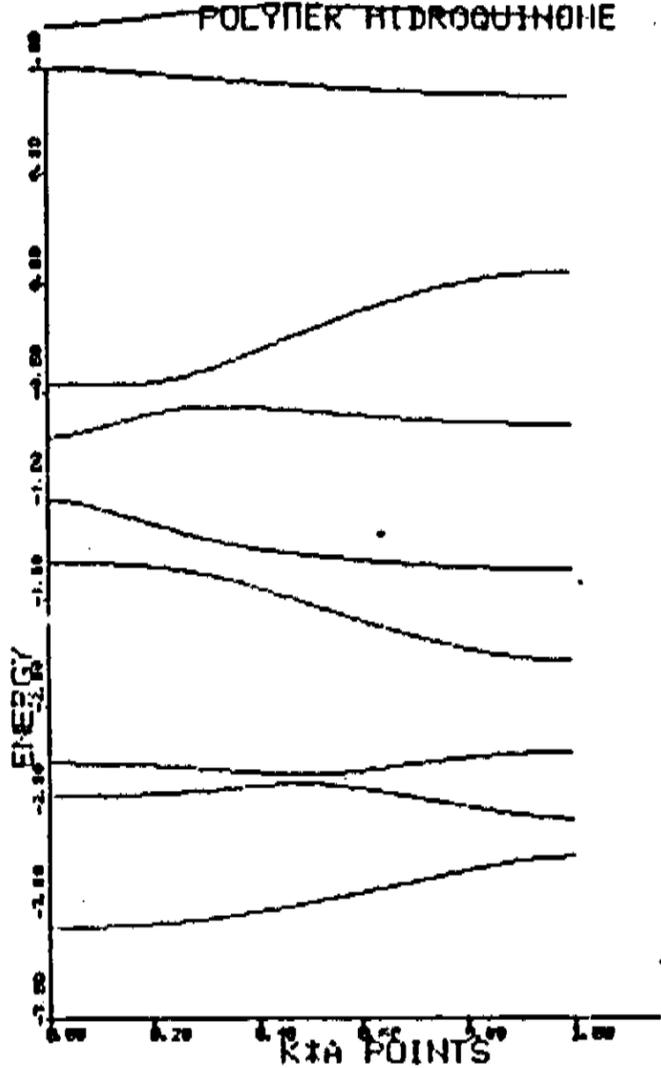
Este resultado é mais ou menos inesperado, em função da reatividade deste ácido.

Este estudo da agregação do ácido carboxílico demonstrou que (similarmente ao caso da junção de polímeros diferentes), a nível de "efeito de defeito" a presença ou não do ácido não é importante. Em nenhum dos casos investigados se verificou o aparecimento de estados profundos (no *gap*) que pudessem explicar o sinal de EPR detetado experimentalmente. Por outro lado, contudo, isto parece indicar, conforme sugerido por Ito (Ito, 1986), que existe a possibilidade da participação de polímeros de DHIC como componente estrutural das melaninas, uma vez que as mesmas propriedades eletrônicas poderiam ser desempenhadas por polímeros com ou sem a presença do COOH.

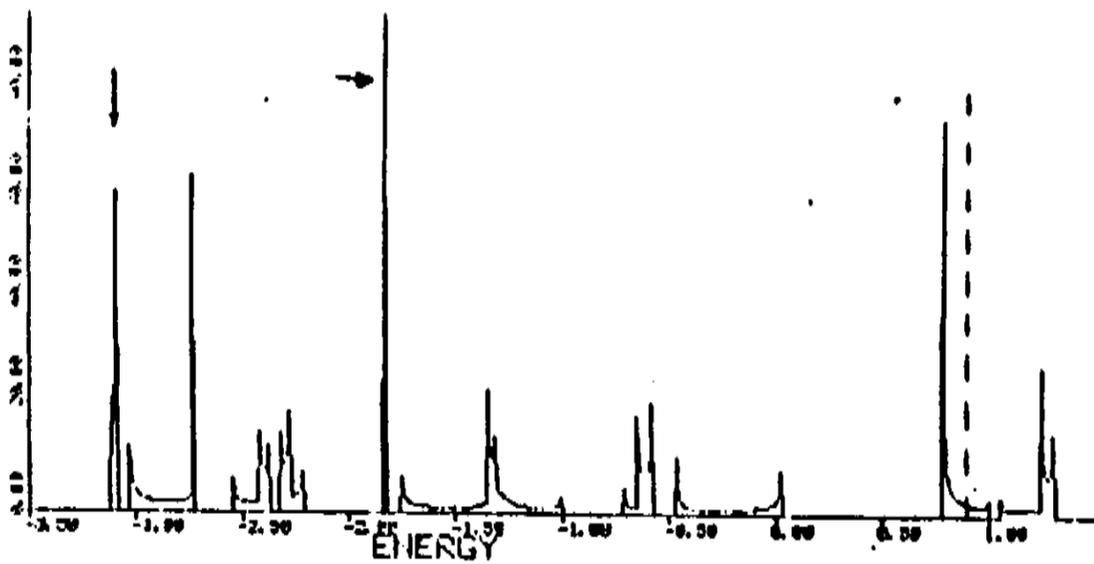
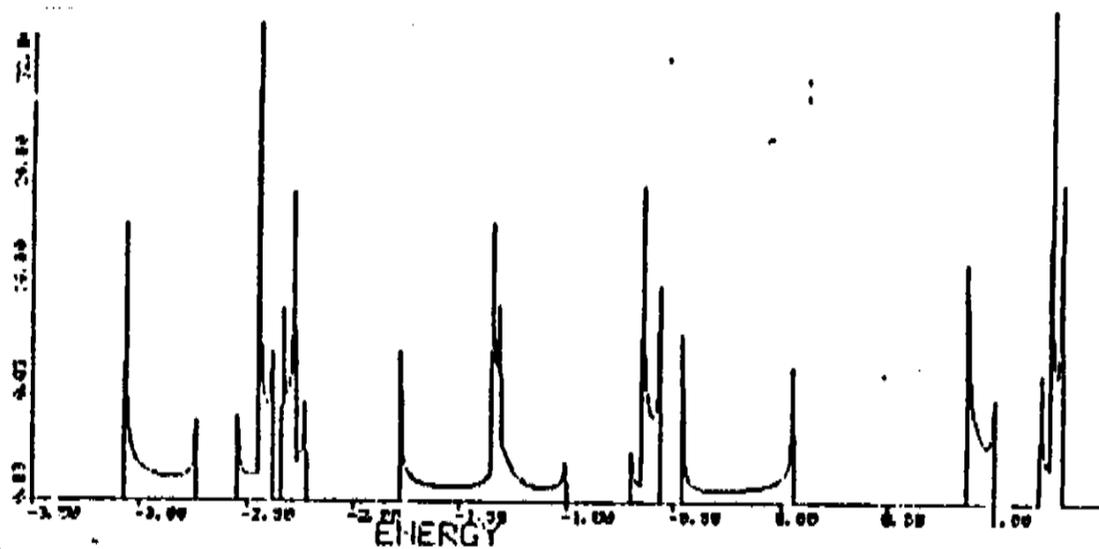
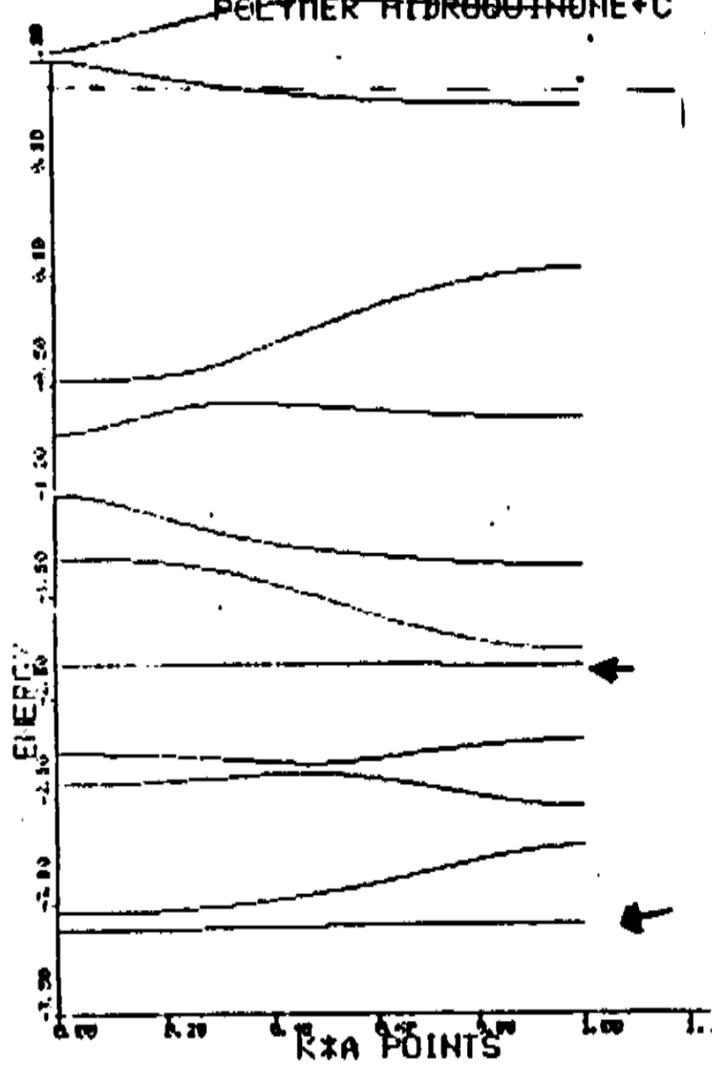
Para testar estas idéias nós realizamos um cálculo de bandas para as estruturas #1, #2 e #3, utilizando para um estudo comparativo a hidroquinona e a DHIC como monômeros. A figura II.10 mostra os resultados para o caso #1.

Como pode ser visto da figura, comparando-se as estruturas de banda e a densidade de estados para os dois polímeros, a principal diferença é a presença de duas bandas de valência (extremamente localizadas, o que sugere um forte caráter molecular) e um deslocamento da primeira banda de condução do DHIC em relação à hidroquinona, ou seja, tipicamente os mesmos efeitos observados pela agregação de

BAND STRUCTURE OF
POLYMER HYDROQUINONE



BAND STRUCTURE OF
POLYMER HYDROQUINONE+C



II.10 - Estrutura de Bandas e Densidade de Estados, obtidas com o Método Simplificado para o polímero #1: (a) forma Hidro; (b) forma hidro com a incorporação do ácido acético (DHIC). A Estrutura de Bandas e a Densidade de Estados foram obtidas com a utilização de 1500 pontos k igualmente espaçados para a primeira zona de Brillouin.

unidades isoladas de COOH. Este mesmo tipo de efeito foi observado para as outras estruturas.

Assim, do ponto de vista de estrutura eletrônica, fica demonstrado que o comportamento de polímeros com a presença ou não de COOH é praticamente o mesmo, devendo as condições termodinâmicas de polimerização e o custo energético da descarboxilação determinar a quantidade da presença do ácido. Isto parece de acordo com o fato que as propriedades óticas de amostras de melaninas sintéticas e naturais apresentam basicamente o mesmo comportamento, e existe uma diferença significativa da quantidade de COOH presente nos dois casos. Nós voltaremos a tratar este problema no capítulo V.

O estudo de defeitos isolados parece demonstrar a grande estabilidade dos polímeros de indolquinona, em termos das suas propriedades eletrônicas, quanto à incorporação de falhas estruturais. A única impureza estudada também não mostrou influir no comportamento dos polímeros. Por outro lado, os defeitos que introduzem estados eletrônicos na faixa proibida (gap) são de mesmo caráter, derivados da presença de ligações 2-2 (que são prováveis "sementes") e reforçam a impressão de que as pontas dos polímeros são os agentes importantes na captura de elétrons (mesmo que "pontas falsas").

No próximo capítulo nós discutiremos o efeito de desordem generalizada, aleatória (defeitos químicos e

estruturais) através de um modelo de simulação numérica para cadeias muito longas ($\approx 5000-10000$ átomos).

CAPITULO III - DESORDEM ALEATORIA

O problema da estrutura eletrônica de polímeros é, em geral, um problema complexo e entre os aspectos mais difíceis de tratar está o da presença de desordem.

É bem conhecido que a maioria dos polímeros, especialmente os biopolímeros (Seel & Ladik, 1980) são aperiódicos. Além da possível desordem estrutural (geométrica) e impurezas locais, existe a possibilidade de aperiodicidade na própria sequência de polimerização. Assim um método para descrever bem a presença da desordem tem que ser capaz de tratar simultaneamente efeitos de desordem estrutural e composicional.

Vários métodos para tratar o problema da desordem foram desenvolvidos, entre os quais podemos destacar os métodos VCA (Virtual Crystal Approximation) [Seel & Ladik, 1980], o CPA (Coherent Potential Approximation) [Kirkpatrick et al., 1971] e os SCF-RM (Self Consistent Field - Resolvent Methods) [Del Re & Ladik, 1980).

Um estudo comparativo dos resultados obtidos com o VCA (Seel & Ladik, 1980), mostrou que ele funciona razoavelmente bem somente quando as unidades do polímero são muito similares (isoeletrônicas), o que certamente não é o caso geral.

O CPA é por sua própria natureza mais adequado para o tratamento de sistemas tridimensionais desordenados do que para um polímero aperiódico unidimensional (que é o nosso interesse aqui).

Os SCF-RM têm uma séria limitação: eles não são capazes de descrever corretamente as mudanças nas bandas de energia do polímero hospedeiro ocasionado pela presença da perturbação local da impureza (a chamada 'distorção de bulk'). Para ser capaz de se obter uma solução mutuamente consistente tanto para a impureza quanto para o polímero hospedeiro tem-se que aplicar o formalismo da função de Green (Baraff & Schlüter, 1978) tanto para os estados ligados como para os estados ressonantes, o que nem sempre é fácil de resolver.

Além disso, todos os métodos que descrevemos acima foram desenvolvidos para tratar sistemas infinitos e a adaptação dos mesmos para o tratamento de sistemas com um número elevado, porém finito de átomos, parece ser um problema praticamente insolúvel. E, como nós vimos nos capítulos anteriores (também Galvão & Caldas, 1988, 1989) para algumas classes de polímeros que apresentam o HOMO e LUMO bastante localizados nas pontas a descrição das propriedades eletrônicas em termos da estrutura de bandas de sistemas infinitos pode ser falha. Portanto, a investigação generalizada de sistemas poliméricos com a utilização desses

métodos não nos parece adequada. Por outro lado, acreditamos que a utilização de um método baseado na técnica NFC (Negative Factor Counting) [Dean, 1960, 1972], pode ser o método mais adequado para tratar o problema de desordem generalizada em cadeias unidimensionais longas, porém finitas.

A idéia básica do NFC, que é um método de simulação numérica, foi proposta por Dean (Dean, 1960) para o estudo do espectro vibracional de sólidos desordenados, mas pode facilmente ser adaptada para o estudo de propriedades eletrônicas (para uma descrição detalhada do método, ver Apêndice I).

A formulação do método na sua forma original (Dean, 1960) tinha o sério inconveniente de estar limitada ao tratamento de apenas um orbital por sítio. Foram feitas algumas tentativas de tratar propriedades eletrônicas de sistemas com mais de um orbital por sítio (Seel, 1973) através do artifício de calcular os parâmetros de autoenergia e de *hopping* (o equivalente aos parâmetros α e β do método de Hückel Simplificado) separadamente para cada região de interesse (valência e condução) através do ajuste numérico às posições e largura de bandas obtidas através de cálculos de sistemas infinitos com condições de contorno periódicas, o que, como já discutimos acima, não é desejável.

A técnica foi depois expandida (Ladik et al., 1986)

para o caso geral de um número arbitrário de orbitais por célula unitária. Esta versão expandida do NFC é um método bastante poderoso, pois permite tratar cadeias (com a presença de desordem ou não) com um número elevado de átomos (10^3-10^4) num tempo de computação relativamente curto. Isto é possível porque ao invés de diagonalizar a matriz de Fock total do sistema (o que se torna impossível à medida que o número de átomos se torna muito grande), procede-se a sucessivas diagonalizações de matrizes com dimensões típicas definidas pelo número de orbitais presentes na célula unitária (ver apêndice I), o que do ponto de vista computacional representa uma grande vantagem.

No entanto, este ganho com o NFC na maneira de obter os autovalores tem o custo de que não é possível obter simultaneamente os autovetores (como é imediato no processo de diagonalização direta). Este problema é, em princípio, contornável com a utilização da Técnica da Iteração Inversa (Ladik et al., 1986), que permite obter individualmente autovetores para cada energia de interesse. Isto é muito útil pois permite a investigação das funções de onda, que é um problema importante em sistemas desordenados.

Dentro dessa formulação é fácil, por exemplo, resolver o problema de uma liga binária $A_{1-x}B_x$ com desordem aleatória e milhares de átomos. Isto pode ser feito como no procedimento largamente utilizado por Ladik e colaboradores

(Ladik et al, 1986) em que se procede a cálculos "ab initio" (ou semi-empíricos sofisticados) para as diferentes unidades estruturais.

No presente trabalho nós utilizamos a versão estendida do NFC, mas dentro de uma formulação *Tight-Binding* simplificada semelhante à versão original. Entretanto, em lugar de utilizarmos parâmetros transferidos pelo ajuste de cálculos de bandas e individualmente para as regiões de valência e condução, nós optamos pela transferência direta dos parâmetros moleculares utilizados no método de Hückel. Isto permite a descrição do espectro inteiro simultaneamente, não apresenta alguns dos problemas observados para o NFC simplificado (Seel, 1973) e permite-nos comparar diretamente resultados para cadeias pequenas, grandes e infinitas.

Com base nessa formulação nós utilizamos o NFC para a investigação das propriedades eletrônicas dos polímeros tipo #1, #2 e #3 (nas diversas formas químicas) simulando cadeias com 10, 50 e 200 monômeros (2200 átomos).

A idéia do cálculo de simulação com apenas 10 unidades é para comparar os resultados obtidos com os do cálculo exato (capítulo II), visando testar se o procedimento da transferência dos parâmetros moleculares diretamente é capaz de produzir bons resultados. Em conjunto com os resultados da simulação para cadeias com 50 e 200 monômeros podemos acompanhar a evolução das propriedades eletrônicas em função

do comprimento das cadeias e testar assim as conclusões obtidas a partir do cálculo exato de fragmentos moleculares em conjunto com o cálculo de estrutura de banda das cadeias infinitas.

A tabela III.I mostra os resultados desse estudo onde estão indicados os dados para o cálculo exato com 10 unidades e os da simulação para 10, 50 e 200 monômeros, além dos dados do cálculo de estrutura de bandas para cadeias infinitas.

Como pode ser visto da tabela, dentro do erro do histograma ($10^{-3} \beta$), o NFC reproduz fielmente os resultados do cálculo exato, como esperado. Isto demonstra que o procedimento de transferência de parâmetros que utilizamos é correto e confiável. Comparando-se os resultados da simulação para as cadeias com 10, 50 e 200 monômeros verifica-se que os resultados para 10 unidades já estão praticamente estabilizados. As maiores diferenças são observadas para as formas H (construídas de monômeros de hidroquinona), como esperado, pois estas são as estruturas que apresentam forte tendência para distribuição homogênea do HOMO e LUMO sobre toda a cadeia. Assim um pequeno deslocamento dos mesmos (em energia) em função do comprimento da cadeia é esperado.

Os resultados obtidos com o NFC, em comparação com os do cálculo de bandas (ver tabela III.I) confirmam que realmente existe um "efeito de ponta", como havíamos sugerido

TAB. III.I - Energias (em unidades do parâmetro β) da estrutura eletrônica π para o caso da simulação de cadeias ordenadas com o NFC (*Negative Factor Counting*). Na coluna A estão indicados os resultados do cálculo exato com o Hückel Simplificado para cadeias ordenadas com 10 unidades e na E os resultados para as cadeias infinitas. Nas colunas B, C e D os resultados com o NFC para cadeias ordenadas com 10, 50 e 200 unidades, respectivamente; estão indicados os valores do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e a diferença entre eles (LUM-HOM). Os polímeros estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H) e com o padrão estrutural (#1, #2, #3 e #4) definido na figura I.2.

	A	B	C	D	E
HOMO	-0.263	-0.262	-0.262	-0.262	-0.280
LUMO	-5.16 E-02	-5.16 E-02	-5.16 E-02	-5.16 E-02	0.165
LUM-HOM	0.211	0.210	0.210	0.210	0.445
HOMO	4.22 E-02	4.49 E-02	5.65 E-02	5.70 E-02	5.50 E-02
LUMO	0.829	0.830	0.830	0.830	0.870
LUM-HOM	0.787	0.785	0.774	0.773	0.815
HOMO	-5.40 E-02	-5.40 E-02	-4.78 E-02	-4.75 E-02	-5.00 E-02
LUMO	0.181	0.182	0.182	0.182	0.224
LUM-HOM	0.235	0.236	0.230	0.229	0.274
HOMO	-0.192	-0.191	-0.189	-0.189	-0.190
LUMO	-8.12 E-02	-8.12 E-02	-8.18 E-02	-8.18 E-02	-7.00 E-02
LUM-HOM	0.112	0.110	0.107	0.107	0.120
HOMO	-0.139	-0.138	-0.131	-0.130	-0.135
LUMO	0.718	0.718	0.713	0.712	0.715
LUM-HOM	0.857	0.856	0.844	0.842	0.850

TAB. III.I - continuação

	A	B	C	D	E
HOMO	-9.79 E-03	-9.70 E-03	-8.79 E-03	-8.79 E-03	-0.125
LUMO	-6.59 E-03	-6.50 E-03	-7.60 E-03	-7.56 E-03	0.210
LUM-HOM	3.20 E-03	3.20 E-03	1.19 E-03	1.23 E-03	0.335
HOMO	-0.344	-0.343	-0.343	-0.343	-0.355
LUMO	-8.28 E-02	-8.27 E-02	-8.27 E-02	-8.27 E-02	-0.075
LUM-HOM	0.261	0.260	0.260	0.260	0.280
HOMO	-7.16 E-02	-7.10 E-02	-4.34 E-02	-4.19 E-02	-0.045
LUMO	0.489	0.480	0.461	0.460	0.460
LUM-HOM	0.561	0.561	0.504	0.502	0.505
HOMO	-0.145	-0.144	-0.142	-0.142	-0.155
LUMO	-5.00 E-03	-5.00 E-03	-7.00 E-03	-7.00 E-03	-4.00 E-03
LUM-HOM	0.140	0.139	0.135	0.135	0.151
HOMO	-0.344	-0.343	-0.343	-0.343	-0.405
LUMO	-0.140	-0.140	-0.140	-0.140	-9.00 E-02
LUM-HOM	0.204	0.203	0.203	0.203	0.315
HOMO	-0.181	-0.181	-0.171	-0.171	-0.175
LUMO	0.537	0.538	0.525	0.524	0.525
LUM-HOM	0.718	0.719	0.696	0.695	0.700

(Galvão & Caldas, 1988, 1989), bem como validam o procedimento da utilização de fragmentos moleculares em conjunto com o cálculo de bandas na descrição das propriedades eletrônicas destes polímeros.

Os resultados acima demonstram a eficiência do NFC. No entanto o método apresenta algumas desvantagens, como por exemplo a obtenção da densidade parcial de carga, que mesmo com a utilização da técnica da iteração inversa, ainda é um processo computacionalmente custoso. Mas, com a utilização combinada dos três métodos (cálculo exato de fragmentos moleculares, cálculo de estrutura de bandas de cadeias infinitas e a simulação com o NFC para cadeias longas, porém finitas) nós dispomos de uma ferramenta altamente eficaz na investigação das propriedades eletrônicas de cadeias poliméricas. A vantagem da utilização do NFC é significativa quando do tratamento de sistemas com desordem aleatória, onde os outros dois métodos não são aplicáveis.

Um exemplo disto é o caso das polianilinas (McDiarmid et al., 1987), um polímero condutor de alto interesse tecnológico onde a aplicação combinada dos métodos acima produziu excelentes resultados (Galvão et al., 1989) ao contrário dos métodos tradicionais de estrutura eletrônica.

Uma vez demonstrada a validade do procedimento de transferência dos parâmetros moleculares no NFC, nós procedemos à investigação dos efeitos da presença de desordem

aleatória sobre o comportamento eletrônico das melaninas.

Isto foi feito inicialmente combinando-se de forma aleatória, em diversas proporções, polímeros diferentes (mas sem misturar formas oxidadas/reduzidas diferentes). O problema é formalmente similar ao de uma liga binária $A_{1-x}B_x$ onde nós investigamos a evolução das propriedades eletrônicas em função da variação do parâmetro composicional x .

Nós estudamos especificamente os casos #1-#2, #1-#3 e #2-#3, nas suas diversas formas químicas.

A tabela III.II mostra um sumário para estes cálculos. Nela estão indicados os resultados para os polímeros puros e para os casos das ligas a 25, 50 e 75%. Abaixo passamos a discutir detalhadamente alguns casos.

O caso mais interessante é o #1-#2 - Semi. A diferença estrutural entre #1 e #2 é de apenas uma ligação química; assim o processo de desordem consiste simplesmente na "falha" desta ligação no processo de simulação de polimerização.

Para o #1-semi existe um "estado de ponta", o LUMO, localizado em energia bem no meio do *gap* sendo portanto um nível profundo (ver cap. I). Para o #2 puro nesta mesma região de energia começa a banda de condução como pode ser visto na fig. III.1.

A medida que se vai aumentando a concentração de #2 em relação à de #1, na região do que era o "estado de ponta" começa a se formar uma banda (dos estados de defeitos) que

TAB. III.II - Energias (em unidades do parâmetro β) da estrutura eletrônica π para o caso da simulação de cadeias com desordem aleatória, tipo liga binária $P_{1-x}Q_x$, utilizando o NFC (Negative Factor Counting).

As colunas A a E referem-se aos valores composicionais $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1.0 , respectivamente; estão indicados os valores do HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e a diferença entre eles (LUM-HOM). Os polímeros estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H) e com o padrão estrutural (#1, #2, #3 e #4) definido na figura I.2. Todos os resultados são para cadeias com 200 monômeros.

	A	B	C	D	E	
VS2	HOMO	-0.262	-0.206	-0.200	-0.192	-0.189
	LUMO	-5.16 E-02	-7.39 E-02	-7.71 E-02	-8.07 E-02	-8.18 E-02
	LUM-HOM	0.210	0.132	0.123	0.111	0.107
VH2	HOMO	5.70 E-02	4.70 E-02	3.30 E-02	1.10 E-02	-0.130
	LUMO	0.830	0.732	0.732	0.718	0.712
	LUM-HOM	0.773	0.695	0.699	0.707	0.842
VI3	HOMO	-4.75 E-02	-1.14 E-02	-9.20 E-03	-8.79 E-03	-8.79 E-03
	LUMO	0.182	0.119	1.87 E-02	1.80 E-02	-7.56 E-03
	LUM-HOM	0.229	0.130	2.79 E-02	2.68 E-02	1.29 E-03
VS3	HOMO	-0.189	-0.192	-0.196	-0.205	-0.343
	LUMO	-8.18 E-02	-8.28 E-02	-8.27 E-02	-8.27 E-02	-8.27 E-02
	LUM-HOM	0.107	0.109	0.113	0.122	0.260
VH3	HOMO	-0.130	-9.07 E-03	-7.96 E-02	-5.93 E-02	-4.19 E-02
	LUMO	0.712	0.560	0.536	0.489	0.460
	LUM-HOM	0.842	0.651	0.616	0.548	0.502
VS3	HOMO	-0.262	-0.270	-0.276	-0.278	-0.343
	LUMO	-5.16 E-02	-6.45 E-02	-6.88 E-02	-7.42 E-02	-8.27 E-02
	LUM-HOM	0.210	0.206	0.207	0.204	0.260
VH3	HOMO	5.70 E-02	4.77 E-02	3.56 E-02	1.79 E-02	-4.19 E-02
	LUMO	0.830	0.585	0.553	0.493	0.460
	LUM-HOM	0.773	0.537	0.517	0.475	0.502

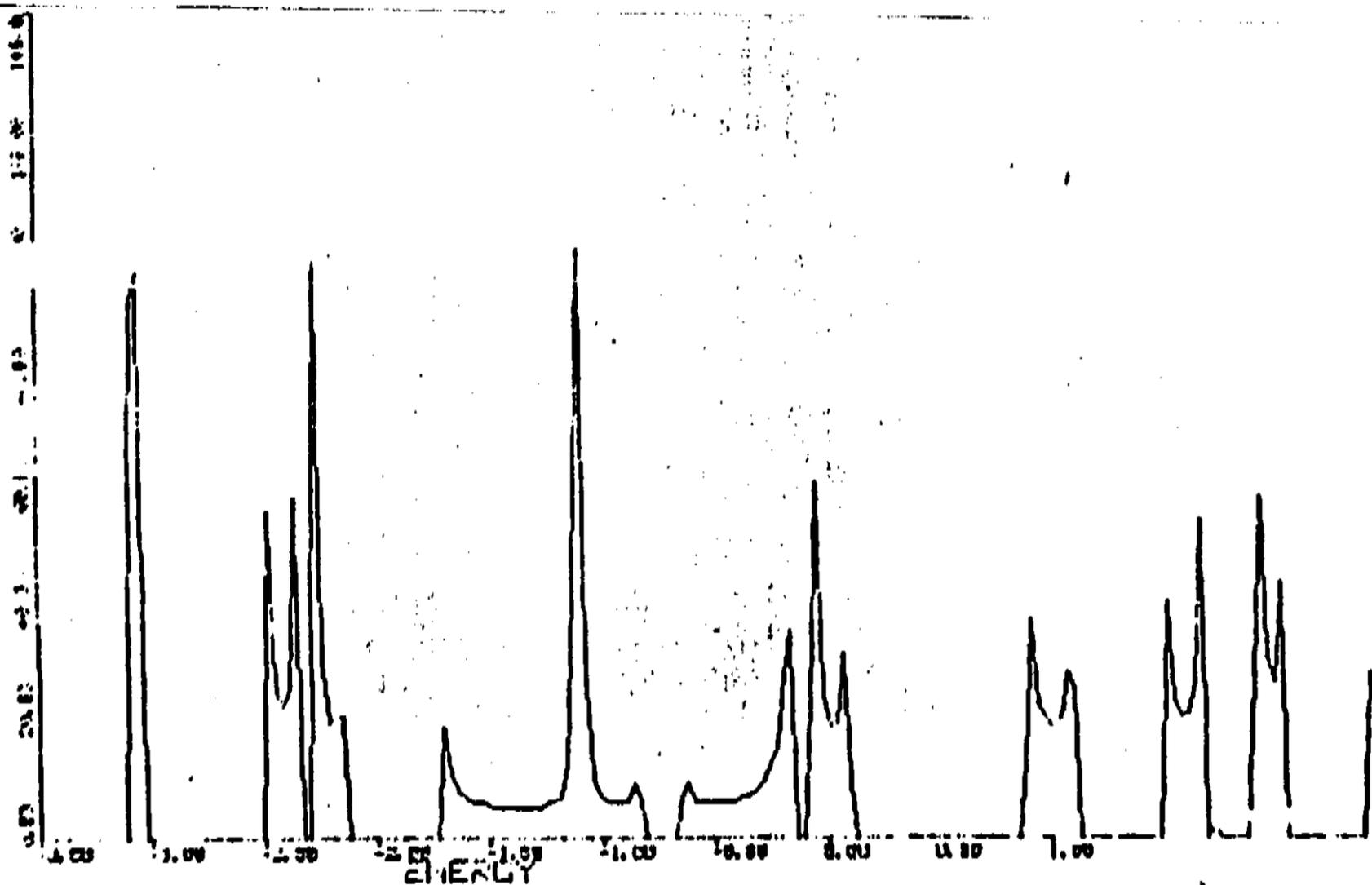
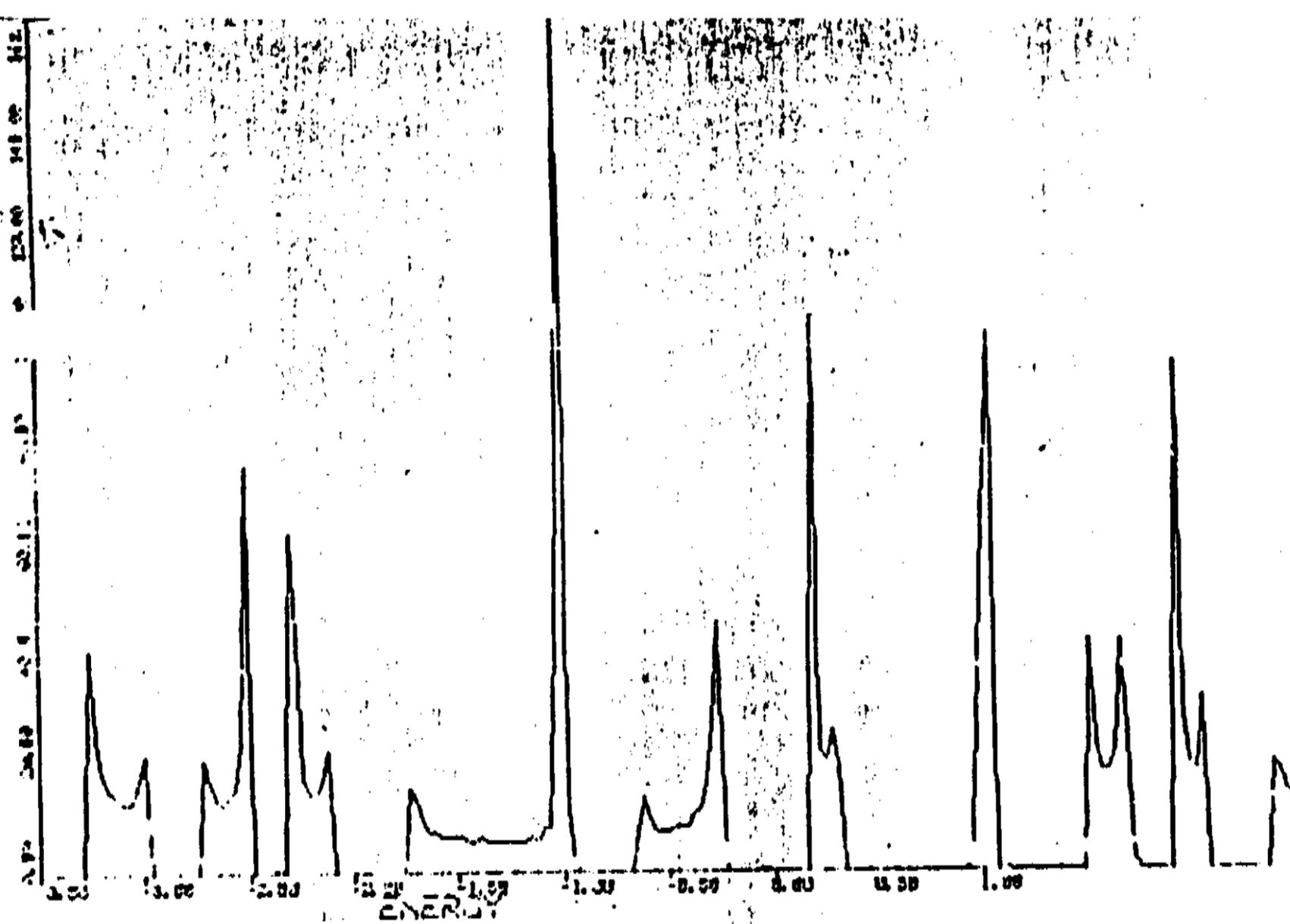


FIG. III.1 - Densidade de Estados (DOS) obtida com o NFC (*Negative Factor Counting*) para as cadeias ordenadas (200 unidades) das estruturas S1 e S2, respectivamente. A DOS para as cadeias finitas é obtida através do alargamento Lorentziano ponderado do espectro discreto.

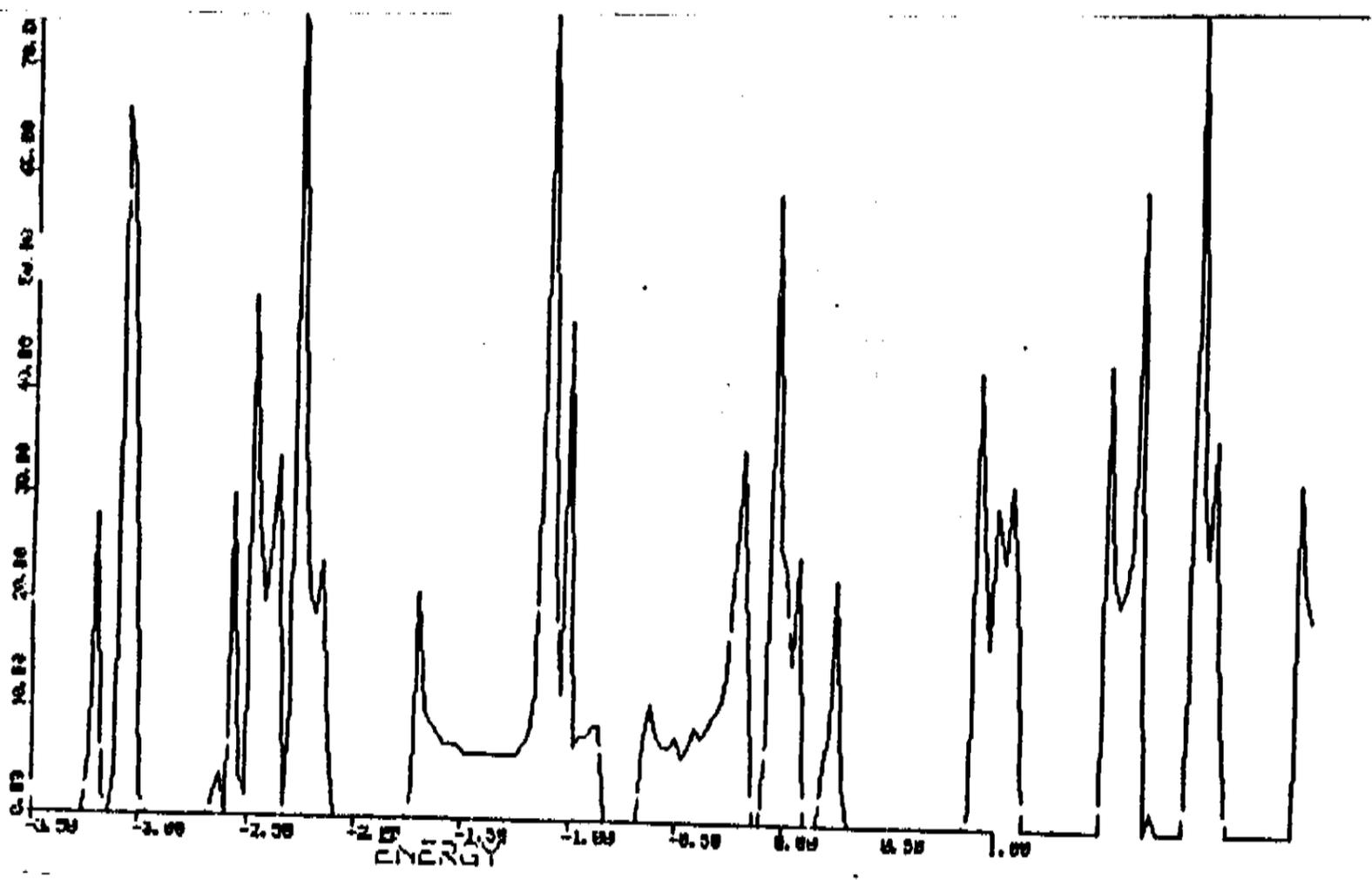
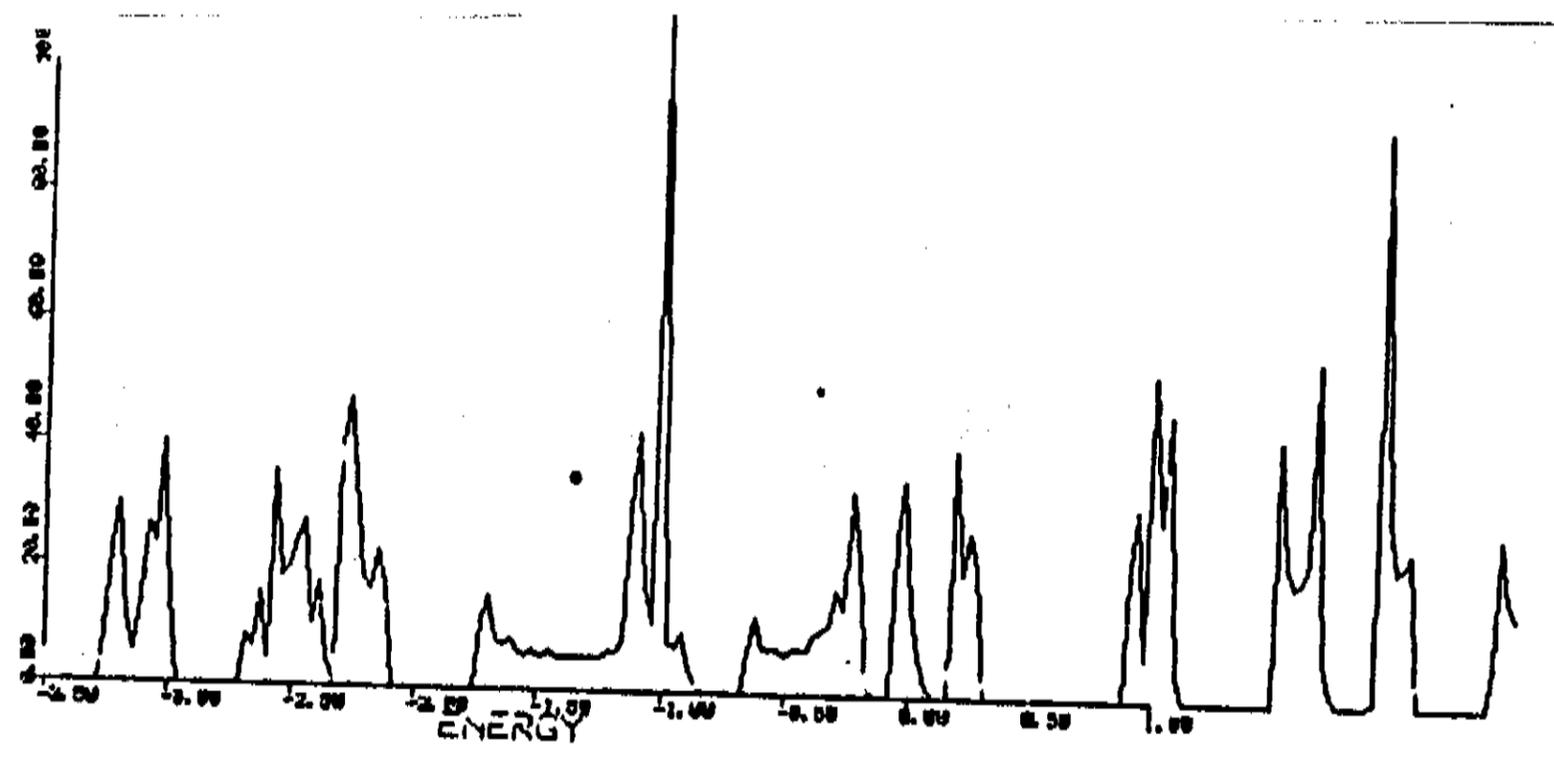
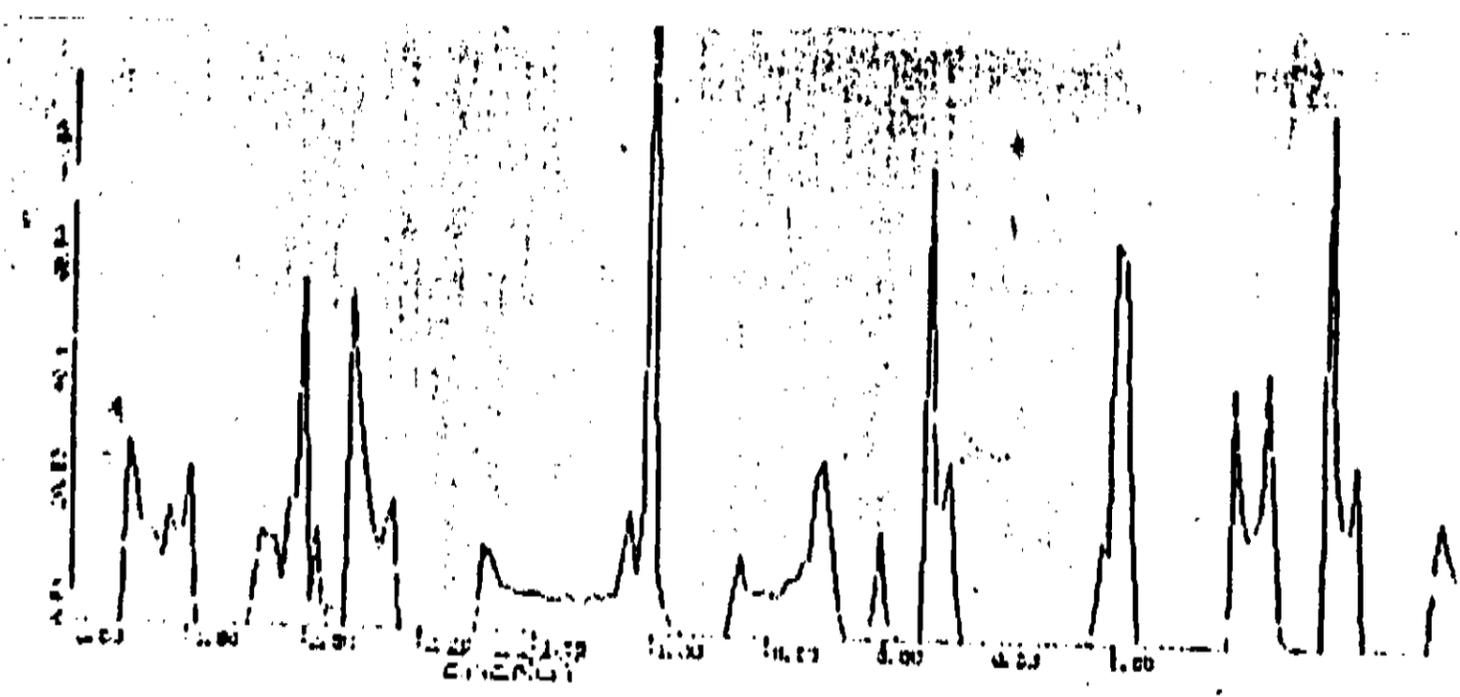


FIG. III.2 - Densidade de Estados (DOS) obtida com o NFC (Negative Factor Counting) para as cadeias com desordem aleatória, $S1_{1-x}S2_x$, para os casos $x = 0.25, 0.5$ e 0.75 , respectivamente. A DOS para as cadeias finitas é obtida através do alargamento Lorentziano ponderado do espectro discreto.

vai se alargando (ver fig. III.2).

A análise da localização de carga com o uso da técnica da iteração inversa mostra que à medida que aumenta a concentração de #2 (o que implica na falha da ligação 4-11) vão-se formando "ilhas" do polímero tipo #1, conectadas entre si pela ligação sítios 4-7. De forma completamente similar ao caso #1 puro, os sítios equivalentes às posições 3, 4 e 10 do monômero imediatamente adjacente à falha acumulam carga, criando assim o equivalente a vários "estados de ponta" ao longo do polímero. Como estes estados funcionam eficazmente como *traps* eletrônicos para elétrons injetados no pigmento, o efeito da desordem aleatória neste caso consiste então em "ampliar" o efeito criando vários locais de captura eletrônica ao longo da cadeia, ao invés de uma única região como no caso puro. Isto significa que a capacidade de desativar radicais livres é então ampliada. No entanto isto tem um limite: se a desordem ultrapassa um certo limiar (para cadeia com 200 monômeros, cerca de 10%) começa-se a perder a eficiência de captura pois as ilhas do polímero #1 começam a ficar com um comprimento insuficiente para que o efeito de confinamento pela "ponta" seja eficaz.

Efeitos semelhantes (criação de níveis profundos aceitadores) são observados também para a estrutura #1-#3-hidro. Para as outras estruturas o efeito da desordem é do tipo padrão de amorfização; a desordem tende a fechar o

gap entre as bandas e o processo de *band tailing* é bastante nítido.

Para o caso #2-#3 indol, como pode ser inferido dos resultados obtidos do estudo das junções (capítulo II), espera-se que a desordem tenda a fechar o *gap*. Como pode ser observado da tabela III.II e das figuras 3 e 4, à medida que aumenta o grau de desordem, é exatamente isto o que ocorre. A presença da desordem em alto grau, no presente caso, leva à perda da eficiência do processo de captura (com retenção) eletrônica e, conseqüentemente, do mecanismo de defesa celular pelos "estados de ponta" (similarmente ao caso S1/S2), com o agravante de provocar o fechamento do *gap*, o que está em contradição com a observação da existência de um *gap* ótico bem definido observado em amostras sintéticas e naturais.

Os resultados obtidos indicam assim que os modelos que propõem a presença de desordem em alto grau (Nicolaus, 1968) parecem incompatíveis com o que se espera das melaninas, tanto do ponto de vista de propriedades óticas como das funções biológicas.

O papel da desordem nas melaninas tem sido uma questão polêmica. Para alguns biólogos parece estranho que um material sintetizado por via enzimática seja amorfo (Blois, 1964), o que colocaria a melanina como um biopolímero único.

No entanto os resultados que obtivemos acima sugerem

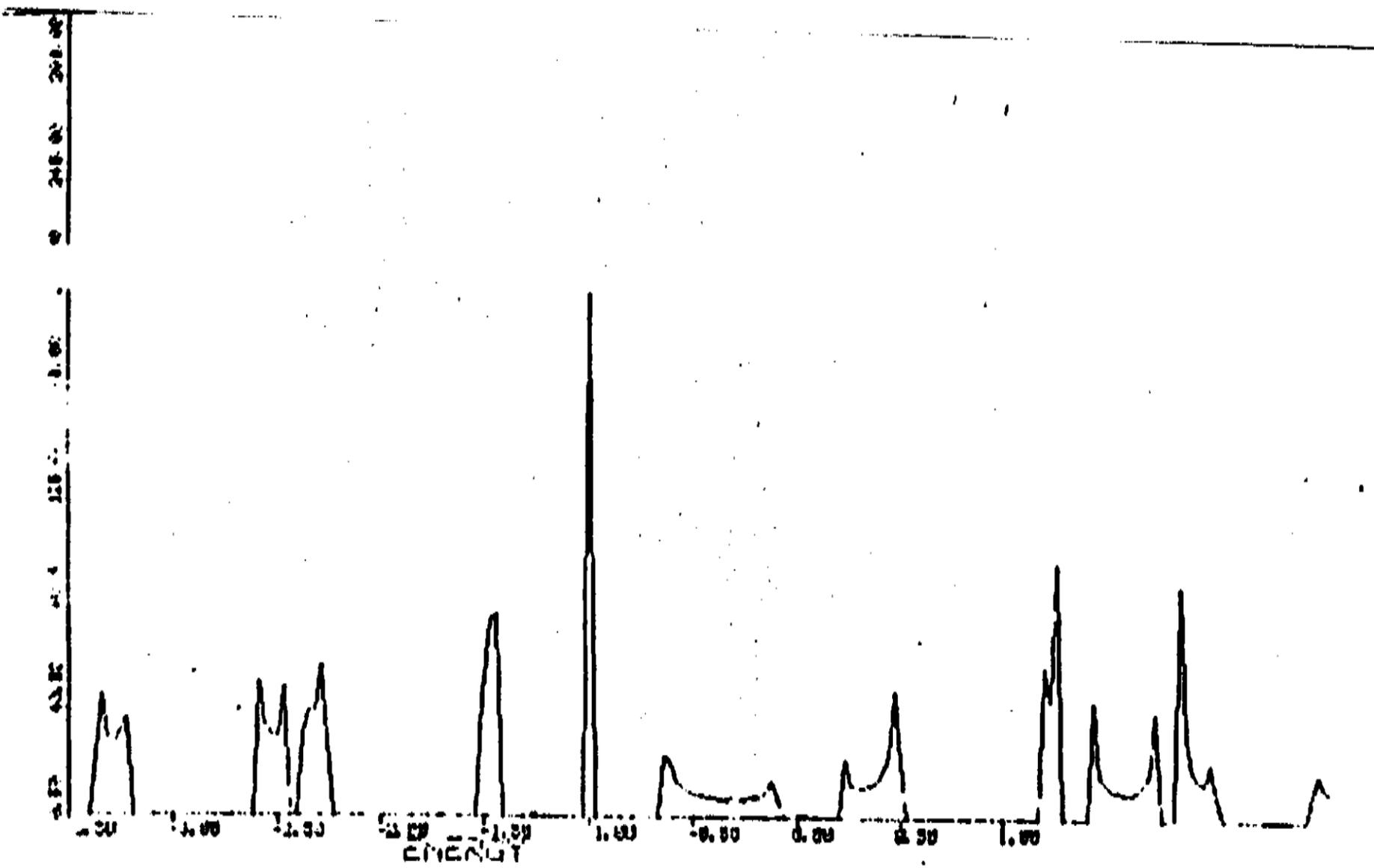
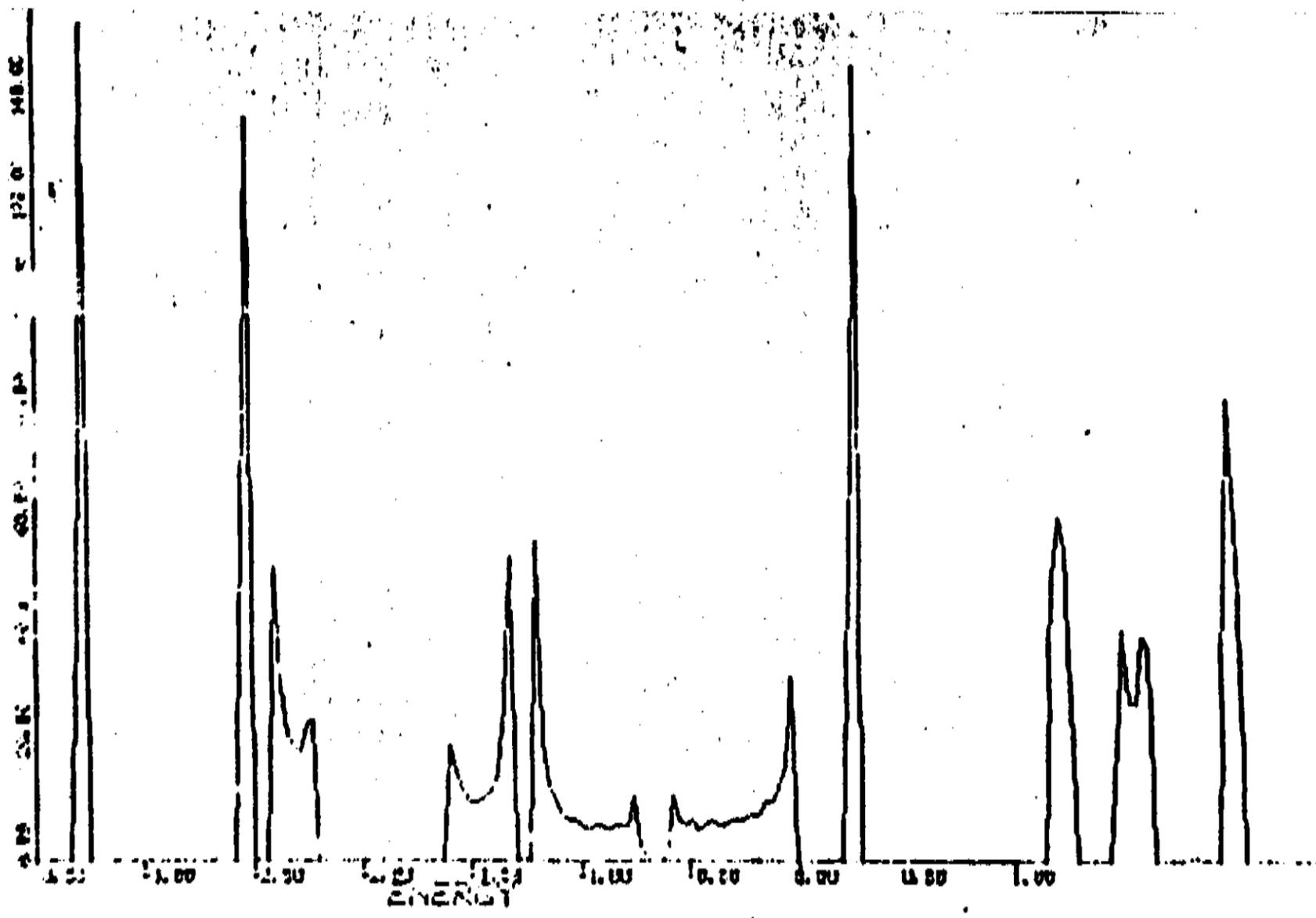


FIG. III.3 - Densidade de Estados (DOS) obtida com o NFC (Negative Factor Counting) para as cadeias ordenadas (200 unidades) das estruturas I2 e I3, respectivamente. A DOS para as cadeias finitas é obtida através do alargamento Lorentziano ponderado do espectro discreto.

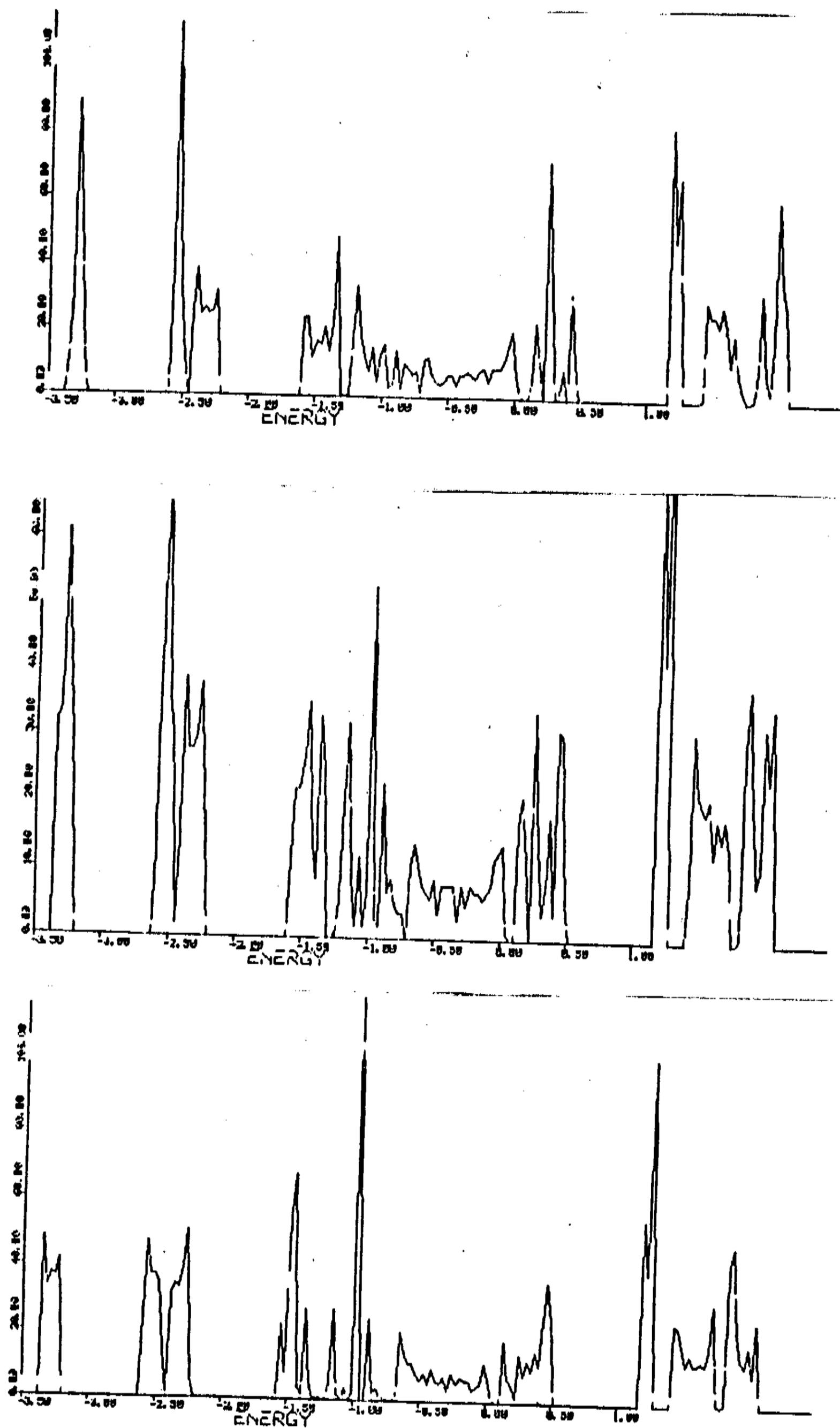


FIG. III.4 - Densidade de Estados (DOS) obtida com o NFC (Negative Factor Counting) para as cadeias com desordem aleatória, $I_{2-x}I_3^x$, para os casos $x = 0.25, 0.5$ e 0.75 , respectivamente. A DOS para as cadeias finitas é obtida através do alargamento Lorentziano ponderado do espectro discreto.

que a presença da desordem pode estar associada a uma função biológica: o processo de desordem (dentro de certos limites) cria níveis aceitadores profundos, amplia o número efetivo de "estados de ponta", aumentando a eficácia de captura eletrônica (desativando radicais livres, potencialmente citotóxicos) e conseqüentemente o efeito protetor das melaninas a nível celular, ou seja: a natureza poderia usar a desordem como forma de aumentar a eficiência funcional de defesa celular das melaninas.

Nós também utilizamos o NFC para investigar outros aspectos, tais como; a agregação lateral de unidades monoméricas e a presença do ácido carboxílico, com e sem desordem aleatória. Os resultados obtidos confirmam as conclusões obtidas com os cálculos exatos das cadeias de 10 unidades, validando assim os resultados obtidos com o Hückel simplificado. Isto demonstra que com um modelo de semicondutor para as melaninas (amorfo ou não) é possível não só explicar a maioria dos dados experimentais disponíveis (EPR, paramagnetismo em função da temperatura, etc) como também obter indícios do funcionamento das mesmas a nível biológico.

Entretanto, é necessário mencionar neste ponto que a desordem aqui estudada é de natureza especial: a linearidade da cadeia é preservada e a liga é "binária", ou seja, não utilizamos mais do que dois tipos de ligação entre os

monômeros. Mesmo assim, dos resultados que obtivemos acima, podemos discernir claramente que o excesso de desordem parece incompatível com as funções biológicas esperadas para as melaninas e com a presença de um *gap* ótico bem definido observado em amostras sintéticas e naturais (Strzelecka, 1982).

No próximo capítulo, utilizamos métodos mais refinados para confirmar o modelo desenvolvido até aqui. Trataremos inicialmente dos aspectos de otimização de geometria e dos espectros de excitação e ionização para as moléculas da sequência de Raper-Mason.

CAPITULO IV - GEOMETRIA E ESPECTROSCOPIA DAS MOLECULAS DA SEQUENCIA DE RAPER-MASON

Com o estudo das tendências de polimerização, de defeitos isolados e de desordem generalizada (dentro da Teoria de Hückel Simplificada - HS), nós obtivemos, pelo menos de forma qualitativa, indicações de quais as estruturas poliméricas mais promissoras para um modelo de eumelanina.

O uso de técnicas mais sofisticadas que o HS para o tratamento de cadeias com um número de átomos como as que tratamos nos capítulos anteriores é virtualmente impossível por razões computacionais. No entanto, uma vez que o HS nos permitiu, através de uma escolha criteriosa, baseada no comportamento eletrônico em correlação com as prováveis funções biológicas, reduzir drasticamente o número de prováveis estruturas é possível, pelo menos até o nível de dímeros, utilizar métodos semi-empíricos mais sofisticados para a obtenção da estrutura eletrônica. Esperamos conseguir desta forma informações mais detalhas sobre o espectro ótico das unidades constituintes dos polímeros e sua capacidade para aceitar elétrons.

Entretanto para isto é preciso dispor de dados confiáveis da geometria das moléculas, e infelizmente não se dispõe de dados experimentais nem mesmo para os monômeros.

Baseados nisto nós resolvemos realizar um estudo teórico de geometrias para as moléculas da sequência de polimerização das melaninas, até o nível de dímeros. Para isto nós utilizamos o MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) ver apêndice II) [Dewar & Thiel, 1977], que é uma técnica sofisticada, autoconsistente e apropriada ao estudo de geometrias moleculares e caminhos de reação.

Em seu trabalho pioneiro, Raper (Raper, 1928) estudando a oxidação da tirosina na presença de enzimas concluiu que a formação da melanina ocorre em três estágios:

a) oxidação da tirosina dando origem a um pigmento vermelho.

b) transformação deste pigmento em uma substância sem cor, e;

c) oxidação desta substância dando origem à melanina.

Pesquisas posteriores ampliaram este estudo e os conhecimentos obtidos sugerem que o esquema da melanogênese é o descrito na figura II.1, conhecido como esquema de Raper-Mason (Swan, 1974).

A sequência até o passo (7) na figura parece bem estabelecida; a dos passos seguintes, que levam da estrutura dos possíveis monômeros ao pigmento, é um problema em aberto e sujeito a várias interpretações.

Nós realizamos um estudo da otimização da geometria para todas as moléculas da sequência de Raper-Mason:

tirosina, dopa, dopaquinona, leucodopacromo, dopacromo,
5,6,dihidroindol-2-ácido-acético (DHIC), 5,6,dihidroindol
(hidroquinona), semiquinona e 5,6,indolquinona, tentando
verificar a existência de um padrão ou tendência de
comportamento das propriedades eletrônicas.

Nós observamos que as três primeiras moléculas da
sequência (tirosina, dopa e dopaquinona), que têm estruturas
abertas, não são planares. A planaridade com conjugação
extensiva só é observada a partir do DHIC e se mantém para o
restante da sequência.

Na tabela IV.I estão indicados os valores para a
energia total, para todas as moléculas da sequência de
Raper-Mason. Como pode ser visto da tabela não é observado
nenhum padrão sequencial para a grandeza em questão, no
entanto vale a pena salientar dois aspectos:

- Embora a sequência não apresente um crescimento
contínuo (em módulo) da energia total por molécula, o que
seria de se esperar em termos de uma evolução funcional
mediada ou não por enzimas, observamos a repetição por três
vezes de um patamar de aproximadamente 30 eV, sempre
acompanhado por outro menor que 1 eV, e que aparentemente
estão relacionados com a forma de ligação química do oxigênio
(simples ou dupla).

- Um outro aspecto é o da descarboxilação (perda do
COOH). Desde o início da sequência, com a tirosina, o

radical COOH está presente. A descarboxilação ocorre no último passo, entre a DHIC e a hidroquinona. Se o COOH está presente desde o início da sequência, por que ocorre a descarboxilação ? Existe uma possível atividade funcional associada a este processo ?

TAB. IV.I - Energia Total (em eV) para as moléculas da sequência de Raper-Mason (ver figura IV.1). Resultados MNDO.

tirosina	-2480.897
dopa	-2803.410
dopaquinona	-2773.873
leucodopacromo	-2774.873
dopacromo	-2774.796
DHIC	-2745.821
Hidroquinona	-1973.033
Semiquinona	-1942.712
Indolquinona	-1942.804

Como nós já citamos no capítulo II, a presença ou não do COOH em polímeros de melanina é uma questão bastante controversa (Ito, 1986). Do ponto de vista de estrutura eletrônica, como demonstramos no capítulo II, não é relevante (a menos do bloqueio do sítio 2 que, como sugerimos pode

desempenhar uma função na neutralização de radicais livres) e é provável que o custo em termos de energia total para o processo seja o mais importante. Voltaremos a este problema no próximo capítulo.

É um fato bem estabelecido na literatura (Dewar et al., 1983) que embora o MNDO forneça muito bons resultados para a geometria e os caminhos de reação, não é um método apropriado para o estudo de espectros de excitação e ionização. Nós nos restringimos a utilizá-lo para os cálculos de geometria, e fizemos uma opção pelo INDO-CI (*Intermediate Neglect of Differential Overlap - Configuration Interaction*), ver apêndice III) [Pople et al., 1967], para o estudo de estados excitados ou ionizados das moléculas. Especificamente nós utilizamos o método INDO/S desenvolvido por Ridley e Zerner (Ridley & Zerner, 1976), que julgamos a versão mais adequada para tratar moléculas conjugadas. Todos os cálculos foram realizados utilizando a geometria obtida com o MNDO, levando-se em conta excitações duplas no CI e em média 150 a 200 configurações.

Como existem especulações de que o funcionamento biológico das melaninas poderia estar associado à captura (ou emissão) de elétrons e como demonstramos que isto é possível dentro do modelo de um semicondutor orgânico, nós realizamos os cálculos de estrutura eletrônica não só para as moléculas neutras, mas também para os íons +1,+2,-1 e -2, determinando

TAB. IV.II - Energias (em eV) para a estrutura eletrônica das moléculas da Sequência de Raper-Mason: a energia do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), a diferença entre eles (LUMO-HOMO), a energia total (TE) e a diferença (DIF), em termos de energia total, entre os íons e a molécula neutra estão indicadas na tabela, conjuntamente com os valores para as duas primeiras excitações. Resultados obtidos com o INDO.

TIROSINA

	neutra	+1	-1	+2	-2
HOMO	-8.271	-13.627	-0.097	-16.054	4.819
LUMO	0.476	-4.902	3.169	-12.848	7.403
HOMO-LUMO	8.748	8.725	3.266	3.207	2.584
T.E.	-2804.934	-2796.590	-2804.480	-2783.311	-2801.809
DIF	-	8.345	0.454	21.623	3.126
1 ^a Exc.	4.498	0.711	0.327	0.293	0.522
2 ^a Exc.	4.860	2.311	0.707	1.065	2.163

DOPA

	neutra	+1	-1	+2	-2
HOMO	-8.136	-13.104	0.067	-15.946	4.712
LUMO	0.441	-4.457	3.558	-12.710	7.365
HOMO-LUMO	8.577	8.646	3.491	3.236	2.653
T.E.	-3137.466	-3129.332	-3137.057	-3116.091	-3134.379
DIF	-	8.135	0.410	21.375	3.088
1 ^a Exc.	4.495	0.794	0.139	0.388	0.414
2 ^a Exc.	4.605	2.612	0.713	0.870	2.059

DOPAQUINONA

	neutra	+1	-1	+2	-2
HOMO	-9.241	-17.594	-2.477	-16.406	2.653
LUMO	-2.077	-7.293	2.610	-13.811	5.204
HOMO-LUMO	7.164	10.301	5.087	2.594	2.551
T.E.	-3078.115	-3069.054	-3080.283	-3055.471	-3077.329
DIF	-	9.062	-2.166	22.644	0.787
1 ^a Exc.	2.030	1.603	1.837	0.767	0.739
2 ^a Exc.	3.011	1.755	2.119	0.994	2.017

TAB. IV.II - continuação

LEUCODOPACROMO

	neutra	+1	-1	+2	-2
HOMO	-7.765	-12.822	-0.444	-16.669	4.770
LUMO	0.426	-4.614	3.390	-12.180	7.656
HOMO-LUMO	8.192	8.207	3.834	4.488	2.795
T.E.	-3099.556	-3091.841	-3099.218	-3079.369	-3096.267
DIF	-	7.715	0.338	20.187	3.289
1 ^a Exc.	4.168	1.048	0.206	1.245	0.493
2 ^a Exc.	4.447	2.296	0.785	1.775	2.089

DOPACROMO

	neutra	+1	-1	+2	-2
HOMO	-8.984	-14.979	-2.310	-17.320	2.744
LUMO	-1.867	-6.566	2.742	-13.554	5.630
HOMO-LUMO	7.116	8.413	5.053	3.765	2.886
T.E.	-3041.334	-3032.634	-3043.269	-3019.040	-3040.217
DIF	-	8.700	-1.935	22.294	1.117
1 ^a Exc.	2.153	0.564	1.960	0.260	0.075
2 ^a Exc.	3.051	1.265	2.211	1.093	1.996

DHIC

	neutra	+1	-1	+2	-2
HOMO	-7.842	-12.649	-1.388	-16.474	3.363
LUMO	-0.677	-4.949	3.967	-11.980	8.230
HOMO-LUMO	7.165	7.700	5.355	4.490	4.866
T.E.	-3053.962	-3046.055	-3054.485	-3033.762	-3051.330
DIF	-	7.906	-0.523	20.200	2.632
1 ^a Exc.	3.826	0.543	1.452	0.592	0.543
2 ^a Exc.	4.237	2.094	1.520	1.562	2.094

ENERGIA TOTAL - SEQUENCIA DE RAPER-MASON

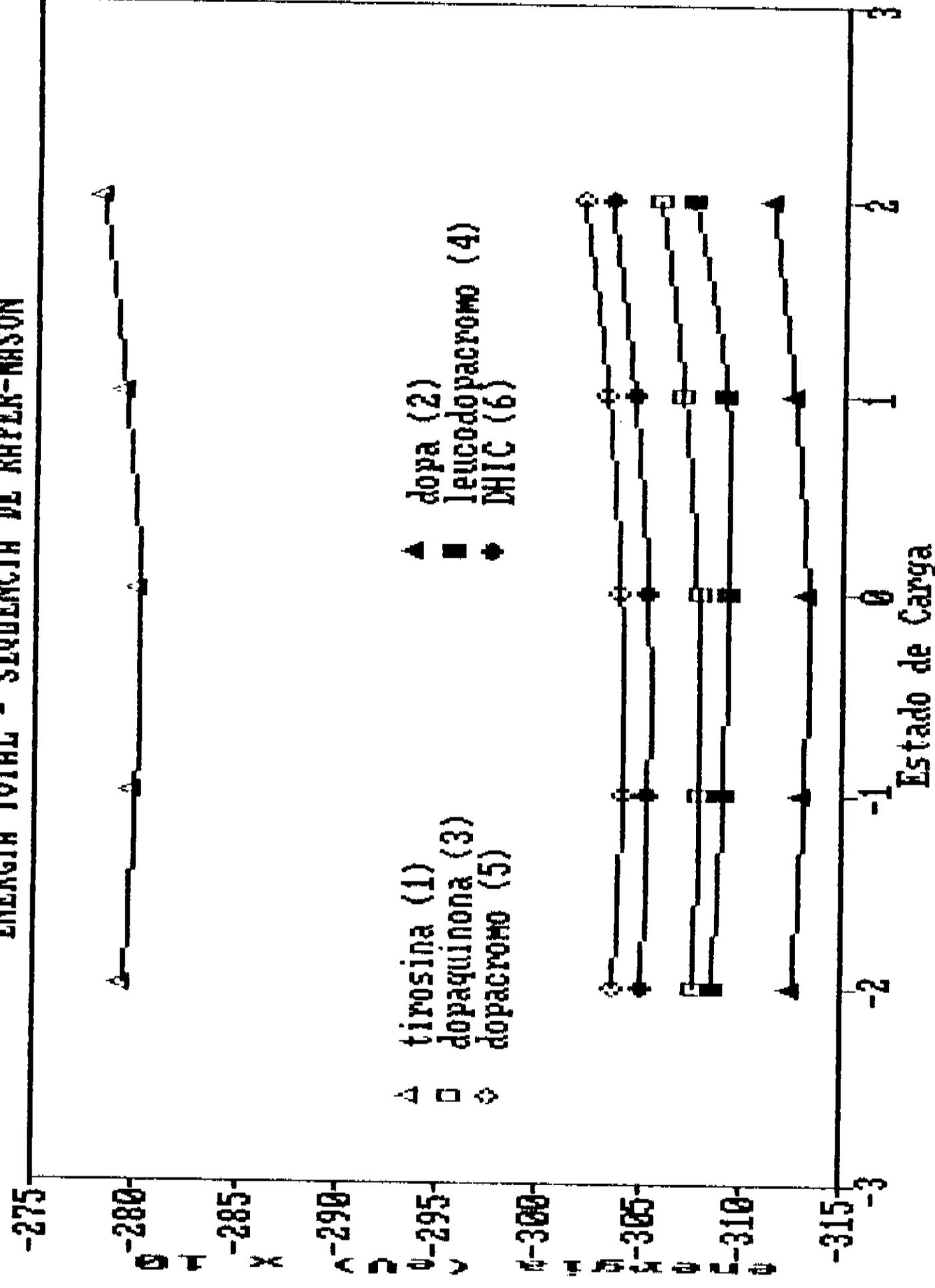


FIG. IV.2 - Valores de Energia Total (em eV), obtidos com o MNDO, para as moléculas da sequência de Raper-Mason, segundo o esquema da Fig. IV.1. Estão indicados os valores para as moléculas neutras e para os ions -2, -1, +2 e -2.

contribuições importantes em termos das propriedades eletrônicas das melaninas. Assim sendo nós nos restringiremos a um estudo mais detalhado apenas para a molécula de 5,6,indolquinona e suas formas semi e hidro, consideradas como os monômeros mais prováveis.

Na tabela IV.III estão indicados os resultados dos cálculos para esses monômeros (na sua forma neutra e para os ions).

Podemos ver que dos monômeros considerados a indolquinona e a semiquinona apresentam o primeiro orbital vazio ligante, ou seja estas moléculas podem atuar como aceitadoras de elétrons. Nós adicionamos e subtraímos um e dois elétrons a cada uma das moléculas e, através do cálculo de energia total, determinamos o custo energético para cada operação. A fig. IV.3 mostra esquematicamente os resultados destes cálculos, indicando a diferença entre os ions e a molécula neutra, em termos de energia total. O ganho em energia com a captura de um elétron é substancial no caso da indolquinona e semiquinona, mas não existe para a hidro (ver tabela IV.III).

A captura de um segundo elétron pelo ion -1 não é favorecida energeticamente em nenhum caso, e este custo é maior do que a captura simultânea de um par de elétrons pela molécula neutra (ver Tabela IV.III).

Já a retirada de um elétron tem um custo relativamente

TAB. IV.III - Energias (em eV) para a estrutura eletrônica da molécula de indolquinona e suas formas semi e hidro (neutras e ions): a energia do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), a diferença entre eles (LUMO-HOMO), a energia total (TE) e a diferença (DIF), em termos de energia total, entre os ions e a molécula neutra estão indicadas, conjuntamente com os valores para as duas primeiras excitações. Resultados obtidos com o INDO.

INDOLQUINONA

	neutra	+1	-1	+2	-2
HOMO	-8.172	-13.135	-2.308	-18.020	2.566
LUMO	-1.195	-6.400	3.808	-12.580	8.155
HOMO-LUMO	6.246	6.734	6.116	5.440	5.589
T. E.	-2187.480	-2179.341	-2189.126	-2166.368	-2186.590
DIF	-	8.139	-1.645	21.112	0.891
1 ^a Exc.	2.694	1.596	1.703	0.873	2.071
2 ^a Exc.	3.060	1.658	1.816	1.850	3.469

SEMIQUINONA

	neutra	+1	-1	+2	-2
HOMO	-8.188	-13.475	-2.590	-18.120	2.309
LUMO	-2.191	-6.758	4.076	-12.499	8.698
HOMO-LUMO	5.997	6.717	6.666	5.620	6.389
T. E.	-2186.590	-2178.615	-2188.778	-2165.954	-2186.315
DIF	-	8.139	-2.186	20.637	0.276
1 ^a Exc.	2.463	1.651	1.471	1.387	3.106
2 ^a Exc.	2.977	2.041	2.374	2.331	3.973

HIDROQUINONA

	neutra	+1	-1	+2	-2
HOMO	-7.445	-12.440	-0.187	-16.457	4.705
LUMO	0.386	-4.442	5.113	-11.871	9.783
HOMO-LUMO	7.830	7.998	5.300	4.586	4.878
T. E.	-2246.701	-2239.273	-2246.591	-2227.161	-2241.435
DIF	-	7.428	0.110	19.539	5.266
1 ^a Exc.	3.853	0.740	0.888	0.891	0.859
2 ^a Exc.	4.728	2.323	1.549	1.764	1.801

ENERGIA TOTAL - IONS

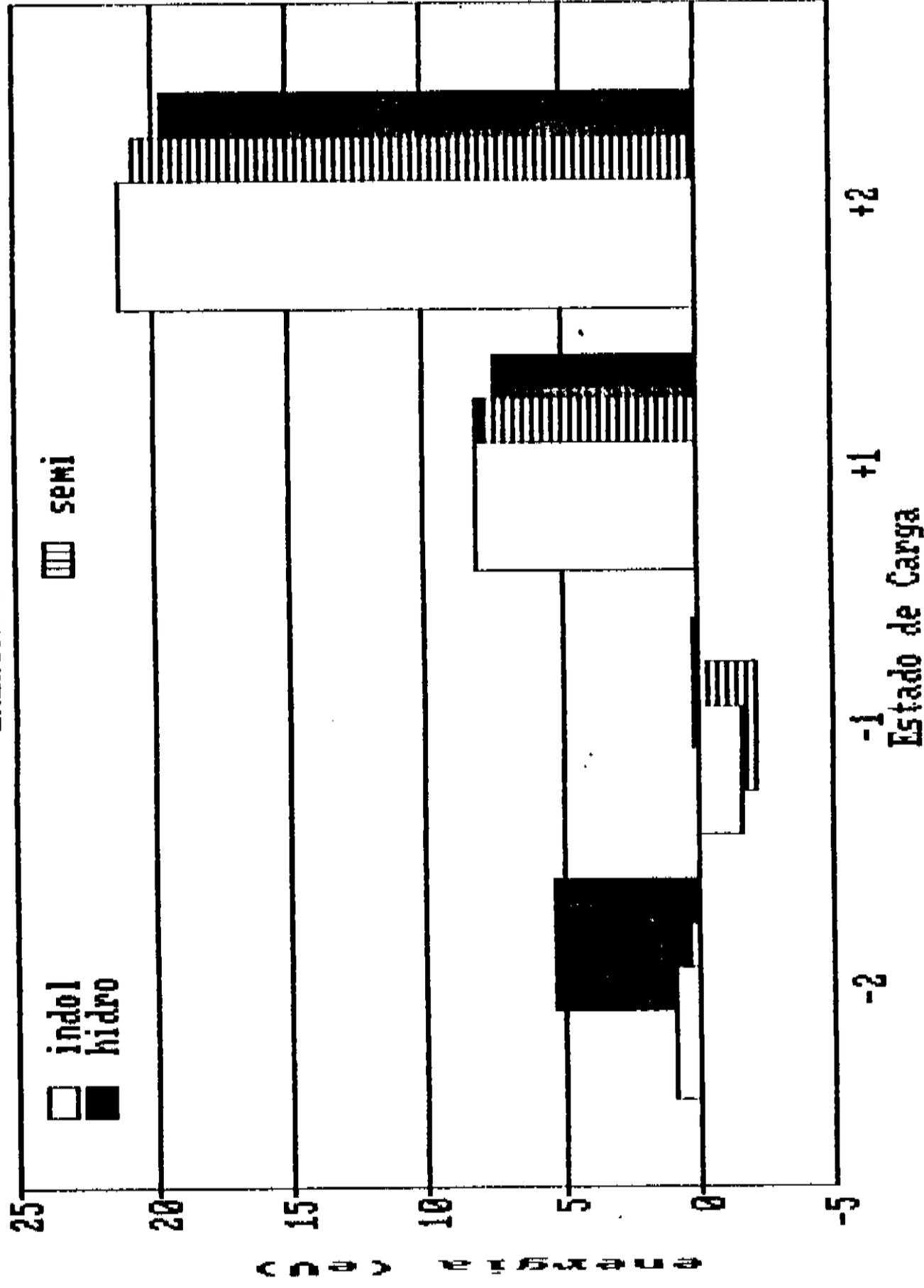


FIG. IV.3 - Diferença em termos de Energia Total (em eV) entre as moléculas neutras e seus ions para a indolquinona e suas formas semi e hidro. Valores negativos indicam ganho energético com o processo de formação do ion. Resultados obtidos com o INDO.

elevado (1.5 a 2.0 eV), de forma que, é pouco provável que estas moléculas possam funcionar como doadoras de elétrons, e o custo para retirar 2 elétrons (≈ 20 eV) é definitivamente proibitivo.

Este comportamento com respeito às ionizações tem reflexos imediatos sobre o possível papel destas moléculas a nível biológico, como já citamos anteriormente. Estes resultados confirmam a capacidade destas moléculas de funcionarem como receptora de elétrons, podendo assim através da captura de radicais livres, potencialmente citotóxicos, desempenhar um papel de proteção celular, como tem sido proposto (McGinness & Proctor, 1973).

A seguir passamos a discutir a análise das transições eletrônicas.

A tabela IV.IV mostra a distribuição (em simetria) dos últimos orbitais moleculares ocupados e os primeiros vazios, bem como as contribuições dominantes para as duas primeiras transições, para os monômeros e ions de carga -1.

Como pode ser visto da tabela existe uma nítida tendência para a formação de um sequência estritamente π (no mínimo cinco estados) e que os estados π dominam completamente as primeiras excitações (em apenas um caso temos contribuições $\sigma-\pi$ para a primeira transição) o que mostra então que o emprego da teoria de Hückel (separação sigma-pi) que utilizamos nos primeiros capítulos é plenamente

TAB. IV.IV - Simetria dos 5 últimos Orbitais Moleculares ocupados e os 5 primeiros vazios, bem como as energias e as contribuições dominantes para as duas primeiras excitações eletrônicas, para moléculas de indolquinona, semiquinona e hidroquinona (neutras e ions -1). Resultados obtidos com o INDO

INDOLQUINONA

<u>NEUTRA</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>		<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>
	2σ	3π	2π	1σ	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	1σ*
<u>1^a Excit.</u> ...	-0.923		1σ-1π*	>	- 0.241		1σ-2π*	>	...		<u>2.684 eV</u>
<u>2^a Excit.</u> ...	0.967		1π-1π*	>	+ 0.094		2π1π-1π*2π*	>	...		<u>3.060 eV</u>

<u>ION = -1</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>		<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>
	4π	3π	2σ	1σ	1π		1π*	2π*	3π*	1σ*	2σ*
<u>1^a Excit.</u> ...	-0.808		2π-1π	>	- 0.267		2π-1π*	>	...		<u>1.703 eV</u>
<u>2^a Excit.</u> ...	0.941		1σ-1π	>	- 0.146		2σ-2π*	>	...		<u>1.816 eV</u>

SEMIQUINONA

<u>NEUTRA</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>		<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>
	2σ	3π	1σ	2π	1π		1π*	2π*	3π*	1σ*	4π*
<u>1^a Excit.</u> ...	0.948		1π-1π*	>	+ 0.140		2π2π-1π1π*	>	...		<u>2.463 eV</u>
<u>2^a Excit.</u> ...	0.868		1σ-1π*	>	- 0.265		1σ1π-1π*1π*	>	...		<u>2.977 eV</u>

<u>ION = -1</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>		<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>
	4π	3π	1σ	2π	1π		1π*	2π*	3π*	1σ*	4π*
<u>1^a Excit.</u> ...	0.085		2π-1π	>	- 0.166		2π-2π*	>	...		<u>1.471 eV</u>
<u>2^a Excit.</u> ...	-0.936		1σ-1π	>	- 0.184		1σ-2π*	>	...		<u>2.374 eV</u>

HIDROQUINONA

<u>NEUTRA</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>		<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>
	1σ	4π	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	1σ*	4π*
<u>1^a Excit.</u> ...	0.505		1π-2π*	>	+ 0.480		1π-1π*	>	...		<u>3.843 eV</u>
<u>2^a Excit.</u> ...	0.608		1π-3π*	>	- 0.302		3π-1π*	>	...		<u>4.728 eV</u>

<u>ION = -1</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>		<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
	5π	4π	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	1σ*	2σ*
<u>1^a Excit.</u> ...	-0.845		1π-1π*	>	+ 0.387		1π-2π*	>	...		<u>0.888 eV</u>
<u>2^a Excit.</u> ...	0.791		1π-2π*	>	+ 0.336		1π-1π*	>	...		<u>1.549 eV</u>

justificada.

A inclusão do CI nos cálculos reduz, como esperado, o valor da primeira transição em mais da metade. Os valores das primeiras transições, no caso indol e semi, estão dentro da faixa típica de semicondutores (ver tabela IV.IV). Isto é uma confirmação teórica, desta vez utilizando métodos sofisticados, da possibilidade das melaninas (consideradas a partir de polímeros de indolquinona) funcionarem como semicondutores, como havíamos anteriormente sugerido a partir de cálculos com o Hückel Simplificado.

Como existe a tendência para a captura eletrônica nos casos indol e semi e da disponibilidade de elétrons no ambiente de síntese biológica é possível que íons destas moléculas existam em quantidades apreciáveis. É interessante notar que o valor da primeira excitação destes íons, para a indol e semi, está muito próximo do limiar de absorção ótica observado experimentalmente para algumas amostras de melanina (Strzelecka, 1982).

No próximo capítulo trataremos do caso dos dímeros.

V.1 - ESTUDO DE GEOMETRIAS

Da mesma forma que para as moléculas da sequência de Raper-Mason, não existem dados experimentais de geometria de dímeros de indolquinona, o que torna necessário o estudo teórico da otimização da geometria dos mesmos. Similarmente ao caso das moléculas da sequência de Raper-Mason nós utilizamos o MNDO para esse estudo.

Nós realizamos o cálculo de otimização de geometria para as três formas químicas (indol, semi e hidro), sempre que a conjugação o permitia, para o conjunto dos dímeros selecionados com base nos cálculos HS (ver fig. I.2).

A otimização da geometria de moléculas com este número de átomos é um processo computacionalmente custoso e complicado (em média cada molécula consumiu cerca de 50 horas de CPU em um VAX/VMS 780), mesmo para dímeros planares.

Convém ressaltar que não existe *a priori* qualquer indício de que os dímeros sugeridos no capítulo I, isoladamente, seriam estáveis na configuração planar. Esta foi uma restrição imposta por nós baseando-nos nos resultados de estudos de raios X (Thathachari, 1976) para amostras sintéticas e naturais de melanina.

Os resultados desses estudos indicam que não existe uma

ordem de longo alcance e, embora não permitam determinar com certeza quais os tipos de monômeros presentes e como estes estão interligados, deixam pouca dúvida que estes monômeros são moléculas planares, como o catecol ou a indolquinona, ou moléculas como a dopa ou dopaquinona, que contém porções planares.

Esses estudos também mostram inequivocamente que na maioria das amostras de melanina, não importando sua origem ou forma de preparação, os grupos planares presentes tendem a se alinhar de forma paralela com uma separação média entre camadas em torno de 3.4 Å, e esta tendência se estende através de toda a estrutura polimérica, ou seja: um monômero escolhido aleatoriamente pode ser circunvizinhado por uma ou mais camadas paralelas, com um espaçamento médio entre elas de 3.4 Å.

Esta ordem espacial presente nas melaninas não é extensiva como nos materiais cristalinos; a espessura média do empilhamento, um parâmetro estatístico estimado a partir dos dados de difração e que fornece uma medida da extensão da ordem presente, é de cerca de 14 Å. Isto significa que o empilhamento contém, em média, cinco camadas paralelas. Os dados de difração também mostram que o empilhamento das camadas pode não ser uma exatamente sobre a outra, mas sim deslocadas lateralmente. Como a presença de moléculas planas nas estruturas poliméricas não implica necessariamente na sua

associação de forma paralela, esses resultados são importantes pois indicam que deve existir pelos menos uma certa ordem de caráter químico e uma ordem espacial local.

Entretanto, a existência de camadas paralelas nos agregados poliméricos não implica necessariamente que os monômeros nos dímeros isolados estejam numa conformação planar. Por exemplo, no caso de alguns difenóis (dos Santos et al., 1989), embora tendo cadeias poliméricas longas planares, os dímeros deste material apresentam um ângulo de cerca de 60° entre os monômeros. Por outro lado para que isto ocorra o custo energético para torná-los planares não pode ser alto, pois tornaria o processo de empilhamento planar difícil ou mesmo impossível.

Baseados nestes fatos nós investigamos como variavam as principais características eletrônicas dos dímeros #2 a #5 em função do ângulo dihedral entre os monômeros (o dímero #1 é basicamente planar). Para este cálculo não incluímos otimização de geometria, isto é, ao girar um monômero em relação ao outro as distâncias interatômicas internas dos monômeros são mantidas fixas. Os gráficos da figura V.1 mostram os resultados deste estudo para a energia total. Como pode ser visto da figura, a maioria das estruturas apresentam os mínimos de energia fora da configuração planar (que seria correspondente a ângulos de 0° ou 180°) mas que,

com exceção da #3, apresentam "vales rasos" e "barreiras baixas" (menores que 1 eV). Como não estamos considerando a relaxação da geometria, o custo energético para o "giro" entre os monômeros para torná-los coplanares tende a ser superestimado (por causa dos efeitos estéricos) e mesmo assim os valores obtidos indicam que a formação de cadeias longas planares é factível (efeitos inter-cadeias, que não estão sendo considerados, como o empilhamento por exemplo, favorecem a planaridade, reduzindo consideravelmente estes valores).

Também pode ser visto dessa figura que as estruturas apresentam o mesmo comportamento independentemente da forma química, com o custo energético para torná-las planares crescendo no mesmo sentido dos valores de energia total das mesmas.

Veremos mais abaixo que o comportamento eletrônico das estruturas consideradas acima é muito similar. Como comentamos no capítulo I, a abundância relativa dos dímeros poderia ser dominada pelo custo de dimerização. Nós realizamos os cálculos deste custo através das reações químicas de dimerização e dos resultados de energia total obtidos com o MNDO.

A equação química da formação dos dímeros (considerados formados a partir de monômeros equivalentes) é a seguinte:



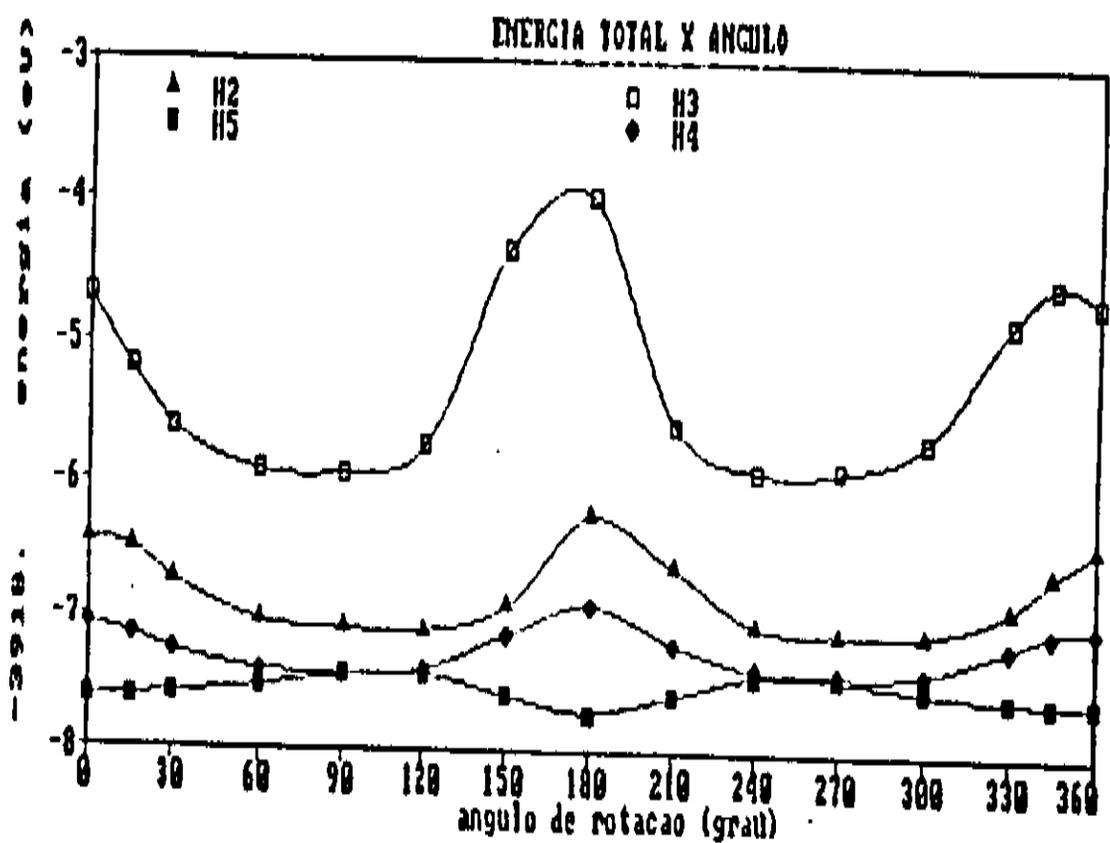
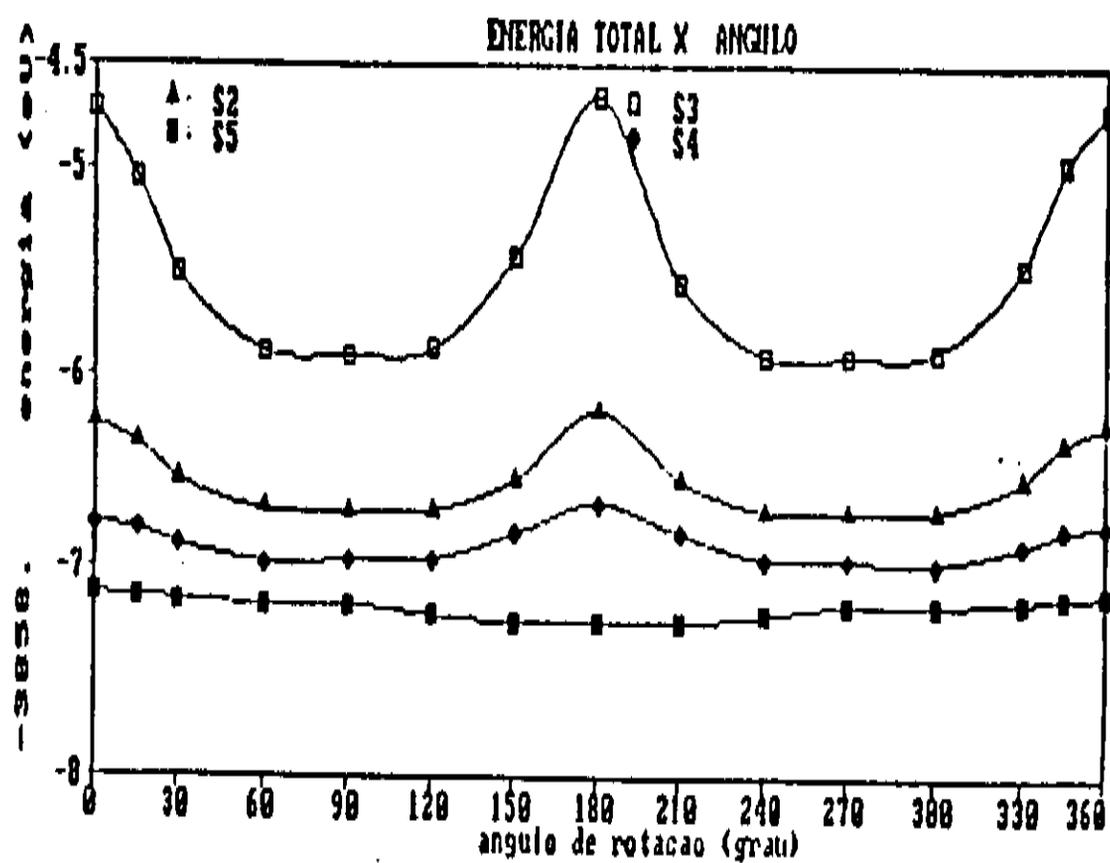
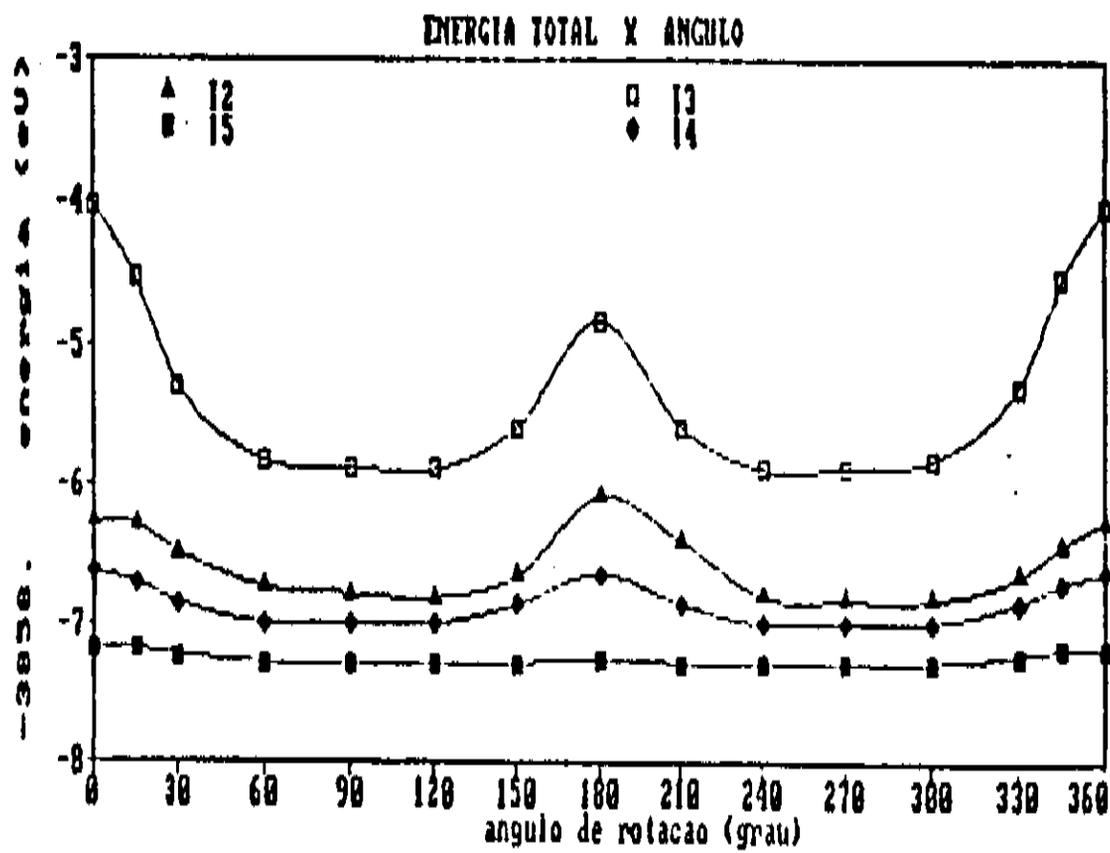


FIG. V.1 - Valores de Energia Total (em eV) para os diversos dímeros, em função do ângulo dihedral entre os monômeros. Os dímeros estão indicados conforme a sua forma química: Indol, Semi (S) e Hidro (H), e segundo o padrão estrutural (#1, #2, #3, #4 e #5) definido na fig. I.2. Resultados obtidos com o MNDO.

A equação química acima vale para todas as estruturas, nas suas várias formas químicas, com exceção da #1, onde aparece $2H_2$.

A tabela V.I mostra um resumo dos resultados obtidos com a análise energética da reação de dimerização.

Como pode ser visto da tabela, a ordem de crescimento do custo energético de dimerização (caso planar) ocorre no sentido das estruturas #4, #5, #2, #1 e #3 (com uma inversão entre #2 e #1, na forma semi), ou seja, basicamente a mesma ordem observada para os resultados de energia total. A mesma sequência é observada (e sem a inversão entre #2 e #1) levando-se em conta a possível não planaridade.

Os resultados obtidos mostram que somente no caso S5 a reação de dimerização ocorre espontaneamente; para as outras estruturas é necessário fornecer energia. No entanto, com exceção da estrutura #3 este custo energético é pequeno (inferior a 1 eV). As condições de biosíntese (hidratação, pH, etc) podem alterar estes valores, mas com base neles parece-nos ser necessário a presença de enzimas para tornar mais eficiente o processo, como postulado por alguns autores (Swan, 1974).

Os resultados indicando a importância das ligações 2-2 e 2-4 (as estruturas #4 e #5 são as que têm os menores custos de formação) são a primeira confirmação teórica da participação ativa destes sítios nos processos de

TAB. V.I - Valores de Energia Total (em eV), obtidas com o MNDO, para a reação química de dimerização (Eq. IV.1). Na coluna A estão indicados os valores para os reagentes (soma dos monômeros), na B os valores para os compostos obtidos (dímero planar mais as moléculas de Hidrogênio). Na C os valores, em energia, para a diferença entre as colunas A e B, o que fornece o custo de dimerização (valores negativos indicam que a reação ocorre espontaneamente). Na coluna D os valores desta mesma diferença considerando-se o dímero na sua forma mais estável (não necessariamente planar). Os dímeros estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H), e com o padrão estrutural definido na figura I.2

	A	B	C	D
INDOLQUINONA				
I1	3885.6078	-	-	-
I2	3885.6078	3884.551	1.057	0.476
I3	3885.6078	3883.114	2.494	2.177
I4	3885.6078	3884.928	0.679	0.303
I5	3885.6078	3885.260	0.348	0.305
SEMIQUINONA				
S1	3885.4248	3884.495	0.930	0.930
S2	3885.4248	3884.548	0.877	0.428
S3	3885.4248	3883.008	2.416	1.226
S4	3885.4248	3885.058	0.366	0.160
S5	3885.4248	3885.561	-0.136	-0.136
HIDROQUINONA				
H1	3946.0654	3944.683	1.082	1.082
H2	3946.0654	3944.741	1.324	0.654
H3	3946.0654	3942.985	3.080	1.825
H4	3946.0654	3945.363	0.703	0.341
H5	3946.0654	3946.024	0.041	0.041

polimerização de eumelaninas, cuja detecção experimental só foi obtida recentemente (Corradini et al., 1986; Corradini & Prota, 1987).

Um aspecto interessante a ser citado é que dentre todas as estruturas investigadas, as do tipo #3 são as que necessitam de maior energia para a dimerização (nas três formas químicas o seu custo é sempre o mais alto e com valores elevados). Este é um resultado em parte surpreendente, pois esta estrutura (ligações via sítio 4-7) tem sido considerada, entre os modelos propostos na literatura, como uma das mais, senão a mais provável (Swan, 1974). Mesmo em modelos que consideram a melanina como um polímero altamente aleatório, como o proposto por Nicolaus (Nicolaus, 1968), a grande maioria das ligações interdímeros é suposta como sendo do tipo 4-7. Ora, considerando-se que as várias estruturas têm mais ou menos o mesmo comportamento eletrônico e que existe uma tendência na natureza de utilizar mecanismos otimizados de custo energético, parece pouco provável, pelo menos a nível de dímeros, que esta estrutura seja a mais abundante, como tem sido sugerido.

Talvez - como observamos com o HS - à medida que o comprimento da cadeia polimérica aumente, o comportamento eletrônico comece a se diferenciar (principalmente no que se refere aos "estados de ponta") e, por alguma razão "funcional", estruturas com um custo energético mais elevado,

como a #3, possam ser favorecidas. Mesmo que isto aconteça, o fato da estrutura #3 apresentar fortes impedimentos estéricos para a planaridade indica que esta estrutura não deve ser a dominante, em face dos dados de raios-X, que sugerem uma estrutura planar.

Dois outros aspectos merecem ser citados: o primeiro é que mesmo que os resultados obtidos indiquem que o dímero tipo #5 seja o mais estável e o de menor custo de formação, esta estrutura não permite sequência de polimerização, devendo ser então um passo anterior ("semente") à formação de um polímero que faça uso da ligação 2-4 (como a #4, por exemplo). A pequena diferença de energia entre as duas mostra que isto é possível.

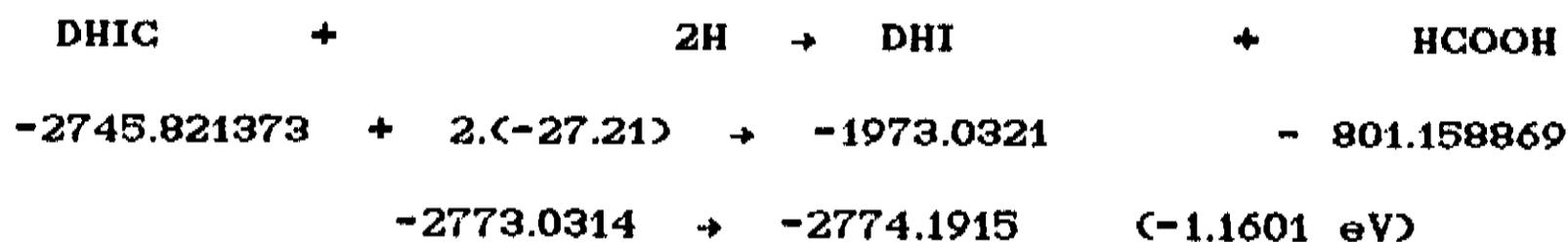
Esses resultados indicando a provável formação de polímeros com um padrão estrutural diferente do da "semente" que o forma, em conjunto com um comportamento eletrônico similar para várias estruturas, indicam que o modelo de um homopolímero totalmente ordenado, defendido por alguns autores (Mason, 1967), parece muito pouco provável.

O outro ponto é a comparação entre as estruturas #1 e #2. No caso planar na forma semi a #2 tem um custo de dimerização (por uma pequena diferença) menor que a #1; na forma hidro a situação se inverte. Levando-se em conta a não planaridade a #2 tem um menor custo de dimerização nas duas formas químicas. Assim é possível que a #1 seja formada depois

da dimerização preliminar da #2 (a diferença entre #1 e #2, estruturalmente, é simplesmente a ausência de uma ligação). A estrutura #1 é a estrutura mais eficiente tanto para a formação de camadas empilhadas, como também para o papel de desativadora de radicais livres.

Um outro aspecto que pode ser investigado a partir do cálculo de energia total das reações químicas é o processo de descarboxilação, que discutimos nos capítulos II e IV.

Numa tentativa de determinar o custo energético deste processo nós utilizamos o MNDO, estudando em termos de energia total, a reação química abaixo. A reação escolhida está de acordo com observações experimentais (Ito, 1986) de que dopa-melaninas preparadas em um pH maior retêm maiores porcentagens do grupo carboxílico:



ou seja, o processo de descarboxilação é favorecido com um ganho em energia total de mais de 1 eV.

Assim, como as funções eletrônicas não parecem depender fortemente da presença do ácido e como a descarboxilação é o processo energeticamente favorecido, espera-se que o DHI seja o precursor dominante. Além disso, parece haver evidências (Ito, 1986), em amostras naturais, de que produtos intermediários formados nos estágios iniciais da oxidação da

tirosina poderiam participar da biosíntese. Isto aumentaria a quantidade de grupos carboxílicos neste tipo de amostra em relação às sintéticas (o argumento de uma maior quantidade de COOH em amostras naturais é usado em favor da presença de polímeros de DHIC).

Em síntese, nossos resultados indicam que é possível a existência de polímeros de DHI e de DHIC desempenhando as mesmas funções eletrônicas, sendo que o DHI é favorecido energeticamente (uma vez ocorrida a descarboxilação, dificilmente a reincorporação do COOH deve ocorrer) e, em função da reatividade dos sítios 2 e 4, dependendo do pH do meio, o DHI deve ser largamente favorecido.

V.2 - ESPECTROS DE IONIZAÇÃO E EXCITAÇÃO

Nós investigamos, de maneira completamente similar ao caso dos monômeros, a estrutura eletrônica (forma neutra e ions) dos dímeros selecionados (fig. I.2), nas suas diversas formas químicas, utilizando o INDO.

A tabela V.II mostra um sumário destes cálculos. As principais grandezas eletrônicas estão indicadas, bem como as duas primeiras excitações calculadas com CI. Na tabela V.III estão indicadas as simetrias dos últimos estados ocupados e os primeiros vazios, juntamente com as contribuições dominantes para as duas primeiras excitações.

Inicialmente discutiremos o custo energético para a criação dos íons (através da energia total indicada na tabela V.II). Podemos observar da tabela e da figura V.2 que existe uma série de características comuns a todos os dímeros:

- A capacidade de capturar 1 elétron é significativamente ampliada com o processo de dimerização.

Todas as estruturas, mesmo as formadas a partir da forma hidro (com uma única exceção, a #2-Hidro, e mesmo neste caso o custo é pequeno), têm ganho energético com esta captura, e este ganho é significativamente maior do que no caso dos monômeros. Mantém-se, contudo, a diferenciação da forma hidro, já que para as formas indol e semi este ganho é, em média, superior a 2.5 eV (no caso #5-indol, a estrutura que apresenta o maior ganho, chega a 3.8 eV), enquanto para a forma hidro o ganho não ultrapassa 1 eV.

- A captura de um segundo elétron é favorecida em todos os casos semi e indol, mas em nenhuma das formas hidro. O ganho em energia, com a captura deste segundo elétron é, em média, de 0.5 a 1.0 eV menor do que para a captura de um elétron isolado. A captura de um par de elétrons simultaneamente é mais favorecida do que a captura de um segundo elétron pelos íons -1 .

Esses resultados confirmam a previsão (Galvão & Caldas, 1988), comentada no capítulo I, que as cadeias isoladas (como na fase em solução) podem capturar dois elétrons. Um desses

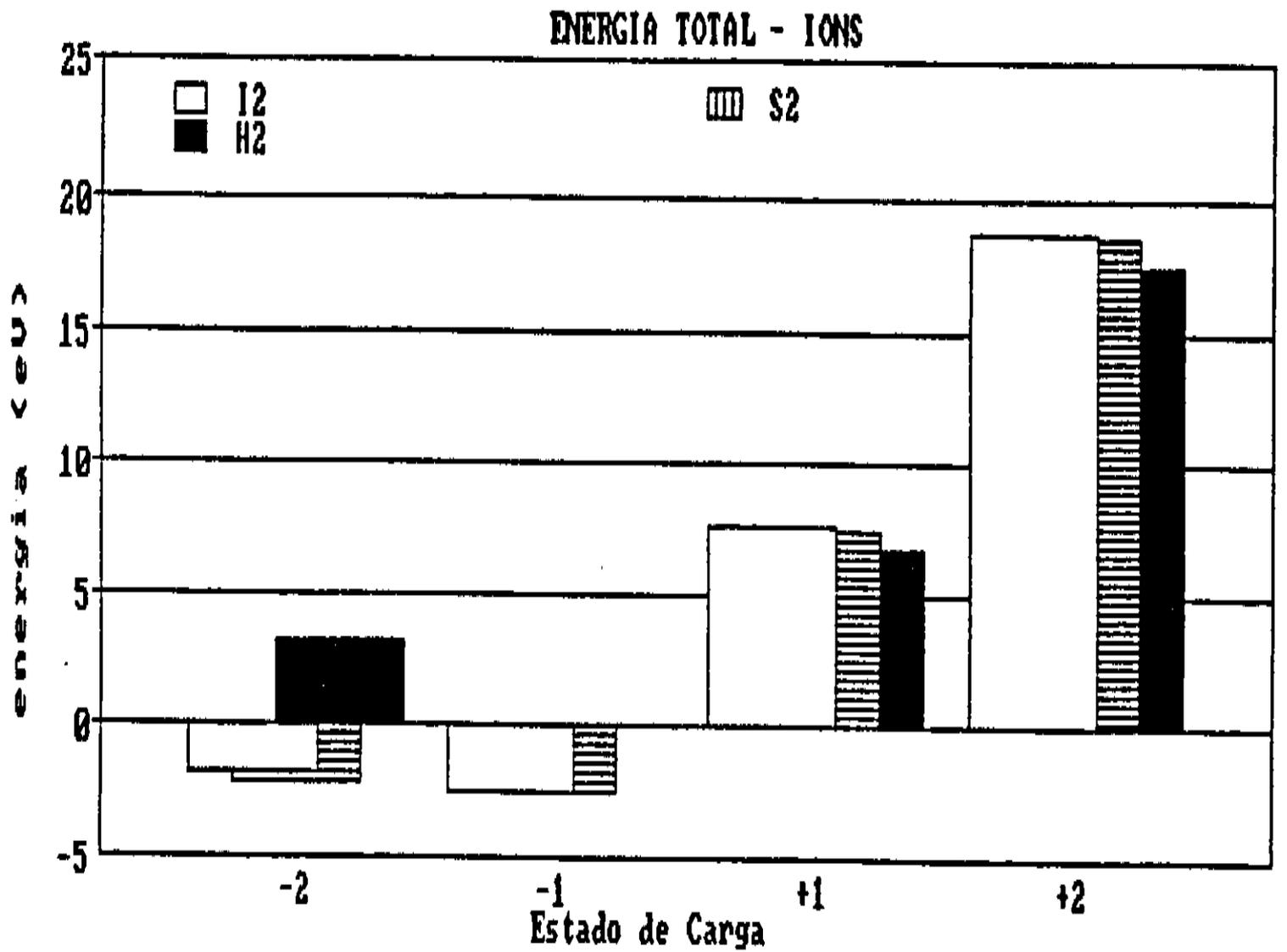
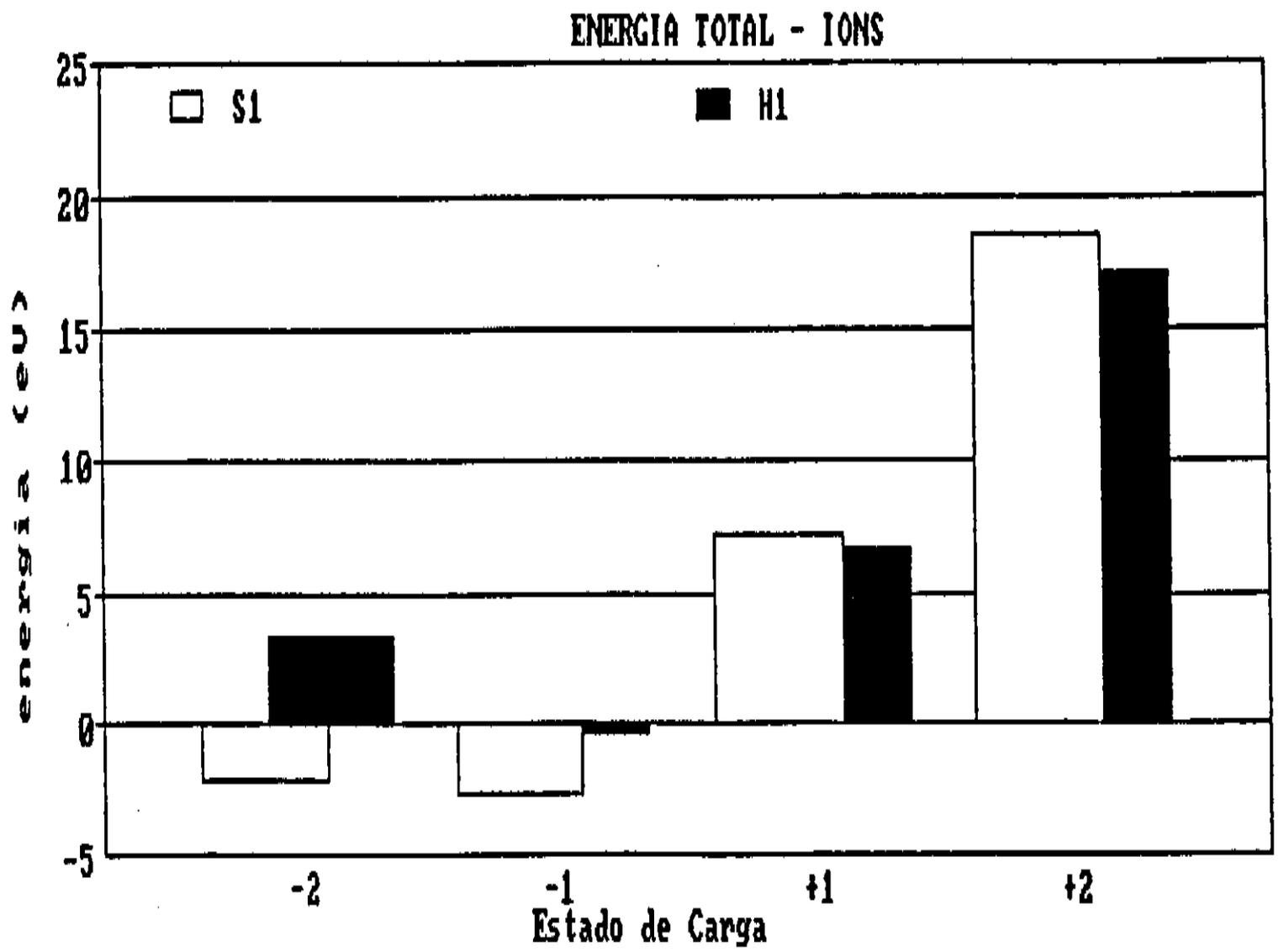
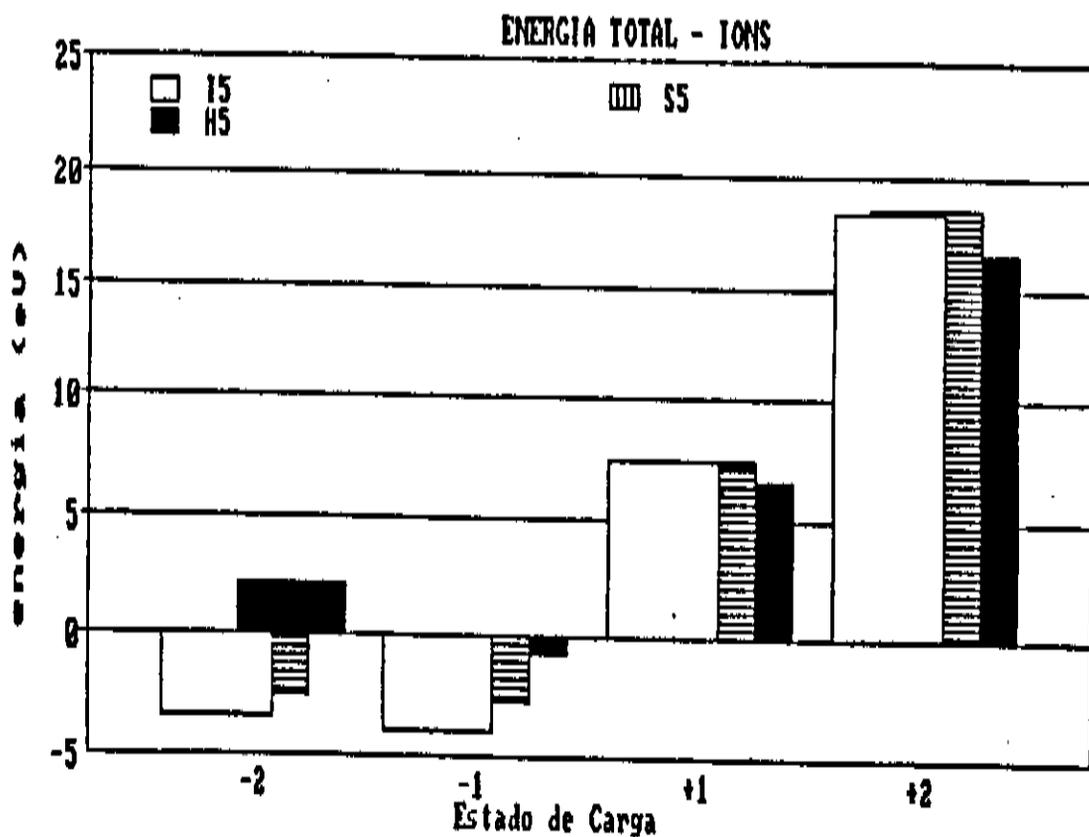
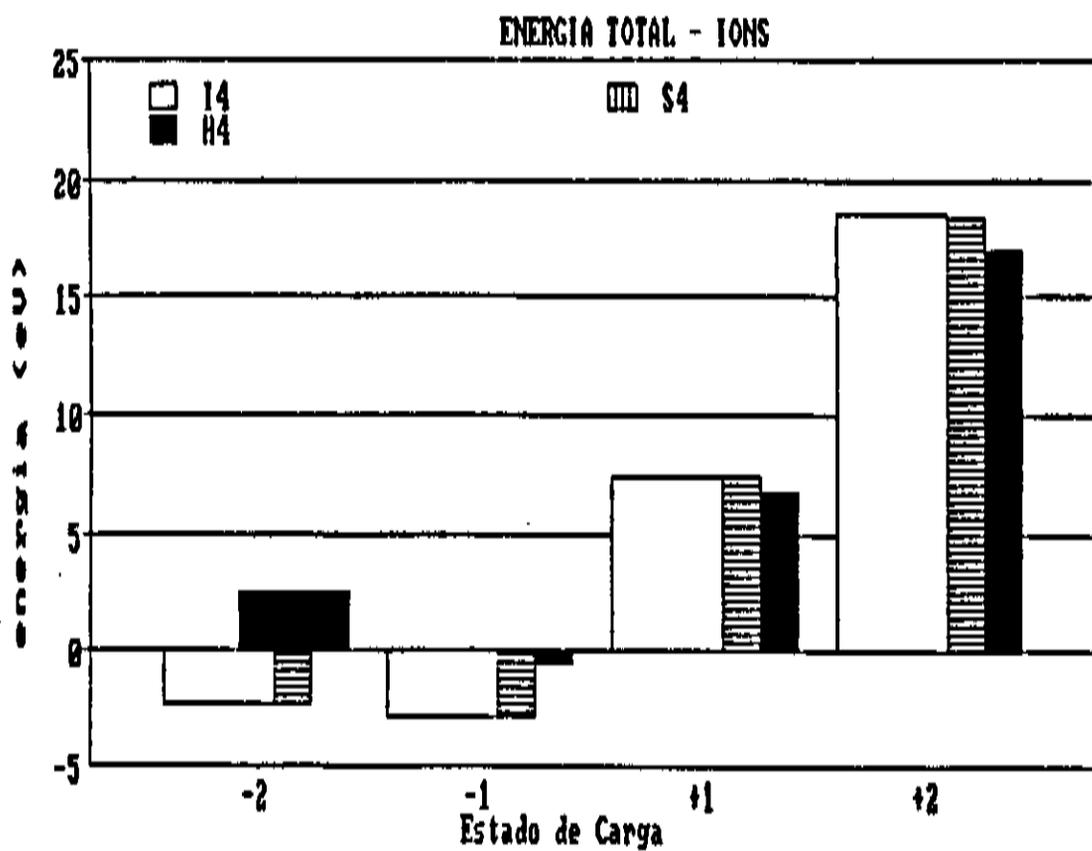
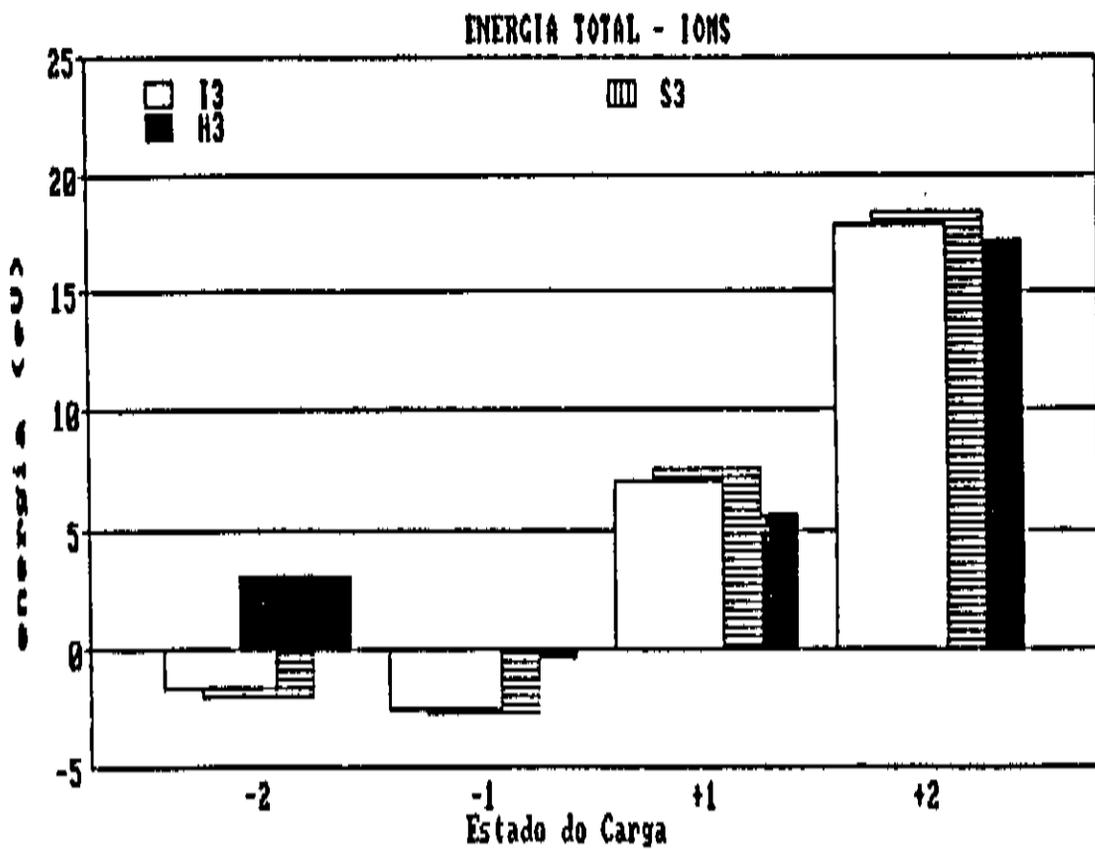


FIG. V.2 - Diferença em termos de Energia Total (em eV) entre as moléculas neutras e seus ions para os diversos dímeros. Estes estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H), e segundo o padrão estrutural (#1, #2, #3, #4 e #5) definido na fig. I.2. Valores negativos indicam ganho energético com o processo de formação do ion. Resultados obtidos com o INDO.

FIG. V.2 - Continuação.



TAB. V.II - Energias (em eV) para a estrutura eletrônica dos dímeros de 5,6,indolquinona (neutras e ions -1): a energia do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), a diferença entre eles (LUMO-HOMO), a energia total (TE) e a diferença (DIF), em termos de energia total, entre os ions e a molécula neutra, estão indicados na tabela conjuntamente com os valores para as duas primeiras excitações. Resultados obtidos com o INDO.

#1 - Neutra			
	I1	S1	H1
HOMO	-	-7.576	-6.919
LUMO	-	-2.421	-0.021
LUMO-HOMO	-	5.155	6.897
T.E.	-	-4296.517	-4414.836
Exc. 1	-	1.774	3.798
Exc. 2	-	2.052	3.874

#2 - Neutra			
	I2	S2	H2
HOMO	-7.838	-7.642	-7.088
LUMO	-2.220	-2.375	0.016
LUMO-HOMO	5.618	5.267	7.105
T.E.	-4332.857	-4333.294	-4450.742
Exc. 1	2.516	2.035	3.839
Exc. 2	2.559	2.259	4.078

#3 - Neutra			
	I3	S3	H3
HOMO	-7.360	-7.806	-7.110
LUMO	-2.229	-2.408	-0.154
LUMO-HOMO	5.130	5.398	6.956
T.E.	-4333.492	-4331.624	-4448.444
Exc. 1	2.122	1.959	3.726
Exc. 2	2.174	2.241	3.853

TAB. V.II - continuação

#4 - Neutra			
	I4	S4	H4
HOMO	-7.771	-7.773	-6.937
LUMO	-2.577	-2.523	-0.319
LUMO-HOMO	5.195	5.250	6.617
T.E.	-4335.104	-4333.604	-4451.538
Exc. 1	2.266	2.006	3.680
Exc. 2	2.531	2.282	3.741

#5 - Neutra			
	I5	S5	H5
HOMO	-7.692	-7.674	-6.864
LUMO	-3.430	-2.435	-0.383
LUMO-HOMO	4.262	5.239	6.481
T.E.	-4331.790	-4334.413	-4452.847
Exc. 1	1.039	2.177	3.507
Exc. 2	2.077	2.306	3.880

#1 - Ion = -1			
	I1	S1	H1
HOMO	-	-3.189	-0.841
LUMO	-	0.549	3.503
LUMO-HOMO	-	3.739	4.345
T.E.	-	-4299.202	-4415.174
Exc. 1	-	0.482	0.725
Exc. 2	-	1.104	1.243

TAB. V.II - continuação

#1 - Ion = -1			
	I1	S1	H1
HOMO	-	-3.189	-0.841
LUMO	-	0.549	3.503
LUMO-HOMO	-	3.739	4.345
T.E.	-	-4299.202	-4415.174
Exc. 1	-	0.482	0.725
Exc. 2	-	1.104	1.243
DIF.	-	-2.685	-0.338

#2 - Ion = -1			
	I2	S2	H2
HOMO	-2.748	-2.994	-1.963
LUMO	0.661	0.417	3.522
LUMO-HOMO	3.409	3.411	5.485
T.E.	-4335.365	-4335.768	-4450.687
Exc. 1	0.723	0.460	0.776
Exc. 2	1.552	1.086	1.047
DIF.	-2.508	-2.473	0.055

#3 - Ion = -1			
	I3	S3	H3
HOMO	-2.907	-2.948	-0.865
LUMO	1.005	0.801	3.633
LUMO-HOMO	3.912	3.749	4.498
T.E.	-4335.980	-4334.324	-4448.822
Exc. 1	0.508	0.591	1.019
Exc. 2	1.382	1.283	1.028
DIF.	-2.486	-2.700	-0.379

TAB. V.II - continuação

#4 - Ion = -1			
	I4	S4	H4
HOMO	-3.254	-3.210	-1.051
LUMO	0.746	0.586	3.576
LUMO-HOMO	4.000	3.796	4.627
T.E.	-4337.928	-4336.363	-4452.130
Exc. 1	0.978	0.654	1.058
Exc. 2	1.546	1.190	1.420
DIF.	-2.823	-2.759	-0.593

#5 - Ion = -1			
	I5	S5	H5
HOMO	-5.814	-3.119	-1.207
LUMO	0.227	0.285	3.485
LUMO-HOMO	6.041	3.404	4.693
T.E.	-4335.635	-4336.983	-4453.602
Exc. 1	0.844	0.576	1.227
Exc. 2	1.467	1.118	1.358
DIF.	-3.845	-2.569	-0.755

elétrons seria emitido termicamente explicando a diferença do comportamento magnético de amostras em fase sólida e em solução.

- O custo energético para se retirar 1 e 2 elétrons diminui, em média, de 1.0 a 2.0 eV respectivamente, em relação aos mesmos casos nos monômeros. Mas, apesar disto, este custo continua sendo suficientemente elevado para que estes compostos possam funcionar como doadores de elétrons.

O valor da diferença HOMO-LUMO (Hartree-Fock) abaixa, em média, de 1.0 eV em relação aos valores dos monômeros. Para os íons -1 este efeito é muito mais acentuado: o valor cai, em média, (com exceção da #4-indol) pela metade.

Como pode ser visto das tabelas V.II e V.III, o valor médio da primeira transição é de 2.0 a 2.5 eV para as formas indol e semi, e de 3.5 a 3.8 eV para as formas hidro (neutras). Para os íons -1 este valor cai bruscamente - passa em média para 0.7 a 1.0 eV, as formas hidro sendo as que sofrem as maiores reduções; para os íons -2 estes valores crescem ligeiramente, mas não ultrapassam 1.5 eV.

Também pode ser observado a partir da tabela V.III que as primeiras transições envolvem de modo dominante somente contribuições de orbitais π . Espera-se assim que para cadeias poliméricas longas a descrição do espectro para as primeiras transições seja exclusivamente função dos orbitais π (confirmando assim os argumentos que validam a utilização do

TAB. V.III - Simetria dos 5 últimos orbitais moleculares ocupados e dos 5 últimos vazios, bem como as energias e as contribuições dominantes para as duas primeiras excitações eletrônicas para o conjunto de dímeros. Estes estão indicados conforme a sua forma química: Indol (I), Semi (S) e Hidro (H), e com o padrão estrutural (#1, #2, #3, #4 e #5) definido na fig. I.2.

<u>S1</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>		<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>
	5π	4π	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*
<u>1^o Excit.</u>	...	-0.783		1π-2π*	>	+ 0.541		1π-1π*	>	...	<u>1.774 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	0.739		1π-1π*	>	+ 0.488		1π-2π*	>	...	<u>2.052 eV</u>

<u>H1</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>	<u>54</u>	<u>55</u>		<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>
	5π	4π	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*
<u>1^o Excit.</u>	...	-0.563		2π-1π*	>	- 0.505		1π-2π*	>	...	<u>3.798 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	0.635		1π-3π*	>	+ 0.486		3π-1π*	>	...	<u>3.874 eV</u>

<u>I2</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>		<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>
	2σ	3π	1σ	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*
<u>1^o Excit.</u>	...	-0.872		1σ-2π*	>	- 0.257		2σ-2π*	>	...	<u>2.516 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	-0.665		2σ-1π*	>	+ 0.566		2σ-2π*	>	...	<u>2.559 eV</u>

<u>S2</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>		<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>
	5π	4π	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*
<u>1^o Excit.</u>	...	-0.734		1π-1π*	>	+ 0.536		1π-2π*	>	...	<u>2.035 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	0.699		1π-2π*	>	+ 0.552		1π-1π*	>	...	<u>2.259 eV</u>

<u>H2</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>	<u>54</u>	<u>55</u>		<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>
	4π	1M	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*
<u>1^o Excit.</u>	...	-0.509		3π-1π*	>	- 0.484		2π-1π*	>	...	<u>3.839 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	-0.461		1π-4π*	>	- 0.391		3π-1π*	>	...	<u>4.078 eV</u>

TAB. V.III - continuação

<u>I3</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>		<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	
	3π	2σ	1σ	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*	
<u>1^o Excit.</u>	...	-0.814		1π-1π*	>	-	0.387		1π-2π*	>	...	<u>2.122 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	-0.694		1π-2π*	>	+	0.509		1π-1π*	>	...	<u>2.174 eV</u>
<u>S3</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>		<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	
	4π	3π	1σ	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*	
<u>1^o Excit.</u>	...	0.844		1π-1π*	>	+	0.271		2π-1π*	>	...	<u>1.959 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	-0.642		1π-2π*	>	-	0.603		2π-1π*	>	...	<u>2.241 eV</u>
<u>H3</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>	<u>54</u>	<u>55</u>		<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	
	4π	3π	1σ	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*	
<u>1^o Excit.</u>	...	-0.466		2π-1π*	>	+	0.434		1π-3π*	>	...	<u>3.726 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	0.591		2π-2π*	>	-	0.435		3π-1π*	>	...	<u>3.853 eV</u>
<u>I4</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>		<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	
	3π	2σ	1σ	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*	
<u>1^o Excit.</u>	...	0.880		1π-1π*	>	+	0.308		1π-2π*	>	...	<u>2.266 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	0.794		2π-1π*	>	-	0.440		1π-2π*	>	...	<u>2.531 eV</u>
<u>S4</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>		<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	
	1σ	4π	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*	
<u>1^o Excit.</u>	...	-0.816		1π-1π*	>	-	0.304		2π-2π*	>	...	<u>2.006 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	0.828		1σ-2π*	>	+	0.392		1σ-1π*	>	...	<u>2.282 eV</u>
<u>H4</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>	<u>54</u>	<u>55</u>		<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	
	5π	4π	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*	
<u>1^o Excit.</u>	...	-0.524		1π-1π*	>	-	0.521		2π-1π*	>	...	<u>3.680 eV</u>
<u>2^o Excit.</u>	...	0.742		1π-1π*	>	-	0.426		2π-1π*	>	...	<u>3.741 eV</u>

TAB. V.III - continuação

<u>I5</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>		<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>
	2σ	1σ	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*
<u>1^a Excit.</u> ...	0.820		1π-1π* >		- 0.385		2π-1π* >				<u>1.039 eV</u>
<u>2^a Excit.</u> ...	-0.632		2π1π-1π*2π* >		-0.440		2π1π-1π1π* >				<u>2.077 eV</u>
<hr/>											
<u>S5</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>		<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>
	1σ	4π	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*
<u>1^a Excit.</u> ...	-0.895		1π-1π* >		- 0.362		2π-2π* >				<u>2.177 eV</u>
<u>2^a Excit.</u> ...	0.869		1π-2π* >		+ 0.400		2π-1π* >				<u>2.306 eV</u>
<hr/>											
<u>H5</u>	<u>51</u>	<u>52</u>	<u>53</u>	<u>54</u>	<u>55</u>		<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>
	5π	4π	3π	2π	1π		1π*	2π*	3π*	4π*	5π*
<u>1^a Excit.</u> ...	0.906		1π-1π* >		+ 0.171		2π-1π* >				<u>3.507 eV</u>
<u>2^a Excit.</u> ...	-0.476		1π-2π* >		+ 0.449		2π-1π* >				<u>3.880 eV</u>

Hückel Simplificado, que utilizamos para o estudo das cadeias longas).

Os resultados que obtivemos para os dímeros, combinados com os dos monômeros, são uma confirmação teórica, utilizando-se técnicas sofisticadas como o MNDO e o INDO, da possibilidade das melaninas (consideradas formadas a partir de polímeros de indolquinona) poderem funcionar como semicondutores.

Tanto os aspectos de aceitadores de elétrons, como a faixa de resposta ótica (cujos valores obtidos estão coincidentemente próximos aos observados experimentalmente [Strzlecka, 1982]) e a simetria dos orbitais envolvidos nas primeiras transições, estão em acordo com os resultados obtidos com o HS, demonstrando assim que o modelo de um semicondutor orgânico para as melaninas é consistente.

CAPITULO VI - SUMARIO E CONCLUSOES

O termo "melanina" designa um conjunto de pigmentos biológicos, largamente disseminados na natureza, geralmente classificados em eumelaninas, feomelaninas e alomelaninas. No presente trabalho nos restringimos ao estudo das eumelaninas, através de modelos de polímeros lineares.

Supondo que moléculas como a 5,6,indolquinona sejam os monômeros majoritários (Swan, 1974), e a partir de dados de Raios X (Thathachari, 1976) que indicam a presença de cadeias planares, poderíamos esperar a formação de polímeros com um alto grau de conjugação (e conseqüentemente delocalização de spins). Contudo, objeções a modelos deste tipo foram levantadas a partir de dados experimentais de ressonância magnética (Blois, 1964) que mostram que as melaninas apresentam um sinal estável de EPR típico de radical livre, e a análise deste sinal indica que os spins desemparelhados estão localizados sobre uma, ou no máximo, umas poucas unidades monoméricas. Isto está, aparentemente, em clara contradição com um modelo de polímero conjugado que pressupõe a presença de spins itinerantes em estados estendidos.

No presente trabalho, entretanto, nós mostramos que é possível reconciliar os dados de EPR com um modelo de polímero conjugado, através do mecanismo de "estados de

ponta" (ver capítulo I). Utilizando a Teoria de Hückel Simplificada (elétrons π) mostramos que alguns polímeros ordenados de indolquinona (ou formas reduzidas) têm comportamento semicondutor. A finitude da cadeia produz um estado desocupado muito localizado na "ponta" do polímero, semelhante a um estado de defeito profundo no semicondutor, capaz de armadilhar elétrons desemparelhados.

Baseados neste processo de captura nós pudemos não só explicar o comportamento do paramagnetismo intrínseco das melaninas (Galvão & Caldas, 1988), em termos de captura eletrônica pelos "estados de ponta", como também obter indícios para uma possível função biológica associada a este mecanismo. Tem-se especulado (McGinness & Proctor, 1963) que as melaninas poderiam ter uma função de proteção celular através da captura de radicais livres (potencialmente citotóxicos). A captura (com retenção) eletrônica por "estados de ponta" poderia eficazmente desempenhar este papel. Um mecanismo deste tipo poderia explicar a presença de melanina em regiões não iluminadas do corpo, como no cérebro, por exemplo. Parece difícil, supondo que a natureza utiliza sistemas otimizados, postular um papel meramente passivo para as melaninas, uma vez que cada organismo elabora suas melaninas por vias biossintéticas bem localizadas, dotadas de estruturas e sistemas enzimáticos específicos (Kawamura, 1986). Coincidentemente, estudos de microscopia eletrônica

(Moses et al., 1966) de amostras da substância negra cerebral de pessoas portadoras do Mal de Parkinson mostram uma alta densidade eletrônica.

O estudo de defeitos isolados (capítulo II) mostrou que alguns tipos de defeitos estruturais poderiam representar uma alternativa aos "estados de ponta" como armadilha de elétrons. Vale a pena salientar que para os defeitos em que isto é possível estão presentes ligações do tipo 2-2, o que é uma confirmação da importância destas ligações para o comportamento eletrônico deste material.

O estudo da distribuição aleatória de defeitos (Capítulo III) mostrou que não só, para algumas estruturas, é possível conciliar os resultados obtidos com dados experimentais que sugerem um modelo de um semicondutor amorfo para as melaninas (Crippa et al., 1978), como também que o mecanismo de proteção celular poderia ser eficientemente ampliado pela presença de desordem, desde que esta não ultrapasse certos limites. É uma característica inusitada, pelo menos até onde nós conhecemos, que a natureza utilize um processo de desordem (semicondutor amorfo) para manter a ordem biológica funcional.

Com os resultados obtidos com o método de Hückel Simplificado (Capítulos I a III) nós demonstramos, sem sombra de dúvidas, que o modelo de um semicondutor linear com localização de spin é possível a partir do modelo de um

polímero com delocalização de elétrons π .

Os resultados obtidos com a utilização de métodos mais sofisticados (MNDO e INDO) para os monômeros e dímeros (capítulos IV e V) confirmam a importância das ligações 2-2 e 2-4, já que os dímeros que utilizam estas ligações são os que têm menor custo energético de formação e confirmam também a forte tendência destas moléculas a atuarem como aceitadoras de elétrons. No entanto a eficiência deste processo é muito maior para as formas indol e semi do que para a hidro.

Isto levanta a discussão sobre a diferença a nível de comportamento eletrônico entre as formas indol, semi e hidro.

Como vimos no capítulo I, os polímeros na forma hidro são os que tem os maiores *gaps* e os que apresentam as distribuições mais homogêneas para o HOMO e LUMO (portanto, menor tendência a estados de ponta). Os resultados com o INDO, para os monômeros e dímeros, também confirmam que esta forma química é a que tem os maiores valores para as primeiras transições eletrônicas e os menores ganhos, em energia total, com a captura eletrônica.

Com base nestes resultados e do que é esperado para as melaninas em termos de sinal de EPR e de captura eletrônica, nós podemos, com certeza, descartar que os polímeros na forma hidro sejam a forma química dominante no ambiente biológico, um resultado em contraste com o que tem sido sugerido por vários autores (Swan, 1974, Ito, 1986, Corradini & Prota,

Acreditamos assim que os polímeros de melanina se encontram predominantemente na forma indol ou semi. Os resultados obtidos com o INDO (capítulo V) para as primeiras excitações dos monômeros e dímeros (indol e semi), neutros e em estado de carga -1 , estão coincidentemente próximos do limiar experimental observado para amostras sintéticas e naturais (Strzelecka, 1982).

A existência de um *gap* ótico bem definido, tanto em amostras sintéticas como nas naturais, e os resultados obtidos com a desordem aleatória (capítulo III) nos permitem concluir que um modelo como o proposto por Nicolaus (Nicolaus, 1968), com desordem em alto grau, não é viável, pois levaria ao fechamento do *gap*, o que não é observado experimentalmente.

Dados experimentais de Raios X (Thathachari, 1976) mostram a existência de porções planares para os polímeros, em amostras sintéticas e naturais. Dos resultados obtidos para os cálculos de dimerização e dos problemas estéricos apresentados, nós podemos concluir que a estrutura #3 não deve existir em proporções apreciáveis nos compostos de melanina. Este é outro resultado surpreendente, pois a estrutura tipo #3 (ligações 4-7) sempre esteve entre as estruturas consideradas mais prováveis (Nicolaus, 1968, Swan, 1974).

Os resultados dos cálculos do custo de dimerização também mostraram que os dímeros de menor custo de formação são as estruturas #5 (ligação 2-2) e #4 (ligação 2-4). No entanto, como já enfatizamos (capítulos I e V) a estrutura #5, embora possa ser efetiva como uma "semente" de polimerização, pela própria forma não permite sequência de polimerização. A estrutura #4, no entanto, tem um custo de formação baixo e permite sequência de polimerização, mas a análise da estrutura eletrônica (capítulo I) mostra que ela apresenta as bandas com pouca dispersão (estados confinados, tipo molecular) e a própria estrutura espacial apresenta dificuldades para a introdução de defeitos (estruturais ou químicos). Assim, do que se espera para as funções das melaninas, esta estrutura também não deve existir em proporções consideráveis. Por eliminação, resta-nos as estruturas #1 e #2, como formas dominantes.

Com base nos resultados que obtivemos neste trabalho, nós gostaríamos de propor um novo modelo estrutural para as melaninas, fundamentado em polímeros de 5,6,indolquinona, razoavelmente ordenados, com delocalização de elétrons π e localização de spins nos defeitos. A estrutura espacial poderia ser algo como a representada na figura VI.1, com uma pequena incorporação de moléculas residuais dos processos intermediários da sequência de Raper-Mason.

Acreditamos que uma estrutura como a que estamos

propondo é capaz de explicar a quase totalidade dos dados experimentais disponíveis, bem como responder por uma possível função biológica para as melaninas:

- É um polímero linear com características de semicondutor amorfo (McGinness & Proctor, 1973, Proctor et al., 1974, Crippa et al., 1978, Strzelecka, 1982).

- A presença de fragmentos com ligações 2-2 e 2-4 (Corradini et al., 1986, Corradini & Prota, 1987) serviriam como "sementes" de polimerização.

- Da estrutura espacial proposta, embora não necessariamente exista ordem de longo alcance, a estrutura apresenta porções planares (Thathachari & Blois, 1969, Thathachari, 1976).

- Dos nossos estudos, é esperada uma resposta ótica dentro da faixa observada experimentalmente (Crippa et al., 1978, Strzelecka, 1982), justificando o papel da melanina como absorvedora de radiação na faixa do ultravioleta.

- O sinal estável de EPR e o comportamento do paramagnetismo em função da temperatura (Blois et al., 1964, Chio et al., 1980) pode ser explicado pelos "estados de ponta" ou pela presença de defeitos estruturais com ligações 2-2.

Desta forma, esta estrutura poderia eficazmente funcionar como capturadora de elétrons, desempenhando assim um papel de proteção celular contra radicais livres

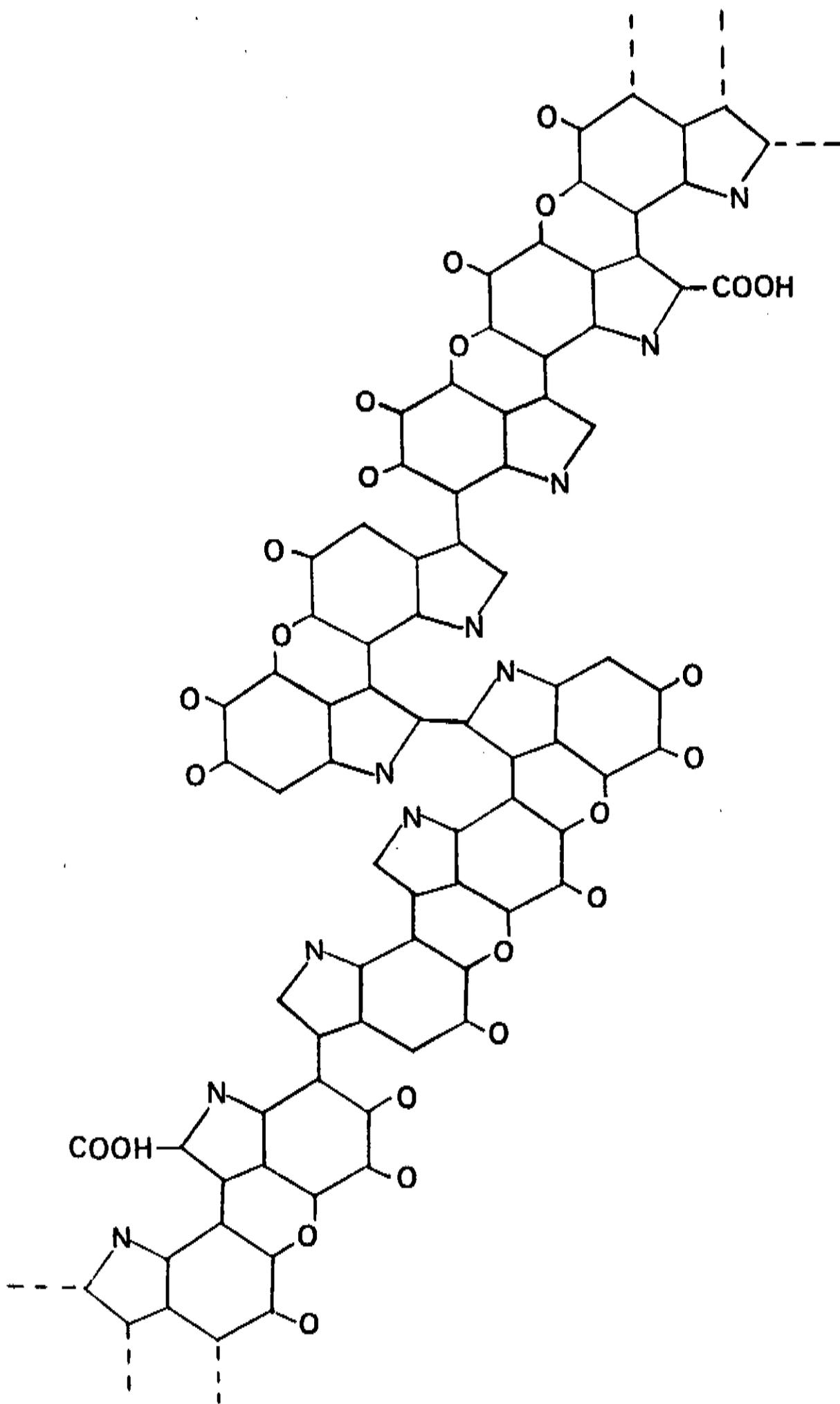


FIG. VI.I - Modelo hipotético para um fragmento de eumelanina.

(McGinness & Proctor, 1973, Proctor et al., 1974, Strzlecka, 1982) produzidos como efeito secundário da radiação ou por processos metabólicos ou patológicos. Além disso, a própria estrutura amorfa poderia funcionar também como neutralizadora e dissipadora de calor, através do mecanismo fóton-fônon, criando assim um mecanismo auxiliar de proteção celular (Proctor et al., 1974).

A metodologia de física do Estado Sólido que utilizamos na investigação das propriedades eletrônicas das melaninas se mostrou, cremos nós, uma ferramenta altamente eficaz permitindo não só explicar dados experimentais disponíveis de ressonância magnética, raios X e absorção ótica, etc, como também contruir um modelo para a função biológica das mesmas. Acreditamos que o mesmo procedimento pode ser utilizado com sucesso na investigação de outros problemas biológicos similares.

APENDICE I - O METODO NFC

O NFC (Negative Factor Counting) é um método de simulação numérica que foi inicialmente proposto por Dean (Dean, 1960) para o estudo de propriedades vibracionais de sólidos desordenados, mas que pode facilmente ser adaptado para o tratamento de propriedades eletrônicas.

Considere-se, por exemplo, uma cadeia linear com N unidades, cada uma com apenas um orbital por sítio. Se nós nos limitarmos ao tight-binding simplificado (ou aproximação de Hückel usual), a equação secular para o sistema (sem condições periódicas), nos leva a resolver o determinante:

$$H(\lambda) = \begin{vmatrix} \alpha_1 - \lambda & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta_2 & \alpha_2 - \lambda & \beta_3 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta_3 & \alpha_3 - \lambda & \beta_4 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \beta_N & \alpha_N - \lambda & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

onde, em princípio, $\alpha_i \neq \alpha_j$ e $\beta_i \neq \beta_j$.

Se nós conhecemos todas as raízes de (1), podemos escrever:

$$|H(\lambda)| = \prod_{i=1}^N (\alpha_i - \lambda) \quad (2)$$

A obtenção das raízes pelo procedimento de diagonalização direta vai se tornando um problema complicado à medida que cresce o número de átomos na cadeia, no entanto existe um processo alternativo para a obtenção das raízes através da aplicação sucessiva de eliminação gaussiana na diagonal inferior de (1) [Ladik et al., 1986].

A aplicação do processo de eliminação gaussiana nos permite escrever:

$$| H(\lambda) | = \prod_{i=1}^N \varepsilon_i(\lambda) \quad (3)$$

onde os fatores $\varepsilon_i(\lambda)$ são obtidos através das fórmulas de recorrência:

$$\varepsilon_i(\lambda) = \alpha_i - \lambda - (\beta_{i-1}^2 / \varepsilon_{i-1}(\lambda)) \quad i=2,3,\dots,N \quad (4a)$$

$$\varepsilon_1 = \alpha_1 - \lambda \quad (4b)$$

Como as expressões (2) e (3) são iguais, para qualquer valor de λ , o número de autovalores λ_i menores que λ (número de fatores negativos) em (2) tem que ser igual ao número de fatores em (3) [Ladik et al., 1986].

O espectro de autovalores do sistema pode ser obtido então simplesmente "contando-se" o número de fatores negativos $\varepsilon_i(\lambda)$: atribuindo-se diferentes valores a λ , de

forma a varrer todo o espectro desejado e, tomando-se a diferença do número de $\varepsilon_i(\lambda)$ negativos pertencentes a valores consecutivos de λ (dentro do incremento escolhido), obtemos a densidade total de estados dentro da precisão numérica que se desejar.

Esta técnica foi depois expandida por Ladik e colaboradores (Ladik et al., 1986) para o caso geral (estrutura eletrônica) de um número arbitrário de orbitais por sítio, dentro de uma aproximação semelhante à de primeiros vizinhos. Neste caso o determinante secular ao invés de ser tridiagonal, passa a ser tridiagonal por blocos:

$$| M(\lambda) | = | F - \lambda S | =$$

$$= \begin{vmatrix} A_1 - \lambda S_1 & B_{1,2} - \lambda Q_{1,2} & 0 & \dots & 0 \\ B_{1,2}^t - \lambda Q_{1,2}^t & A_2 - \lambda S_2 & B_{2,3} - \lambda Q_{2,3} & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots & & \\ & & & & A_N - \lambda S_N \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

onde A_i e $B_{i,i+1}$ são os blocos diagonal e não diagonal da matriz de Fock, e S_i e $Q_{i,i+1}$ os blocos correspondentes da matriz de superposição.

Similarmente ao caso de um único orbital por sítio, podemos escrever (5) na forma:

$$| M(\lambda) | = \det S \det (\bar{F} - \lambda I) = \left(\prod s_i \right) \prod (\lambda_i - \lambda) \quad (6)$$

onde
$$F = S^{1/2} F S^{-1/2} \quad (7)$$

os s_i são os autovalores de S e os λ_i as raízes do problema generalizado:

$$F c_j = \lambda_i c_j \quad (8)$$

A aplicação do procedimento de eliminação gaussiana para os blocos diagonais nos permite escrever:

$$M(\lambda) = \prod_{i=1}^N \left(\prod \mu_{ik}(\lambda) \right) \quad (9)$$

onde μ_{ik} é o k -ésimo autovalor da matriz $U_i(\lambda)$:

$$U_i(\lambda) = A_i - \lambda S_i - (B_{i,i+1}^t - \lambda Q_{i,i+1}^t) U_{i-1}^{-1} (B_{i,i+1} - \lambda Q_{i,i+1}) \quad (10a)$$

$$U_1(\lambda) = A_1 - \lambda S_1 \quad (10b)$$

de forma completamente similar à expressão (4).

As matrizes $U_i(\lambda)$ podem ser facilmente diagonalizadas para um dado valor de λ , e o mesmo procedimento de varredura para o caso do NFC simplificado pode ser aplicado para a obtenção da curva (histograma) da densidade total de estados.

APENDICE II - O METODO MNDO

O método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) [Dewar & Thiel, 1977] é um método semi-empírico, sofisticado, autoconsistente e adequado ao estudo de geometrias moleculares e caminhos de reação.

Os orbitais moleculares ψ_i são representados por uma combinação linear de orbitais atômicos (ϕ_ν):

$$\psi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (1)$$

onde os coeficientes $C_{\nu i}$ são determinados a partir das equações de Roothan-Hall que, na aproximação NDDO (*Neglect of Differential Diatomic Overlap*) [Pople et al., 1965], toma a forma:

$$\sum_{\nu} (F_{\nu i} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad (2)$$

onde E_i é o autovalor associado ao orbital molecular ψ_i e $\delta_{\mu\nu}$ é o delta de Kronecker. Utilizando-se a notação ϕ_μ e ϕ_ν para os orbitais atômicos centrados nos átomos A e ϕ_λ e ϕ_σ para os centrados nos átomos B ($A \neq B$), os elementos da matriz de Fock no MNDO são dados por:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} [(\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2} (\mu\nu, \mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu, \lambda\sigma) \quad (3)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3 (\mu\nu, \mu\nu) - (\mu\mu, \nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (4)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} P_{\nu\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (5)$$

onde:

- $P_{\mu\nu}$ é a matriz dos índices de ligação (*bond order*)
- $U_{\mu\mu}$ são as energias monoelétrônicas de um centro
- $(\mu\mu, \nu\nu)$ e $(\mu\nu, \mu\nu)$ são as integrais de Coulomb e de troca (*exchange*), respectivamente
- $\beta_{\mu\lambda}$ são as integrais de ressonância de dois centros
- $V_{\mu\nu,B}$ representa o termo de atração eletrostática
- $(\mu\nu, \lambda\sigma)$ é a integral de repulsão de dois centros.

A energia total E_{tot}^{mol} é escrita como a soma da energia eletrônica e as repulsões E_{AB}^{car} entre os "caroços" dos átomos A e B:

$$E_{tot}^{mol} = E_{ele} + \sum_{A < B} \sum E_{AB}^{car} \quad (6)$$

Os nossos cálculos foram realizados utilizando-se o MOPAC (*Molecular Package - Quantum Chemistry Exchange Program N.º 464*). O MOPAC é um "pacote" de programas para o estudo de reações químicas, onde os Hamiltonianos MNDO e MINDO/3 (Dewar & Thiel, 1977) estão implementados de forma integrada.

O método INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) [Pople et al., 1965] é um método semi-empírico, sofisticado, auto-consistente e adequado ao estudo de geometrias e caminhos de reação.

Similarmente ao MNDO os orbitais moleculares ψ_i são representados por uma combinação linear de orbitais atômicos (ϕ_ν):

$$\psi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (1)$$

Os coeficientes $C_{\nu i}$ são determinados a partir das equações de Roothan-Hall, que na aproximação NDDO (*Neglect of Differential Diatomic Overlap*) [Pople et al., 1965], tem a forma:

$$\sum_{\nu} (F_{\nu i} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad (2)$$

onde E_i é o autovalor associado ao orbital molecular ψ_i e $\delta_{\mu\nu}$ é o delta de Kronecker. Utilizando-se a notação ϕ_μ e ϕ_ν para os orbitais atômicos centrados no átomo A e ϕ_λ e ϕ_σ para os centrados no átomo B ($A \neq B$), os elementos da matriz de Fock no INDO são dados por:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\sigma}^A P_{\sigma\sigma} [(\mu\sigma|\mu\sigma)] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}, \quad \mu \in A \quad (3)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{3}{2} P_{\mu\nu} (\mu\nu|\mu\nu) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu), \quad \mu, \nu \in A \quad (4)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (\beta_A + \beta_B) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \in A, \nu \in B \quad (5)$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{\alpha}^{mo} C_{\mu\alpha} C_{\nu\alpha} \quad (6)$$

$$P_{AA} = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} \quad (7)$$

$$\gamma_{AB} = (\bar{\mu} \bar{\mu} | \bar{\nu} \bar{\nu}) , \quad \mu \in A, \nu \in B \quad (8)$$

onde:

- $P_{\mu\nu}$ é a matriz dos índices de ligação (*bond order*)
- $U_{\mu\mu}$ são as energias monoelétrônicas de um centro
- $(\mu\mu, \nu\nu)$ e $(\mu\nu, \mu\nu)$ são as integrais de Coulomb e de troca (*exchange*), respectivamente
- β são os parâmetros das integrais de ressonância
- $\bar{\mu}$ é o orbital atômico μ , considerado como se tivesse simetria *s*
- $S_{\mu\nu}$ é a integral de superposição entre μ e ν .

Os nossos cálculos foram realizados utilizando-se a versão INDO/S-CI de Ridley e Zerner (Ridley & Zerner, 1973, 1976).

REFERENCIAS

- BARAFF, J.A. & SCHLÜTER, M., *Phys.Rev.Lett.* 41, 892 (1978)
- BLOIS, M.S.; ZAHLAN, A.B. & MALING, J.E., *Bioph.J.* 4, 471 (1964)
- BLOIS, M.S., "Biological Free Radicals and the Melanins", in Wyard, S.J., ed. *Solid State Biophysics*, pg.243
New York, McGraw-Hill, 1969
- BU'LOCK, J.D. & HARLEY-MASON, J., *J.Chem.Soc.(London)* 703 (1951)
- CHIO, S.S.; HYDE, J.S. & SEALY, R.C., *Arch.Biochem.Biophys.* 199, 133 (1980)
- CHEDEKEL, M.R., *Photochem.Photobiol.* 35, 881 (1982)
- CORRADINI, M.G.; NAPOLITANO, A. & PROTA, G., *Tetrahedron* 42, 2083 (1986)
- CORRADINI, M.G. & PROTA, G., *Gazz.Chim.Ital.* 117, 627 (1987)
- CRIPPA, P.R., CRISTOFOLETTI, V. & ROMEO, N., *Bioch.Bioph.Acta* 538, 164 (1978)
- CROMATIE, R.I.T. & HARLEY-MASON, J., *Biochem.J.* 66, 713 (1957)
- CULP, C.H.; ECKELS, D.E. & SIDLES, P.H., *J.Appl.Phys.* 46, 3658 (1975)
- DEAN, P., *Proc.Roy.Soc.(London)* A254, 507 (1960)
- DEAN, P., *Rev.Mod.Phys.* 44, 122 (1972)
- DEL RE, G. & LADIK, J., *Chem.Phys.* 49, 321 (1980)

- DEWAR, M.J.S. & THIEL, W., *J.Amer.Chem.Soc.* 99, 4899 (1977)
- DOS SANTOS, D.A.; GALVÃO, D.S.; LAKS, B.; DEZOTTI, M.W.C. & DE PAOLI, M.A., *submet. Synth.Met.*
- FRANCISZ, W.; SARNA, T. & HYDE, J.S., *Arch.Biochem.Biophys.* 202, 289 (1980)
- GALVÃO, D.S., *Tese de Mestrado, IFGW, UNICAMP* (1985)
- GALVÃO, D.S. & CALDAS, M.J., *J.Chem.Phys.* 88, 4088 (1988)
- GALVÃO, D.S.; DOS SANTOS, D.A.; LAKS, B.; DE MELO, C.P. & CALDAS, M.J., *Phys.Rev.Lett.* 63, 786 (1989)
- GALVÃO, D.S. & CALDAS, M.J., *aceito J.Chem.Phys.*
- ITO, S., *Biochim.Biophys.Acta* 883, 155 (1986)
- KAWAMURA, M.R.D., *Tese de Doutorado, IF-USP* (1986)
- KING, J.A.G.; PERCIVAL, A.; ROBSON, N.C. & SWAN, G.A., *J.Chem.Soc.(London)* (C) 1418 (1970)
- KIRBY, G.W. & OGUNKOYA, L., *Chem.Commun.* 546 (1965)
- KIRKPATRICK, S.; VELICKY, B. & EHRENREICH, H., *Phys.Rev.* B1 3250 (1971)
- LADIK, J.; SEEL, N.; OTTO, P. & BAKHSI, *Chem.Phys.* 108, 203 (1986)
- LONGUET-HIGGINS, H.C., *Arch.Biochem.Biophys.* 86, 231 (1960)
- MASON, H.S., *Advances in the Biology of Skin*, Vol.VIII, p.293
Oxford, Pergamon Press, 1967
- McDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F. & EPSTEIN, A.J., *Synth.Met.* 18, 285 (1987)
- MCGINESS, J.E., *Science*, 177, 896 (1973)
- MCGINESS, J.E. & PROCTOR, P., *J.Theor.Biol.* 39, 677 (1973)

- MOSES, H.L., *Anat.Rec.* 155, 167 (1966)
- NICOLAUS, R.A., Melanins, Herman, Paus (1968)
- POPLE, J.A.; SANTRY, D.P. & SEGAL, G.A., *J.Chem.Phys.* 43,
5129 (1965)
- PROCTOR, P.; MCGINNESS, J. & CORRY, P., *J.Theor.Biol.* 48, 19
(1974)
- PULLMAN, A. & PULLMAN, B., *Biochim.Biophys.Acta* 54, 385
(1961)
- PULLMAN, B., *Biochim.Biophys.Acta* 66, 164 (1963)
- RAPER, H.S., *Physiol.Rev.* 8, 245 (1928)
- RIDLEY, J. & ZERNER, M., *Theor.Chim.Acta (Berl.)* 32, 111
(1973)
- RIDLEY, J. & ZERNER, M., *Theor.Chim.Acta (Berl.)* 42, 223
(1976)
- SEEL, M., *Chem.Phys.* 43, 103 (1973)
- SEEL, M. & LADIK, J., *Chem.Phys.* 49, 321 (1980)
- STRZELECKA, T., *Physiol.Chem.Phys.* 14, 223 (1982)
- SWAN, G.A., & WAGGOTT, A., *J. Chem. Soc. (London) (C)*, 285
(1970)
- SWAN, G.A., *Fort. Chem.Org. Nat.*, 31, 521 (1974)
- THATHACHARI, Y.T. & BLOIS, M.S., *Biophys.J.* 9, 77 (1969)
- THATHACHARI, Y.T., *Pigment Cell* 3, 64 (1976)