

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

**Um Estudo Teórico das Propriedades
Estruturais e Óticas de Derivados de
Eumelanina**

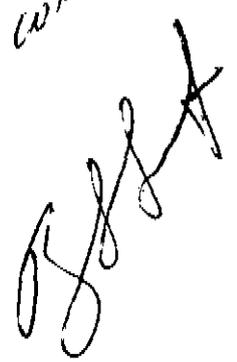
Luz Elena Bolívar Marínez

Orientador: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

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

Campinas, 1997

*Este trabalho corresponde
à redação final da tese de
doutorado defendida pela
aluna Luz E. Bolívar-Marínez
e aprovada pela comissão
juladora em 7/1/98*



UNIDADE J.F.S. 20/11/85

N.º CHAMADA :

V. Ex

TOMBO BU 32876

PROC. 395198

C D

PREÇO R\$ 88,00

DATA 28/10/98

N.º CPDC 400105167-2

11



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO
LUZ ELENA BOLIVAR MARINEZ

DATA: 15.08.97

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. DOUGLAS SOARES GALVÃO (Orientador)

- Prof. Dr. PEDRO GERALDO PASCUTTI

- Prof. Dr. ROGÉRIO CUSTÓDIO

- Prof. Dr. MÁRIO ANTONIO BICA DA MORAES

- Prof. Dr. BERNARDO LAKS

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW- UNICAMP**

Bolívar Marínez, Luz Elena

B638e

**Um estudo teórico das propriedades estruturais e óticas de derivados de eumelanina / Luz Elena Bolívar Marínez.-
Campinas, SP: [s.n.], 1997.**

**Orientador: Douglas Soares Galvão
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

**1. Métodos semi-empíricos. I. Galvão, Douglas Soares.
II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.**

Aos meus pais e a Servio

Agradecimentos

Ao Professor Douglas Soares Galvão, pela maravilhosa orientação, pela excepcional dedicação, grande ajuda, amizade, paciência, e por me ensinar a gostar e acreditar de novo na Física.

Aos meus pais pelo apoio e carinho com que sempre me tem tratado.

Ao Servio, meu companheiro inseparável, que sempre tem sido um apoio e um incentivo em todos estes anos.

Ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP, pelas condições de trabalho oferecidas, e em particular ao pessoal da Secretaria do Departamento de Física Aplicada, da Biblioteca, do Centro de Computação e da Secretaria de Pós-Graduação do IFGW, pelo apoio e colaboração.

À professora Maria Cristina, pelo auxílio e pelas interessantes discussões.

Aos colegas Alexandre Camilo Jr., Paulo M. Barone, Mônica Pickholz, Jordan Delnero, Márcio Cyrillo e Abdala M. Saleh pela colaboração e auxílio.

Aos professores Marília Junqueira Caldas e Bernardo Laks, pela colaboração e discussões.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Prefácio	v
1. Estrutura Eletrônica de Monômeros de Eumelanina	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Metodologia.....	13
1.3. Geometria e espectroscopia de Monômeros de Eumelanina.....	16
1.4. Resumo e Conclusões.....	33
2. Estrutura Eletrônica de Dímeros de Eumelanina	35
2.1. Introdução.....	35
2.2. Geometria e espectroscopia dos Dímeros	40
2.3. Sumário e Conclusões.....	59
3. Propriedades Óticas e Estruturais de Filmes Amorfos de carbono Hidrogenado produzido por PECVD	62
3.1. Introdução.....	62
3.2. Metodologia.....	65
3.3. Resultados e Discussão.....	66
3.3.1. Filmes Fluorados.....	66
3.3.2. Filmes Oxigenados.....	76
3.4. Conclusões.....	83

4. Estrutura Eletrônica de Moléculas <i>Push-Pull</i> Baseadas em	
 Oligômeros de Tiofeno.....	84
4.1. Introdução.....	84
4.2. Metodologia.....	92
4.3. Resultados e Discussão.....	94
4.3.1. Estudo das Geometrias.....	94
4.3.2. Estudo Espectroscópico.....	104
4.4. Conclusões.....	113
 Apêndice.....	116
 Referências.....	124

RESUMO

Melaninas são uma classe de pigmentos biológicos largamente presentes na natureza dos fungos ao homem. Elas são classificadas em três grandes subclasses: eumelaninas, feomelaninas e alomelaninas. Neste trabalho nós investigamos compostos de eumelanina, o tipo de pigmento mais presente no reino animal em tecidos pigmentados como o cabelo, pele, etc.

Acredita-se que a função básica destes pigmentos é a fotoproteção contra a devastação bioquímica produzida pela exposição à radiação solar. Mas a presença das melaninas em regiões não iluminadas do corpo tem levado à especulação que podem ter outra função biológica além da fotoproteção.

Nós investigamos a estrutura eletrônica de compostos de eumelanina através da utilização de sofisticados métodos semi-empíricos (Parametric Method 3 (PM3) e Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap-Spectroscopical version-Configuration Interaction (ZINDO/S-CI)). Nossos resultados mostram que esses compostos são aceitadores de elétrons e tendem a formar estruturas amorfas. Nós propomos um modelo para um possível mecanismo de proteção celular baseado nestas características. Nossos resultados para simulação dos espectros de

absorção ótica mostram que os modelos estruturais propostos são compatíveis com o modelo de semicondutor orgânico previamente proposto na literatura.

Nós adaptamos essa metodologia para o estudo de dois outros problemas envolvendo polímeros condutores (oligotiofenos puros e substituídos) e polímeros orgânicos depositados por polimerização a plasma (deposição de filmes fluorados e oxigenados).

Os resultados obtidos para polímeros condutores permitem explicar o comportamento anômalo na absorção que apresentam os oligômeros de tiofeno substituídos em termos dos processos eletrônicos envolvidos e não da desordem conformacional como tinha sido reportado previamente na literatura. No caso dos polímeros fluorados e oxigenados, o comportamento ótico foi explicado em termos do movimento relativo dos estados eletrônicos ativos envolvidos na primeira transição eletrônica. Estes resultados mostram que a metodologia que utilizamos pode ser uma ferramenta eficaz para a modelagem qualitativa de diversos compostos.

Abstract

Melanins are a class of biological pigments widely spread over in nature from fungi to man. They are roughly classified in three great subclass: eumelanins, pheomelanins and allomelanins. In this work we restrict ourselves to investigate the subclass of eumelanins, the pigment present in most pigmented animal tissues.

It is believed that the main biological function associated to melanins is photoprotection against the biochemical devastation induced by exposure to ultraviolet radiation. However the presence of melanins in nonilluminated areas in organism, such as in the substantia nigra in the brain and a preferential destruction of melanized cells in patients with Parkinson's disease led to speculations of other biological functions besides simple photoprotection.

In this work we have carried out theoretical studies at semi-empirical level (Parametric Method 3 - PM3 and Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap - ZINDO including Configuration Interaction) on the electronic structure of molecules believed to be structurally related to eumelanins. Our results show that these structure are electron acceptors and probably form amorphous structures. We propose a mechanism for cellular protection against free radicals, potentially cytotoxic, based on this physical property. Our results for the

simulation of optical absorption spectra also indicate data compatible with the semiconductor model earlier proposed for these organic pigments.

We have modified this methodology to analyze two other problems involving conducting polymers and acetylene-like polymer deposited by plasma polymerization. The results for oligothiophenes can explain the anomalous behavior of the fluorescence in terms of the character of the electronic states involved in the optical processes and not in terms of conformational disorder as previously suggested in the literature.

Similarly it is also possible to explain the optical data, at least at qualitatively level, of the thin films plasma polymerized in terms of the relative movement of active molecular electronic levels involved in the optical transitions. We believe this kind of methodology can be a very efficient tool to the analysis of the electronic behavior of many classes of organic materials.

Prefácio

Neste trabalho de tese nós investigamos a estrutura eletrônica de três classes diferentes de compostos orgânicos com o uso de métodos semi-empíricos sofisticados, sendo esta metodologia o ponto comum na investigação desses compostos.

Nós investigamos as melaninas (pigmento biológico), modelamos dados de absorção ótica de polímeros formados por polimerização a plasma e investigamos o comportamento da fluorescência de oligotiofenos (condutor orgânico). O trabalho será apresentado da seguinte forma:

Os dois primeiros capítulos consistem em um estudo da estrutura eletrônica das melaninas, começando com uma introdução temática dentro da perspectiva biológica.

No terceiro capítulo, discutimos a simulação de materiais amorfos tentando dar uma explicação qualitativa ao comportamento do *gap* ótico em função da concentração de flúor e oxigênio incorporados, considerados como dopantes.

No quarto capítulo, investigamos o comportamento anômalo da fluorescência que apresentam os oligotiofenos substituídos com grupos doadores-aceitadores terminais.

Na seqüência listamos as referências citadas e um apêndice geral sobre a teoria dos métodos utilizados.

Capítulo 1

Estrutura Eletrônica de Monômeros de Eumelanina

1.1 Introdução

Entre os numerosos pigmentos encontrados em animais e plantas, as melaninas ocupam uma posição única devido à sua proeminente presença no tecido dos mamíferos [Prota, 1992]. Um dos principais motivadores do estudo das melaninas é a pigmentação humana e animal e suas patologias associadas, mas sua associação com radicais livres e a habilidade que elas têm para reduzir oxigênio têm estimulado especulações sobre outras prováveis funções para as melaninas além da conhecida fotoproteção [Prota, 1992].

O termo melanina provém do grego $\mu\epsilon\lambda\alpha\varsigma$ que significa simplesmente preto. Não engloba nenhuma estrutura química particular e só designa um pigmento de origem biológica.

As melaninas compreendem uma vasta família de pigmentos que segundo Nicolaus [Nicolaus, 1968] podem ser classificadas em três grandes subclasses : *feomelaninas*, *alomelaninas* e *eumelaninas*.

As **feomelaninas** são as responsáveis pela cor típica dos cabelos ruivos e das penas de galinha. Contém nitrogênio e enxofre e têm sido encontradas em mamíferos e aves.

As **alomelaninas**, freqüentemente pretas, ocorrem particularmente no reino vegetal podendo ser encontradas nos fungos, nas sementes de algumas plantas com flores ornamentais, como o girassol, etc.

E finalmente, as **eumelaninas**, um pigmento marrom escuro ou preto que contém nitrogênio. São derivadas da tirosina, da 3,4,dihidroxfenilalanina (Dopa) e talvez da 3,4,Dihidrofeniletilamina (Dopamina). Elas se encontram presentes nos tecidos de mamíferos, tais como pele, cabelos, olhos, ouvido interno, membranas mucosas, etc., e em alguns casos, nos melanomas freqüentemente encontradas nos mamíferos e em outros animais.

Nosso interesse está centrado nas *eumelaninas* por causa de seu envolvimento direto com a pigmentação da pele humana e com algumas desordens pigmentarias como albinismo, vitiligo, câncer de pele e também por uma aparente correlação com o *Mal de Parkinson* [Riley, 1974; Mosher et al., 1987].

A exposição da pele humana à radiação solar ou luz ultravioleta de fontes artificiais, resulta em profundas alterações tanto do metabolismo

quanto da estrutura e das funções dos tecidos epidérmicos. As epidermes pigmentadas transmitem muito menos e protegem muito mais dos raios ultravioleta, e por isso acredita-se que as melaninas são os agentes fotoprotetivos mais importantes na pele. Outros mecanismos para a função de fotoproteção têm sido postulados [Chedekel, 1982]: filtragem e atenuação da radiação incidente por espalhamento; absorção e subsequente dissipação (com calor); absorção acompanhada por reações de oxido-redução; e absorção acompanhada por processos de transferência de elétrons. No entanto, a presença do pigmento em regiões não iluminadas do corpo, como por exemplo no cérebro, e uma aparente destruição preferencial de células que contém melanina na substância negra do cérebro em doenças como o mal de Parkinson tem levado à especulação de que existem outras funções biológicas associadas com as melaninas além do mero papel de fotoproteção [McGinness e Proctor,1973; Proctor et al.,1974; Strzelecka, 1982]. Em particular tem-se especulado que as eumelaninas possam atuar como desativadores de radicais livres potencialmente citotóxicos, produzidos ou não por radiação ionizante, através da captura e estabilização destes radicais nos defeitos profundos do polímero amorfo [Galvão e Caldas, 1988; 1990a; 1990b].

Existe na literatura uma ampla margem na variação dos resultados analíticos elementais para eumelaninas [Nicolaus,1968; Swan,1974]. Ainda, análises repetidas da mesma melanina feita por diferentes

laboratórios são significativamente divergentes. Uma das razões para esta perda de reprodutibilidade está associada com o estado de hidratação das amostras e principalmente com sua insolubilidade na grande maioria dos solventes orgânicos conhecidos [Sealy et al., 1980; Crippa et al., 1989]. Mesmo para amostras sintéticas, sintetizadas a partir de precursores bem conhecidos como a tirosina ou a 3,4,dihidroxifenilamina (dopa), a caracterização tem-se mostrado extremamente difícil.

A grande maioria dos investigadores favorecem a visão de que as melaninas naturais são melanoproteínas [Dubeux, 1986; Pascutti, 1992], ou seja, sempre aparecem associadas a uma matriz protéica bastante sensível a tratamentos com ácidos fortes.

Baseados nos estudos de melanogênese de Raper [Raper, 1928] e nos trabalhos de Swan e Waggott [Swan e Waggott, 1970], existem fortes evidências de que a 1,2,Indolquinona (conhecida na literatura como 5,6,Indolquinona) e suas formas reduzidas, semiquinona e hidroquinona, formam a maior parte do pigmento biologicamente ativo (Figura 1.1).

Com relação às formas de polimerização, muitos trabalhos têm sido realizados, mas os progressos na elucidação de sua estrutura têm sido muito lentos. Durante os anos 60, dois diferentes modelos da estrutura da melanina foram propostos e amplamente debatidos: o do *homopolímero* (vide figura 1.2) de Mason [Mason, 1967], sugerindo um polímero altamente regular feito exclusivamente de unidades de DHI (5,6,dihidroindol), sequencialmente ligados em diferentes posições (3, 6,

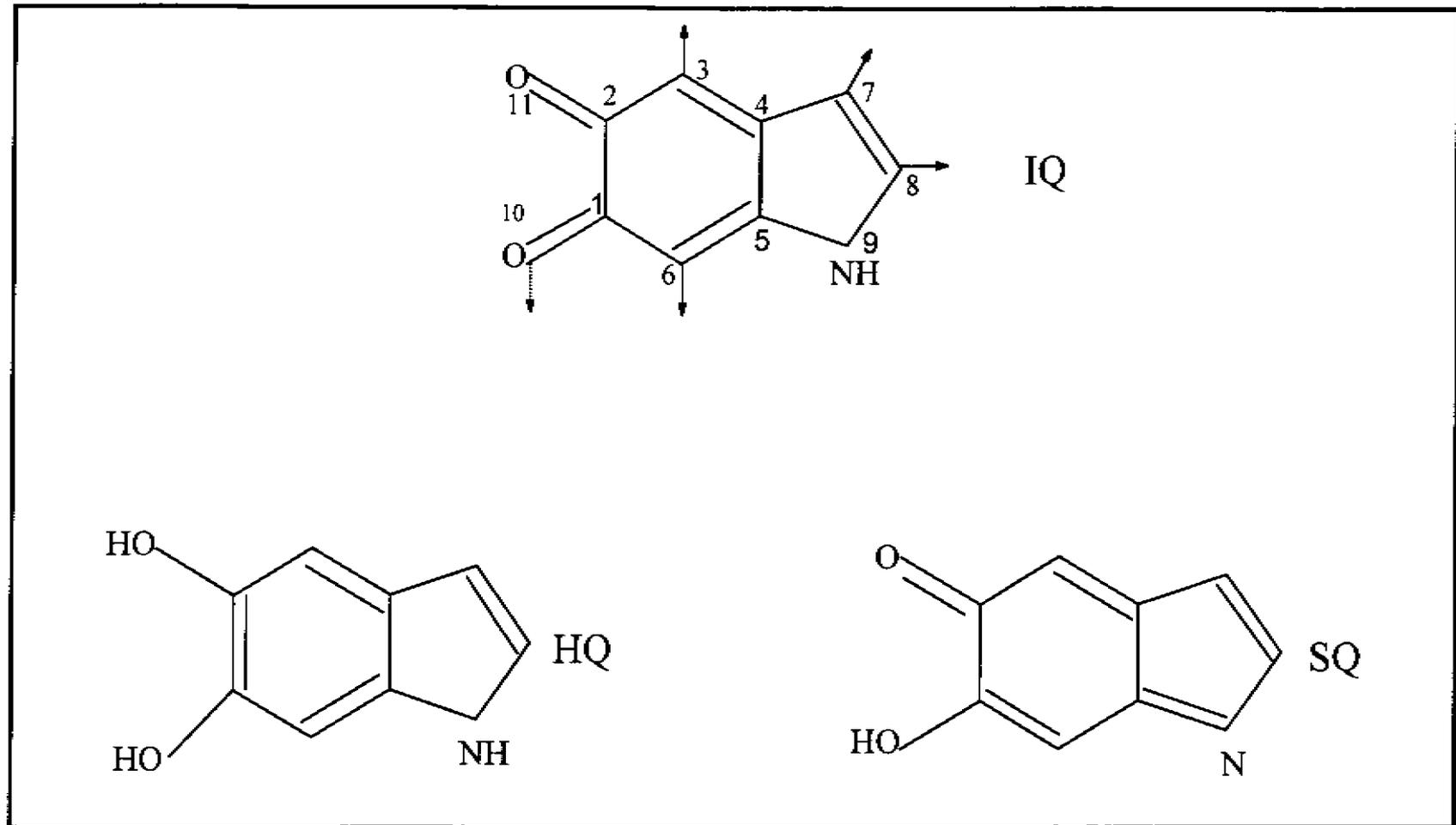


Figura 1.1. Esquema das moléculas 1,2,Indolquinona (IQ) (conhecido na literatura como 5,6,Indolquinona) e suas formas reduzidas hidroquinona (HQ) e semiquinona (SQ); os sítios ativos estão indicados na IQ.

7, 8 e 10, ver Figuras 1.1 e 1.2). Este modelo de *homopolímero* foi desenvolvido baseado em estudos com amostras sintéticas de dopamelanina em condições controladas, podendo ligar nas posições 8-3 e 8-6 o que levaria à heterogeneidade do pigmento. O outro modelo, o *poikilopolymer* (Figura 1.3) de Nicolaus [Nicolaus, 1962], apresenta uma macromolécula altamente heterogênea consistindo de diferentes unidades ligadas arbitrariamente. Este modelo emerge de investigações de amostras sintéticas e naturais preparadas em uma base ácida, o que produz alterações na estrutura do pigmento.

Isto parece ser confirmado pelos estudos de Raios-X em amostras naturais e sintéticas [Thathachari, 1976], que mesmo que não esclareçam qual é o monômero e como eles estão interligados, não deixam dúvidas de que o monômero é uma molécula planar, semelhante à indolquinona. Estes resultados também indicam que não existe uma ordem de longo alcance no arranjo de unidades monoméricas, alinhadas em forma paralela com um espaçamento entre camadas da ordem de 3.4 Å.

Similarmente, o espaçamento de Bragg de pigmentos estruturalmente diferentes foram interpretados como empilhamentos paralelos de alguns grupos monoméricos para formar domínios locais de cerca de 14 Å que se ordenam arbitrariamente. Isto significa que o empilhamento possui em média de 4 a 5 camadas paralelas, as quais podem não ser ordenadas exatamente uma em cima da outra, mas sim deslocadas lateralmente. A presença de moléculas planas nas estruturas

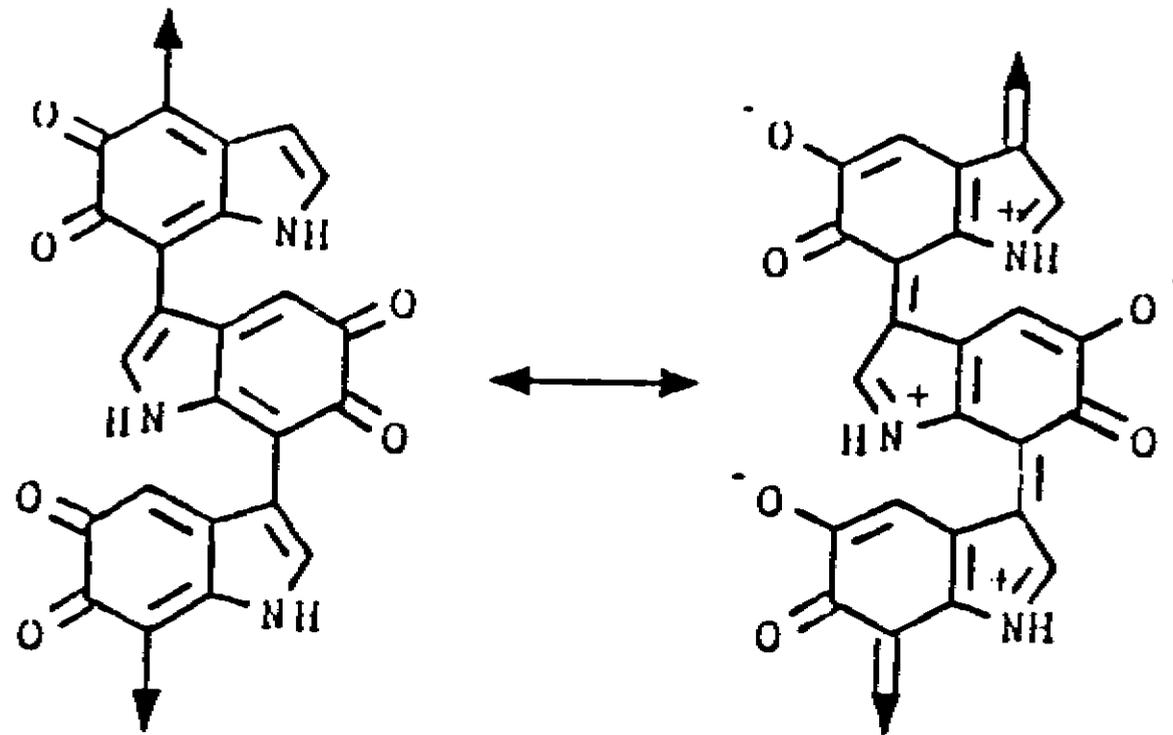


Figura 1.2. Modelo de Mason proposto em 1967 para as melaninas, conhecido como o homopolímero de Mason [Mason, 1967].

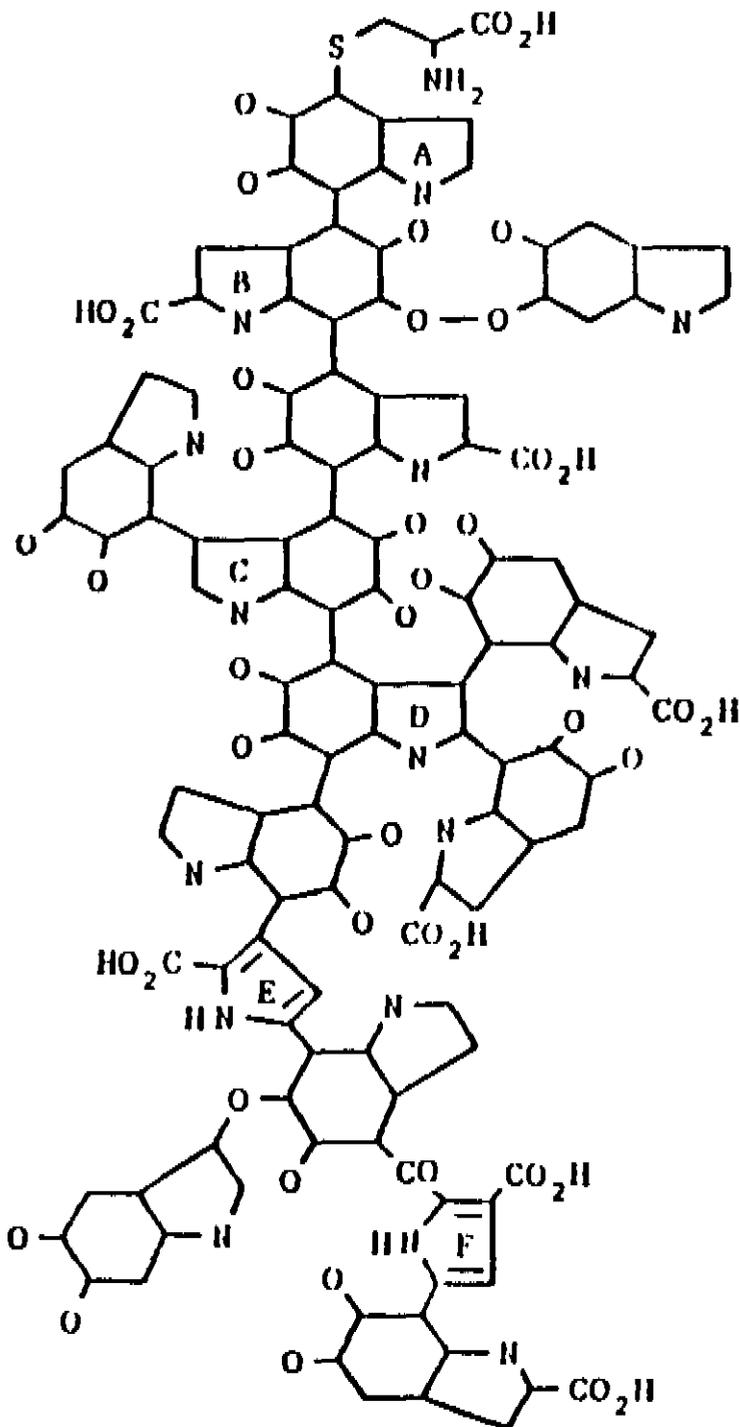


Figura 1.3. Modelo de Nicolaus da estrutura das melaninas. As unidades indol no polímero podem ter vários níveis de oxidação [Nicolaus, 1962].

poliméricas não implica necessariamente na sua associação de forma paralela, e esses resultados são importantes pois indicam que deve existir pelo menos uma certa ordem de caráter químico e uma ordem espacial local.

Por outro lado, para amostras sintéticas e naturais de eumelanina foi observado o efeito *threshold switching* (típico do comportamento elétrico dos materiais amorfos) e o *pseudomemory switching* [Filatovs et al., 1976]. Encontrou-se que o estado de memória retornava lentamente quando o campo era removido, mas Culp e colaboradores [Culp et al., 1975] não conseguiram restaurar o estado elétrico nas amostras estudadas. Mesmo assim, investigações com a técnica EPR (Electron Paramagnetic Resonance) [Blois, 1969] mostraram um espectro estável sob uma variedade de condições incluindo tratamentos com ácidos e peróxidos. Por outro lado, estes resultados mostraram também a existência de elétrons desemparelhados estabilizados, localizados sobre uma ou no máximo umas poucas unidades moleculares, dando origem a modelos de polímeros altamente desordenados que implicariam na localização dos elétrons π [Blois, 1969].

A possibilidade de que as melaninas pudessem atuar como um semicondutor intrínseco foi primeiro sugerido por Longuet-Higgins [Longuet-Higgins, 1960] no campo teórico, recebendo um suporte adicional através do trabalho quântico de A. Pullman e B. Pullman [Pullman e Pullman, 1961] sobre a estrutura eletrônica da indolquinona e

de um dímero em particular, dentro do modelo do Hückel simplificado (que considera somente moléculas planares, tendo em conta somente os elétrons π). Os resultados obtidos para o dímero mostravam que o primeiro orbital vazio, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), era ligante (sinal negativo) o que sugeriria um possível aceitador de elétrons. Eles extrapolaram que este mesmo comportamento seria esperado para o polímero, mas não o calcularam. Baseados nestes resultados propuseram um modelo de semicondutor unidimensional para as melaninas devido à conjugação extensiva, o que implicaria na delocalização dos elétrons π . Mas, estes resultados conflitaram com os dados de EPR obtidos em 1969 por Blois [Blois, 1969] que sugeriam localização eletrônica, assim o modelo proposto pelos Pullman foi rejeitado.

A origem dessa discrepância não era clara, pois os dados de Raios-X indicavam na direção de estruturas que apresentassem delocalização eletrônica, em conflito direto com os dados de EPR sugerindo localização eletrônica. Em 1988 Galvão e Caldas [Galvão e Caldas, 1988;1990a; 1990b] demonstraram que as previsões sobre o polímero infinito, propostas por Pullman e Pullman [Pullman e Pullman, 1961] não se verificavam e conciliaram os resultados de EPR com o modelo conjugado delocalizado. Eles realizaram um estudo de possíveis modelos estruturais das melaninas pelo método de Hückel simplificado (até 10 unidades poliméricas) e encontraram que alguns compostos tinham o LUMO ligante, mas quando fizeram o cálculo da estrutura de

bandas acharam que a primeira sub-banda de condução não era ligante, ou seja, a característica do LUMO ligante das moléculas não se observava nos resultados do polímero infinito.

Na análise que eles fizeram da densidade de estados para a célula unitária dos polímeros infinitos e da densidade local de estados para a célula central interna do polímero finito com 10 unidades, observaram um comportamento bastante similar, o que indicava que na porção central da cadeia a convergência para a cadeia infinita era obtida. Mas quando eles analisaram a densidade local da última célula (ponta) dos polímeros finitos notaram, no meio do *gap*, um estado ligante vazio no estado neutro de carga e, apto para receber dois elétrons. Este estado era muito localizado, nenhum traço dele era encontrado na célula vizinha.

Da análise da distribuição da densidade parcial de carga para os orbitais moleculares na vizinhança do *gap* da cadeia finita estabilizada, eles mostraram que o LUMO deste polímero apresentava mais do 90% da carga possível concentrada numa das pontas, ou seja, que o caráter ligante do LUMO para a cadeia finita era um típico efeito de ponta, e que conseqüentemente, para a estrutura infinita (sem pontas) desaparecia.

Com base nestes resultados eles construíram um modelo de um semicondutor orgânico para um mecanismo de funcionamento da melanina como aceitadora de elétrons que podia remover a principal objeção do modelo conjugado, a localização de spins, e que explicava

também o comportamento do paramagnetismo em função da temperatura.

Mas o Hückel simplificado só considera elétrons π , fornecendo bons resultados qualitativos para cadeias longas. Ao nível de monômeros e dímeros é possível utilizar métodos que tratem todos os elétrons de valência e não somente os elétrons π . No presente caso pelas razões discutidas abaixo nós utilizamos métodos semi-empíricos. Temos também interesse em responder algumas questões que não podem ser diretamente tratadas com o método Hückel, como por exemplo :

Qual é a forma estrutural mais provável para formar o material amorfo das melaninas em termos de custo de calor de formação?

Qual seria o custo de formação destas estruturas?

Elas são aceitadoras de elétrons?

Se elas são aceitadoras de elétrons, qual seria o ganho com a captura eletrônica?

Qual seria a implicação biológica associada a estes fatos?

E finalmente, os resultados óticos destas hipotéticas estruturas são compatíveis com os dados experimentais para amostras de eumelanina?

Este capítulo vai ser desenvolvido da seguinte forma, na próxima seção vamos apresentar a metodologia utilizada no estudo, na terceira e quarta seções vamos desenvolver as propriedades geométricas e espectroscópicas dos monômeros da eumelanina e finalmente apresentamos as conclusões deste capítulo.

1.2. Metodologia

As geometrias experimentais (de fase gasosa) para toda a série das moléculas que pretendemos estudar não estão disponíveis. É necessário então obtê-las teoricamente. As moléculas que necessitamos analisar (monômeros e dímeros - ver capítulo 2) são grandes o suficiente para excluir a utilização de métodos *ab initio* de boa qualidade, mas podem ser tratadas dentro do esquema de métodos semi-empíricos sofisticados, como os contidos na família *Mopac* [Mopac, 1990]. Esses métodos têm sido largamente utilizados nos últimos anos para o cálculo de geometria e estudo da estrutura eletrônica de compostos orgânicos, produzindo resultados confiáveis para muitas de suas propriedades, como por exemplo a conformação geométrica, o calor de formação e o momento de dipolo [Soos et al., 1994].

Entretanto, apesar dos bons resultados em geral obtidos com os semi-empíricos, alguns átomos são difíceis de parametrizar. Em geral, tem sido difícil obter simultaneamente uma boa descrição da geometria e das barreiras de torção [Belletête et al., 1994]. Embora exista um consenso que o AM1 (Austin Model 1) [Dewar et al., 1985] e o PM3 (Parametric Method 3) [Stewart, 1989], são melhores que o MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) [Dewar e Thiel, 1977] para otimizações geométricas, a questão se o PM3 é melhor que o AM1 ainda continua em discussão [Bucci et al., 1994]. No presente caso, pelas

razões discutidas abaixo, nós escolhemos o PM3 como o método mais apropriado para os presentes cálculos geométricos. Nós utilizamos o pacote MOPAC 6.0 [Mopac, 1990] que contém os hamiltonianos MNDO, AM1 e PM3) para os cálculos de geometria. Para a obtenção dos padrões de distribuição espacial dos orbitais moleculares HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) nós fizemos uso do pacote Spartan 4.0 [Spartan, 1995] utilizando a geometria obtida com o Mopac.

Embora o PM3 forneça muitos bons resultados para as geometrias e calores de formação, seus resultados espectroscópicos não são de qualidade comparável. É necessário incluir a correlação eletrônica para descrever o espectro de absorção das moléculas em comparação com os valores experimentais, pois a aproximação Hartree-Fock pura (usada no método PM3) superestima a separação de energia entre os estados ocupados e desocupados e, conseqüentemente, as energias das excitações óticas. Por isto é recomendado que quando se tem interesse na descrição das propriedades óticas, das transições eletrônicas e da probabilidade de ocorrência dessas transições, o uso do PM3 seja acoplado a outro método especificamente desenhado para desenvolver cálculos espectroscópicos. Para investigar estes parâmetros, empregamos o método espectroscópico Zindo/S-CI [Ridley e Zerner, 1987] (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap), e está especificamente parametrizado para descrever as transições óticas

ultravioleta - visível de compostos orgânicos. Em todos os cálculos espectroscópicos, utilizamos a geometria molecular otimizada por meio do PM3 e 200 configurações de excitações simples e duplas. Para simular os espectros, as linhas espectrais obtidas foram alargadas mediante gaussianas com largura de 0.5 eV.

As estruturas químicas dos monômeros incluídos neste estudo estão indicadas na Figura 1.1. Os dímeros serão analisados no próximo capítulo.

Os dados experimentais obtidos por meio da difração de Raios X [Thathachari, 1976] para eumelaninas naturais e sintéticas sugerem fortemente que o monômero tem uma geometria planar. Estudamos as configurações planares e determinamos também as configurações de mínima energia sem o vínculo planar, tentando estimar os efeitos de empilhamento nos monômeros e o custo energético associado. Como estamos interessados em saber se as nossas moléculas são aceitadoras de elétrons, nós calculamos também o custo em energia pela captura ou perda de um e dois elétrons, através das diferenças em energia dos calores de formação de cada molécula e os correspondentes íons positivos e negativos (cargas = ± 1 , ± 2 , para monômeros e -1 e -2, para dímeros). Para cada molécula e seus respectivos modelos de polimerização estudamos também o padrão de deformação geométrica devida à ionização e à adição e/ou remoção de elétrons.

1.3. Geometria e Espectroscopia de Monômeros de Eumelanina

Nas tabelas 1.1-1.3 mostramos um sumário dos dados geométricos obtidos dos cálculos PM3. São indicados os comprimentos e os ângulos de ligação e os ângulos diedrais para as moléculas neutras e iônicas. Como os resultados de Raios-X mostram a existência de seções planares, também indicamos para efeitos comparativos a otimização geométrica impondo a planaridade.

Como podemos ver destas tabelas as moléculas são basicamente estruturas planares com somente átomos de nitrogênio e oxigênio (e conseqüentemente os átomos de hidrogênios ligados a eles) saindo da planaridade. Não observamos nenhum padrão entre as moléculas (neutras e iônicas) relacionadas com a distribuição espacial do último orbital ocupado, HOMO (highest occupied molecular orbital) ou do primeiro orbital desocupado, LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), como tipicamente representados na Figura 1.4. As modificações induzidas pela adição ou remoção de elétrons da molécula neutra também não apresentam um padrão, como indicado na Figura 1.5 (as regiões mais afetadas com a captura eletrônica são indicadas em **negrito** na figura).

Tabela 1.1. Comprimentos de ligação (Å), ângulos entre átomos e ângulos diedrais (graus) do monômero da hidroquinona, para geometrias livre e planar, respectivamente. Numeração de acordo com a Figura 1.1.

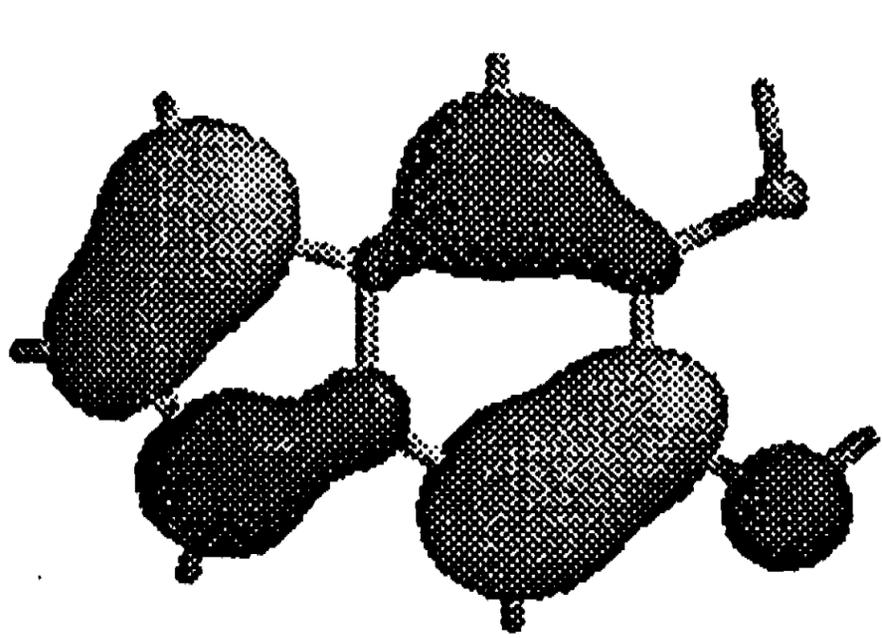
Ligação	Neutra	Carga= -1	Carga=+1	Carga =-2	Carga =+2
C ₂ - C ₁	1,433	1,395	1,469	1,383	1,460
	1,435	1,395	1,469	1,381	1,468
C ₃ - C ₂	1,386	1,411	1,426	1,412	1,371
	1,387	1,411	1,426	1,414	1,373
C ₆ - C ₅	1,403	1,391	1,417	1,378	1,344
	1,403	1,391	1,417	1,379	1,343
N - C ₅	1,407	1,404	1,367	1,401	1,475
	1,407	1,404	1,367	1,400	1,478
O - C ₁	1,370	1,386	1,349	1,401	1,361
	1,368	1,386	1,349	1,403	1,353
C ₃ - C ₂ - C ₁	121,6	122,5	120,8	124,1	121,7
	121,2	122,5	120,8	123,7	121,1
C ₄ - C ₃ - C ₂	117,9	117,1	117,9	116,6	118,5
	118,2	117,1	117,9	116,9	119,1
C ₆ - C ₅ - C ₄	122,5	123,6	121,8	124,7	124,1
	122,3	123,6	121,8	124,5	123,8
C ₇ - C ₄ - C ₃	132,3	132,6	132,3	133,2	132,1
	132,3	132,6	132,3	133,2	132,2
C ₈ - C ₇ - C ₄	107,8	108,6	107,7	109,8	107,5
	107,8	108,6	107,7	109,8	107,6
N - C ₅ - C ₄	107,0	106,7	107,5	106,2	105,3
	107,1	106,7	107,5	106,3	105,3
O ₁ - C ₁ - C ₂	123,3	124,1	114,7	124,8	125,5
	116,3	124,1	114,7	120,0	116,8
O ₂ - C ₂ - C ₁	115,7	117,3	115,9	117,6	112,6
	116,1	117,3	115,9	117,9	113,4
C ₅ -C ₄ -C ₃ -C ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₈ -C ₇ -C ₄ -C ₃	-180.00	180.00	180.00	-180.00	180.00
	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
N-C ₅ -C ₄ -C ₃	-180.00	180.00	-180.00	180.00	180.00
	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
O ₁ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-180.00	180.00	-180.00	-180.00	-180.00
	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
O ₂ -C ₂ -C ₁ -C ₆	-180.00	-180.00	-180.00	180.00	-180.00
	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00

Tabela 1.2. Comprimentos de ligação (Å), ângulos entre átomos e ângulos diedrais (graus) do monômero da indolquinona, para geometrias livre e planar, respectivamente. Numeração de acordo com a Figura 1.1.

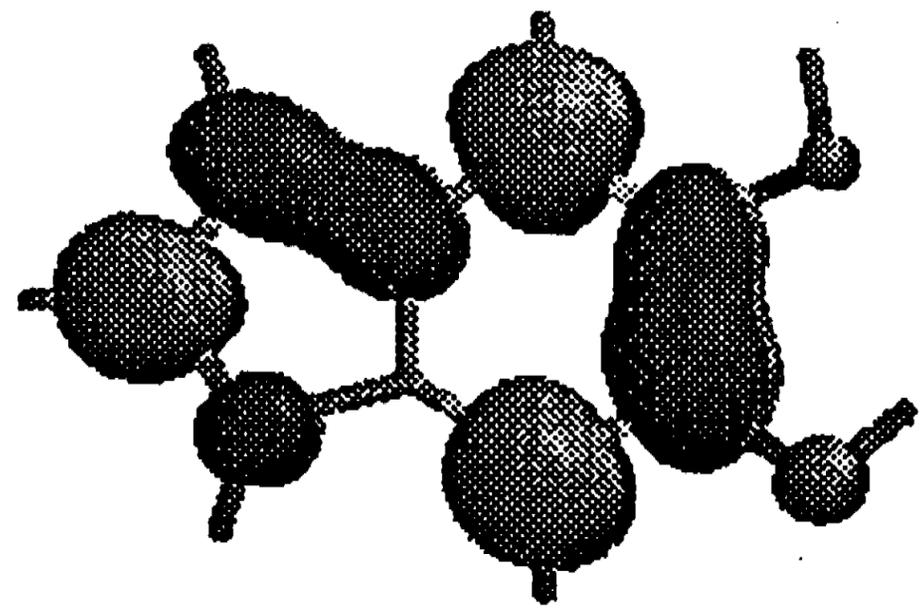
Ligação	Neutra	Carga=-1	Carga =+1	Carga=-2	Carga =+2
C ₂ - C ₁	1,539	1,526	1,534	1,524	1,535
	1,540	1,529	1,535	1,528	1,535
C ₄ - C ₃	1,340	1,376	1,355	1,416	1,39
	1,341	1,378	1,355	1,415	1,389
C ₇ - C ₄	1,462	1,447	1,435	1,421	1,403
	1,461	1,443	1,435	1,418	1,403
N - C ₅	1,440	1,444	1,434	1,441	1,438
	1,419	1,416	1,435	1,404	1,438
O - C ₁	1,215	1,236	1,207	1,258	1,203
	1,216	1,237	1,208	1,26	1,204
C ₃ - C ₂ - C ₁	118,0	118,5	117,9	118,6	117,9
	118,2	118,7	118,2	118,9	118,7
C ₄ - C ₃ - C ₂	119,4	119,7	119,1	120,5	118,2
	119,5	119,7	119,2	120,6	118,7
C ₇ - C ₄ - C ₃	131,6	131,7	131,2	132,5	130,6
	131,7	132,0	131,2	132,9	130,5
C ₈ - C ₇ -C ₄	108,6	108,7	107,9	109,4	106,8
	108,5	108,6	107,9	109,1	106,8
N - C ₅ -C ₄	107,10	107,8	105,7	108,3	105,6
	106,20	106,6	105,7	106,9	105,6
O ₁ - C ₁ -C ₂	121,00	121,00	122,00	121,60	122,20
	120,80	120,80	121,90	121,30	121,80
C ₅ -C ₄ -C ₃ -C ₂	-0.41	-0.39	1.60	0.03	3.63
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₈ -C ₇ -C ₄ -C ₃	179.23	-178.89	178.43	-177.92	178.00
	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
N-C ₅ -C ₄ -C ₃	-174.84	-176.30	-178.34	-176.62	-177.89
	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
O ₁ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-174.65	-178.95	-167.37	-179.10	-159.67
	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
O ₂ -C ₂ -C ₁ -C ₆	-174.72	-179.38	-167.32	-179.85	-159.36
	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00

Tabela 1.3. Comprimentos de ligação (Å), ângulos entre átomos e ângulos diedrais (graus) do monômero da semiquinona, para geometrias livre e planar, respectivamente. Numeração de acordo com a Figura 1.1.

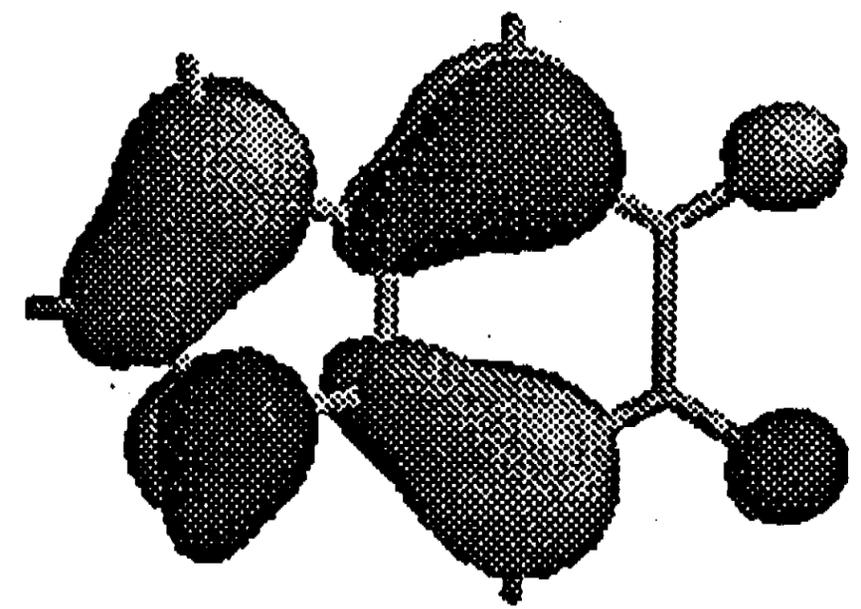
Ligação	Neutra	Carga =-1	Carga =+1	Carga =-2	Carga =+2
C ₂ - C ₁	1,51	1,488	1,530	1,463	1,547
	1,51	1,488	1,530	1,463	1,547
C ₄ - C ₃	1,334	1,371	1,342	1,400	1,356
	1,334	1,371	1,342	1,400	1,356
C ₇ - C ₄	1,471	1,442	1,456	1,427	1,437
	1,471	1,442	1,456	1,427	1,437
N - C ₅	1,318	1,365	1,385	1,416	1,446
	1,318	1,365	1,385	1,416	1,446
O ₁ - C ₁	1,359	1,376	1,312	1,393	1,273
	1,359	1,376	1,312	1,393	1,273
O ₂ - C ₂	1,214	1,240	1,207	1,276	1,203
	1,214	1,240	1,207	1,276	1,203
C ₃ - C ₂ - C ₁	116,7	116,5	116,6	115,9	116,7
	116,7	116,5	116,6	115,9	116,7
C ₄ - C ₃ - C ₂	119,2	119,8	118,6	120,9	118,6
	119,2	119,8	118,6	120,9	118,6
C ₈ - C ₇ - C ₄	107,0	106,7	106,8	106,4	106,9
	107,0	106,7	106,8	106,4	106,9
N - C ₅ - C ₄	110,2	110,1	108,3	109,8	106,8
	110,2	110,1	108,3	109,8	106,8
O ₁ - C ₁ - C ₂	113,0	114,7	113,8	116,5	115,0
	113,0	114,7	113,8	116,5	115,0
O ₂ - C ₂ - C ₁	122,7	122,0	121,9	122,0	121,4
	122,7	122,0	121,9	122,0	121,4
C ₅ - C ₄ - C ₃ - C ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₆ - C ₁ - C ₂ - C ₃	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₈ - C ₇ - C ₄ - C ₃	-179,99	-179,99	-179,99	-179,99	-179,99
	180,00	180,00	180,00	180,00	180,00
N - C ₅ - C ₄ - C ₃	179,99	179,99	179,99	179,99	179,99
	180,00	180,00	180,00	180,00	180,00
O ₁ - C ₁ - C ₂ - C ₃	179,98	180,00	180,00	180,00	179,99
	180,00	180,00	180,00	180,00	180,00
O ₂ - C ₂ - C ₁ - C ₆	179,98	180,00	180,00	179,99	179,99
	180,00	180,00	180,00	180,00	180,00



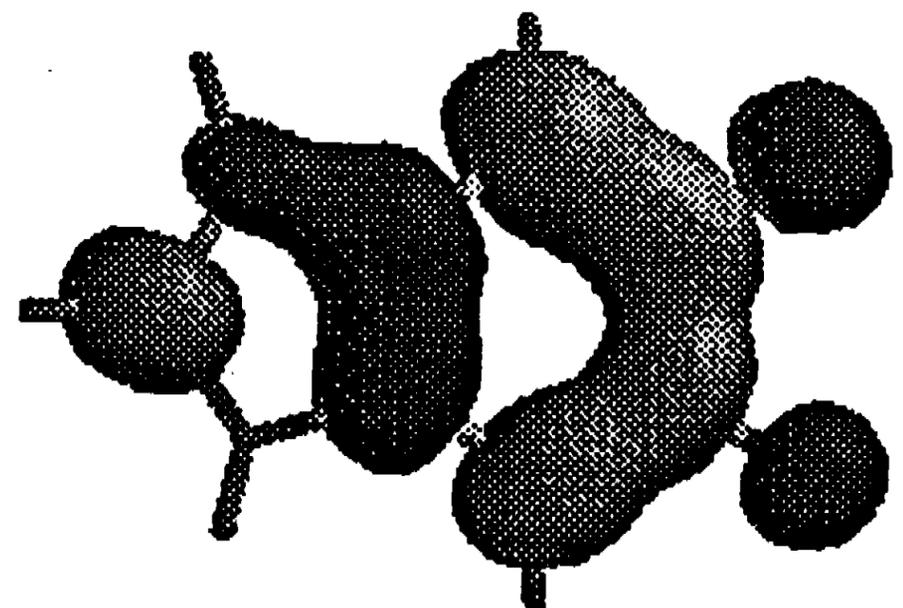
HIDROQUINONA



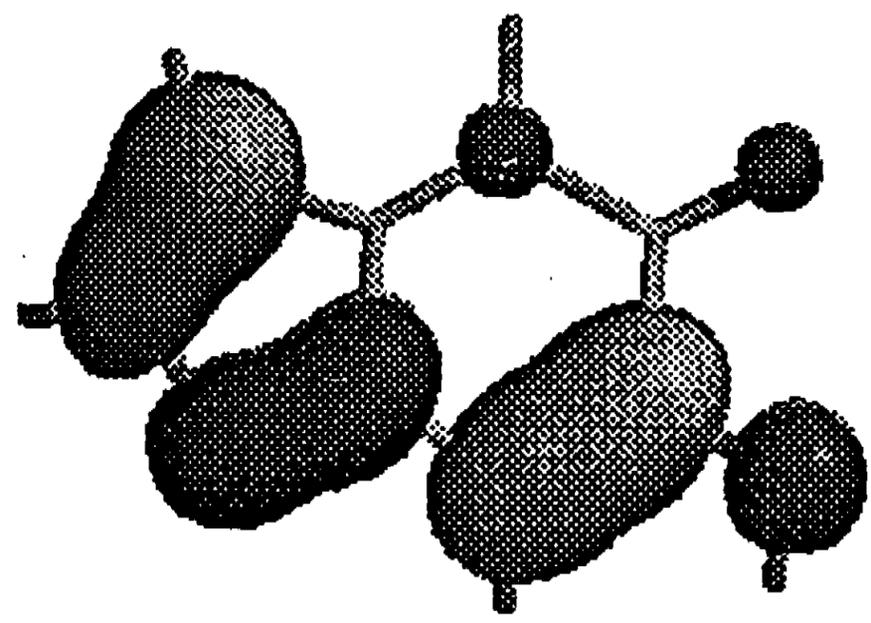
HIDROQUINONA



INDOLQUINONA

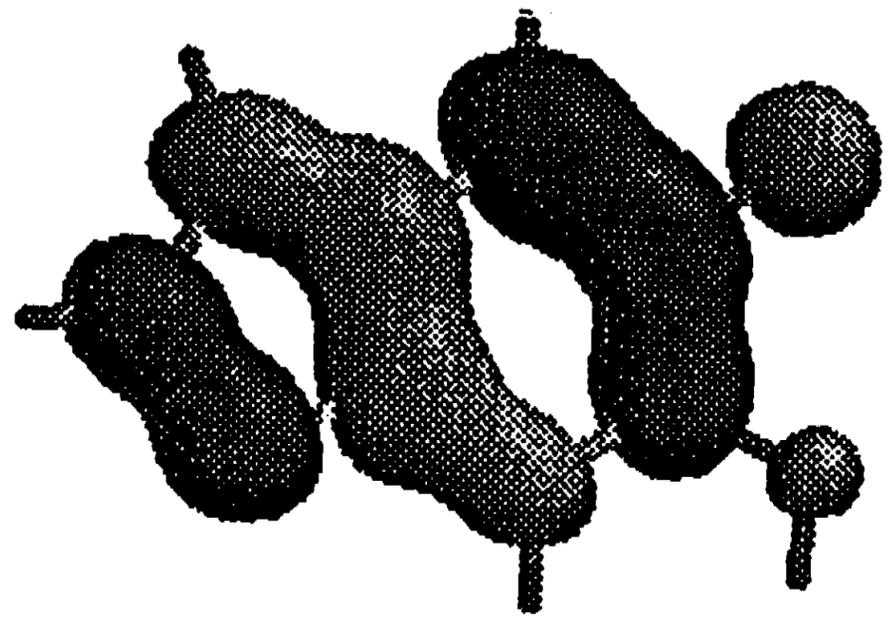


INDOLQUINONA



SEMIQUINONA

HOMO

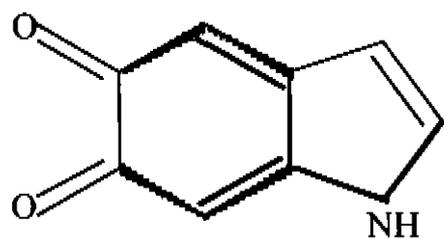


SEMIQUINONA

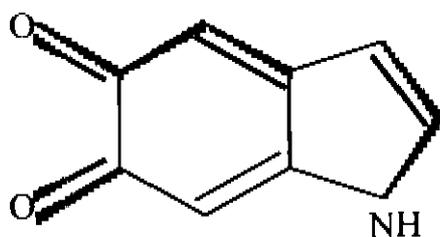
LUMO

Figura 1.4. Superfícies de nível dos orbitais HOMO (a) e LUMO (b) dos monômeros da melanina.

Carga = +1, +2

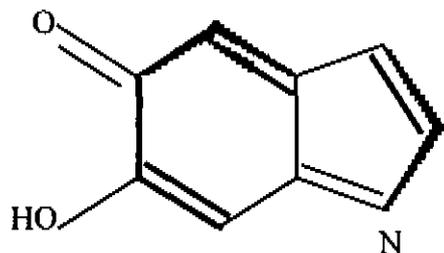


Carga = -1, -2

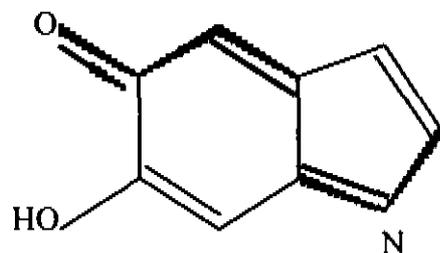


Indolquinona

Carga = +1, +2

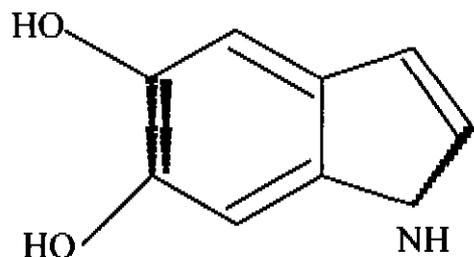


Carga = -1, -2

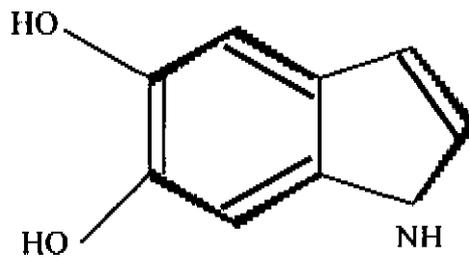


Semiquinona

Carga = +1, +2



Carga = -1, -2



Hidroquinona

Figura 1.5. Representação esquemática das regiões que são mais afetadas com a adição (remoção) de elétrons.

Na tabela 1.4 mostramos um sumário dos resultados de PM3 para as moléculas neutras e com carga (livre e impondo a planaridade). Indicamos os valores para o calor de formação, potencial de ionização, momento de dipolo e a diferença dos calores de formação entre as estruturas neutras e iônicas. Tem-se especulado que as melaninas poderiam desempenhar outra função biológica associada com a captura ou perda eletrônica [Blois, 1964]. Através das diferenças dos calores de formação estimamos o custo energético da adição ou remoção de elétrons da molécula neutra. Como pode ser observado da tabela 1.4 existe um ganho energético com a captura de um elétron, este ganho decresce da indolquinona para a hidroquinona. A captura de um par de elétrons só é energeticamente favorável para a semiquinona (-6.889 Kcal/mol).

O custo energético para remover um elétron é relativamente alto de 180 - 200 Kcal/mol (8.0-8.5 eV) para todas as moléculas de forma que é pouco provável que estas moléculas possam funcionar como doadoras de elétrons, e o custo pela remoção de um par é definitivamente proibitivo (470-500 Kcal/mol: 20-22 eV) mesmo considerando que em meios biológicos os efeitos de solvente poderiam contribuir para diminuí-lo.

Estes resultados fortemente sugerem que estas moléculas são aceitadoras de elétrons. Esta característica eletrônica pode ter importantes implicações biológicas devido a que a indolquinona e suas formas reduzidas semiquinona e hidroquinona são os monômeros mais

Tabela 1.4. Resultados obtidos pelo método PM3 para monômeros das melaninas: hidroquinona, indolquinona, e semiquinona, respectivamente. Estão indicados os valores do calor de formação, (Kcal-mol⁻¹) potencial de ionização (eV), o momento de dipolo (Debye) e o custo energético (adição/remoção de elétrons) (Kcal/mol⁻¹), para as moléculas livres e planares, respectivamente.

HQ	Neutra	Carga =-1	Carga=+1	Carga =-2	Carga =+2
Cal. de Form. (Kcal/mol ⁻¹)	-45.907 -43.765	-51.521 -51.521	137.068 137.068	60.976 60.918	421.702 426.672
Pot. de ioniz. (eV)	8.300 8.328	0.560 0.560	13.024 13.024	-4.555 -4.506	17.929 17.682
Dipole (Debye)	1.542 2.967	0.649 0.649	2.677 2.677	3.917 3.233	5.584 7.848
Custo Energ. (Kcal/mol ⁻¹)		-5.614 -7.756	182.975 180.833	106.883 104.683	467.609 470.437

IQ	Neutra	Carga =-1	Carga=+1	Carga =-2	Carga =+2
Cal. de Form. (Kcal/mol ⁻¹)	-8.929 -7.229	-57.589 -54.946	183.159 183.166	5.353 8.530	491.008 491.046
Pot. de ioniz. (eV)	8.973 8.650	2.511 2.467	13.784 13.783	-2.321 -2.355	19.080 19.102
Dipole (Debye)	5.821 6.454	7.035 7.730	9.497 9.523	8.232 9.135	12.284 12.358
Custo Energ. (Kcal/mol ⁻¹)		-48.660 -47.717	192.088 190.395	14.282 15.759	498.937 498.275

SQ	Neutra	Carga =-1	Carga=+1	Carga =-2	Carga =+2
Cal. de Form. (Kcal/mol ⁻¹)	4.624 4.624	-53.468 -53.468	204.044 204.044	-2.265 -2.265	505.203 505.203
Pot. de ioniz. (eV)	9.340 9.340	3.006 3.006	13.743 13.743	-1.798 -1.798	19.787 19.787
Dipole (Debye)	1.172 1.172	1.296 1.296	1.735 1.735	2.906 2.906	2.462 2.462
Custo Energ. (Kcal/mol ⁻¹)		-58.092 -58.092	199.42 199.42	-6.889 -6.889	500.579 500.579

prováveis para formar a eumelanina. Este é o primeiro suporte para o modelo de captura eletrônica baseado em métodos quânticos sofisticados. De estudos anteriores [Galvão, 1989] tinha-se especulado que só a semiquinona era aceitadora de elétrons. O processo de captura eletrônica permitiria um mecanismo eficiente de proteção celular contra os radicais livres (potencialmente citotóxicos) produzidos por radiação ionizante ou resíduos metabólicos como foi especulado [McGuinness e Proctor, 1973].

Como discutido na metodologia, embora o PM3 forneça boas geometrias e calores de formação, o mesmo não ocorre para a descrição dos espectros de absorção ótica e de ionização. Por causa disto nós utilizamos o método ZINDO-S/CI [Ridley e Zerner, 1987], cujos resultados passamos a discutir.

Analizamos propriedades relacionadas com a distribuição de carga nas moléculas, como os padrões de distribuição dos orbitais moleculares HOMO e LUMO sobre os sítios atômicos. Não foram observadas correlações sistemáticas apreciáveis destas propriedades nos três monômeros estudados. Só observa-se uma certa concentração maior no nitrogênio e nos carbonos que estão cerca dele. Na semiquinona e na indolquinona também se observa uma maior contribuição do HOMO e do LUMO nos oxigênios, este tipo de contribuição também foi observada quando estudamos a distribuição de carga nos sítios atômicos pelo método PM3 (Figura 1.4).

Nas tabelas 1.5-1.7 indicamos a energia, a força do oscilador e as principais contribuições do CI para o limiar de absorção (primeira transição eletrônica óticamente ativa) e o pico máximo de absorção (a maior transição eletronicamente ativa). Observamos que a semiquinona e a indolquinona no estado neutro começam a absorver na faixa de 2.48 até 3.0 eV, ou seja, eles absorvem na faixa do visível. Mas no caso da molécula neutra da hidroquinona, ela começa a absorver em torno de 4.2 eV.

A contribuição dominante para o limiar de absorção em todos os casos das moléculas neutras é $|H \rightarrow L\rangle$ e uma certa contribuição apreciável $|H \rightarrow L+1\rangle$ para o monômero da hidro. A notação $|H \rightarrow L\rangle$ significa uma configuração gerada a partir do estado fundamental retirando um elétron do orbital HOMO (último orbital ocupado) e colocando-o no orbital LUMO (primeiro orbital desocupado). No caso das maiores contribuições para o máximo de absorção essas são de novo $|H \rightarrow L\rangle$ para a semi e a indol e $|H-1 \rightarrow L\rangle$ e $|H \rightarrow L\rangle$ para a hidro. No caso das moléculas com carga (carga = -1) observamos que a maior contribuição para o limiar e o máximo de absorção da semi e da indol é $|H-1 \rightarrow H\rangle$ e da hidro é $|H \rightarrow L\rangle$. No caso tanto da molécula neutra como das ionizadas com geometria planar a distribuição dos últimos orbitais ocupados e os primeiros vazios têm contribuição tanto de orbitais π quanto de orbitais σ , mas o HOMO e o LUMO é em todos eles π . Nas primeiras duas transições a semiquinona e a indolquinona têm

Tabela 1.5. Coeficientes de expansão do CI para moléculas otimizadas livremente (primeiros resultados) e para moléculas planares (segundos resultados) da hidroquinona.

HQ	Limiar de Absorção			Máximo de Absorção		
C.	Energ. (eV)	Força do oscil.	Estado excitado	Energ. (eV)	Força do oscil.	Estado excitado
0	4.24	0.0216	0.502 H→L> 0.488 H→L+1>	6.18	0.5893	0.495 H-1→L> -0.490 H→L>
	4.21	0.0193	-0.764 H-1→L+1> 0.284 H→L>	6.13	0.5533	-0.727 H-1→L+1> -0.284 H→L>
-1	0.77	0.0044	-0.821 H→L> 0.469 H→L+1>	3.27	0.1495	0.818 H→L> -0.474 H→L+1>
	0.81	0.0044	0.666 H-1→H> -0.293 H-2→H>	3.26	0.1341	0.648 H-1→H> 0.297 H-2→H>
+1	0.70	0.0083	-0.939 H-1→H> -0.163 H-1→H>	4.47	0.1231	-0.939 H-1→H> 0.175 H-1→H>
	0.64	0.0071	0.591 H→L+1> -0.488 H-1→L>	4.02	0.1353	0.421 H→L+2> 0.369 H-1→L+1>
-2	0.84	0.0017	-0.828 H→L> 0.324 H→L+1>	2.43	0.1775	-0.824 H→L> 0.340 H→L+1>
	0.90	0.0021	0.567 H→L, L+1> 0.560 H→L+1>	2.41	0.1731	0.567 H→L+1> 0.556 H→L, L+1>
+2	0.77	0.0084	0.924 H→L> -0.197 H-1→H>	3.69	0.3272	0.922 H→L> -0.225 H-1→H>
	0.72	0.0065	0.674 H-1→L> 0.368 H-1→H>	3.67	0.3214	0.686 H-1→L> -0.365 H-1→H>

Tabela 1.6. Coeficientes de expansão do CI para moléculas otimizadas livremente (primeiros resultados) e para moléculas planares (segundos resultados) da indolquinona.

<i>IQ</i>	Limiar de Absorção			Máximo de Absorção		
C.	Energ. (eV)	Força do oscil.	Estado excitado	Energ (eV)	Força do oscil.	Estado excitado
0	3.00	0.0582	0.855 H→L> 0.370 H-3→L>	5.10	0.3265	-0.973 H→L> 0.083 H-2→L+1>
	2.82	0.0735	-0.801 H→L+1> -0.295 H-2→L>	5.45	0.1683	0.887 H→L+2> -0.240 H-2→L>
-1	1.73	0.0335	-0.715 H-1→H> 0.387 H→L>	1.97	0.0628	-0.827 H-1→H> -0.213 H-1→L>
	1.65	0.0261	-0.789 H→L> -0.463 H-1→H>	1.99	0.0757	-0.868 H→L> -0.236 H-1→H>
+1	1.63	0.0033	-0.460 H-3→H> -0.449 H-1→L>	2.97	0.1178	0.666 H→L> -0.497 H-2→H>
	1.59	0.0229	-0.749 H-4→H> -0.322 H→L>	3.32	0.0926	-0.608 H→L+1> 0.378 H-4→H>
-2	1.91	0.1679	0.824 H→L> -0.351 H→L>	1.91	0.1679	0.817 H→L> 0.354 H→L>
	2.01	0.1817	0.824 H→L> -0.351 H→L>	2.01	0.1817	0.817 H→L> 0.354 H→L>
+2	2.48	0.0010	-0.938 H-1→L> -0.183 H-3→L>	3.83	0.3815	-0.931 H-1→L> -0.240 H-3→L>
	2.91	0.2174	-0.822 H-3→L> 0.369 H-1→L>	3.88	0.4039	0.889 H-3→L> -0.249 H-1→L>

Tabela 1.7. Coeficientes de expansão do CI para moléculas otimizadas livremente (primeiros resultados) e para moléculas planares (segundos resultados) da semiquinona.

SQ	Limiar de Absorção			Máximo de Absorção		
C.	Energ. (eV)	Força do oscil.	Estado excitado	Energ (eV)	Força do oscil.	Estado excitado
0	2.48	0.0178	0.960 H→L> -0.165 H-1→H>	4.99	0.2282	-0.960 H→L> -0.165 H-1→H>
	2.48	0.0178	-0.628 H-1→L> 0.484 H-3→L>	4.99	0.2282	-0.628 H-1→L> -0.484 H-3→L>
-1	1.51	0.0036	-0.892 H-1→H> 0.132 H-1→L>	2.83	0.1531	-0.892 H-1→H> 0.132 H-1→L>
	1.51	0.0036	-0.740 H-3→H> -0.422 H-1→L>	2.83	0.1531	0.740 H→L+1> 0.422 H-1→L>
+1	1.67	0.0391	0.700 H→L> -0.487 H-1→H>	2.30	0.1431	0.694 H→L> -0.496 H-1→H>
	1.67	0.0386	0.811 H-3→H> -0.289 H→L>	2.30	0.1480	0.811 H-3→H> -0.289 H→L>
-2	2.93	0.1743	0.874 H→L> -0.220 H-1→L+1>	5.13	0.3191	-0.874 H→L> 0.245 H→L+1>
	2.93	0.1743	-0.562 H-1→L> -0.349 H-1→H>	5.13	0.3191	0.562 H-1→L> 0.349 H-1→H>
+2	2.30	0.0821	-0.853 H→L> 0.404 H-2→L>	2.99	0.1936	-0.853 H→L> 0.404 H-2→L>
	2.30	0.0821	0.773 H-2→L> 0.300 H→L+1>	2.99	0.1936	-0.773 H-2→L> 0.300 H→L+1>

contribuição $\pi-\pi'$, mas no caso da hidroquinona tais contribuições são somente σ .

Todos estes resultados nos mostram que a máxima contribuição dominante nas transições eletrônicas das moléculas neutras consideradas são do tipo HOMO - LUMO e somente no caso da hidro vai ter uma mistura (HOMO - LUMO +1). Em nenhum caso foi observado grandes variações nas estruturas dos espectros. Os valores das primeiras transições para a indolquinona e a semiquinona (2.4 - 2.8 eV) no caso de moléculas neutras estão dentro da faixa típica de um semicondutor, isto será melhor discutido no caso dos dímeros.

As Figuras 1.6, 1.7, 1.8 mostram as simulações dos espectros de absorção dos monômeros da hidro, indol e semi, em estado neutro e com carga ± 1 e ± 2 para as geometrias livre (linha a traços) e planar (linha contínua). Os espectros das moléculas neutras indo e semi são muito semelhantes entre si, elas têm o limiar de absorção em torno de 2.48 - 3.0 eV e um pico muito intenso cerca de 5.0 eV. Só no caso da hidroquinona estes valores são bem diferenciados, começa a absorver em torno de 4.24 eV e possui um pico cerca de 6.18 eV.

Agora, se nós observamos os resultados da primeira excitação para o molécula com carga -1, a hidroquinona absorve em torno de 0.7 eV (ver Figura 1.6), este é o valor mais baixo de todas as moléculas.

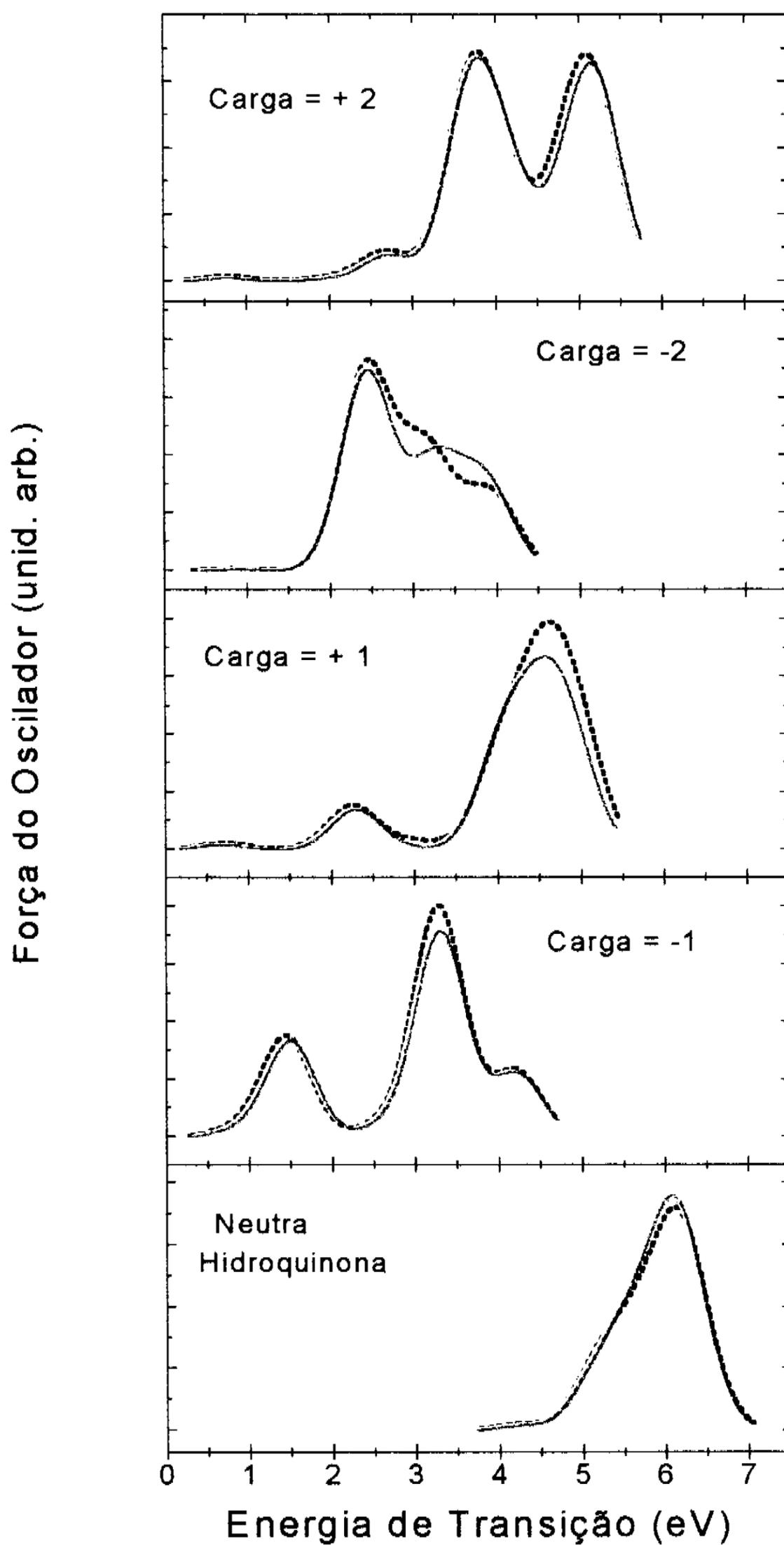


Figura 1.6. Simulação do espectro de absorção ótica do monômero da hidroquinona, em sua forma neutra e com carga (± 1 , ± 2), apresentamos os espectros para as geometrias livre (linha a traços) e planar (linha contínua).

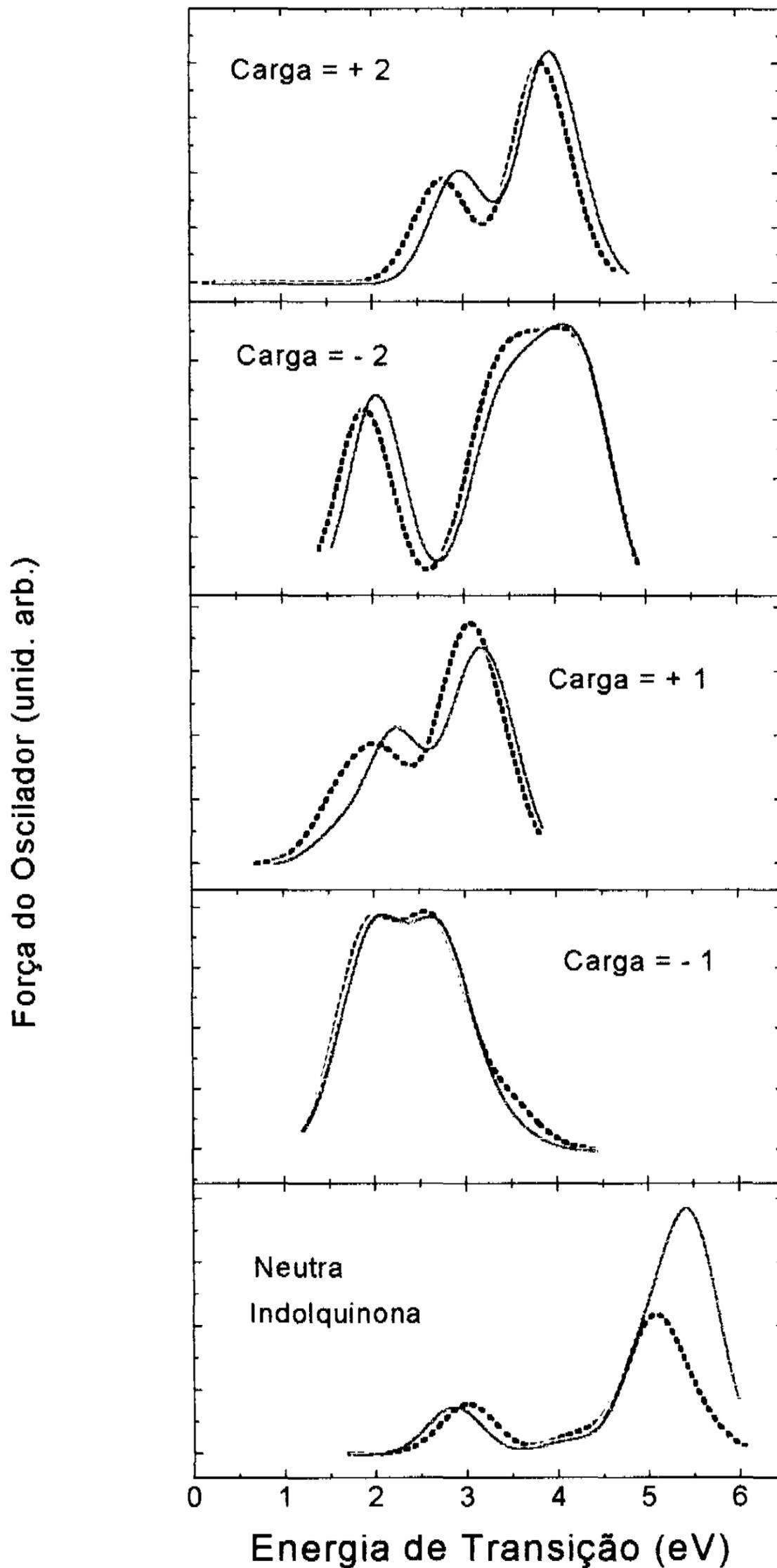


Figura 1.7. Simulação do espectro de absorção ótica do monômero da indolquinona, em sua forma neutra e com carga (± 1 , ± 2), apresentamos os espectros para as geometrias livre (linha a traços) e planar (linha contínua).

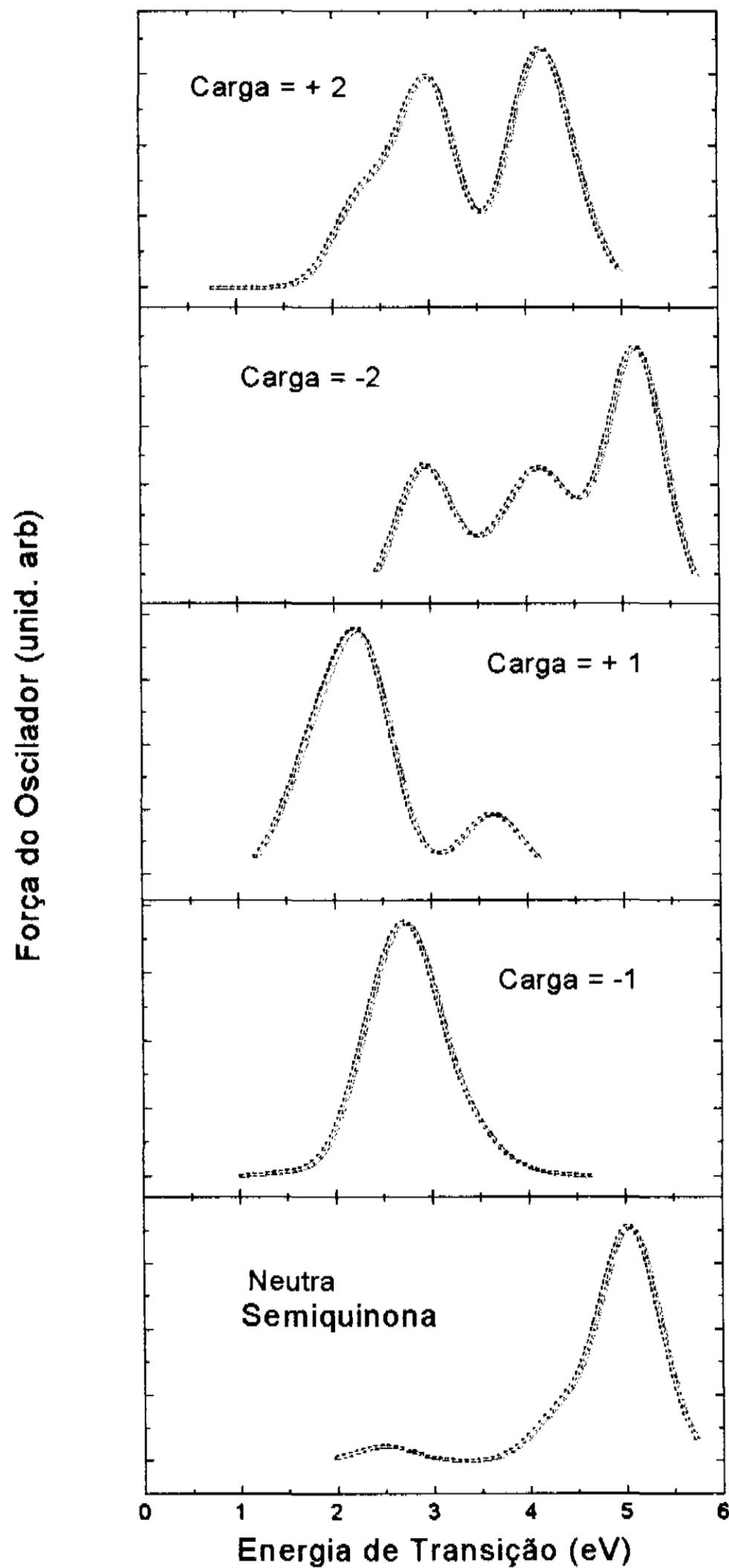


Figura 1.8. Simulação do espectro de absorção ótica do monômero da semiquinona, em sua forma neutra e com carga (± 1 , ± 2), apresentamos os espectros para as geometrias livre (linha a traços) e planar (linha contínua).

Estes resultados obtidos para monômeros (neutros e íons) estão em boa concordância com os dados experimentais e são totalmente consistentes com o modelo de semicondutor proposto para as eumelaninas (apresentam um gap de 1 eV e uma absorção contínua e crescente em direção ao U.V.) [Longuet-Higgins, 1960].

Existe uma forte evidência experimental dos estudos de Raios-X que apresentam as eumelaninas com porções planares semelhante às observadas para o grafite. A presença de grandes estruturas planares (os processos de dimerização induzem um desvio do gap ótico para o vermelho, como veremos no proximo capítulo) são fatores que contribuem para uma grande delocalização π e conseqüentemente decrescem o valor do gap ótico. Também considerando que há um significativo ganho energético pela captura eletrônica e o fato bem conhecido de que existem elétrons aproveitáveis nos processos biológicos da síntese da eumelanina, podemos esperar um número não desprezível de ânions presentes nas amostras.

1.4 - Resumo e Conclusões

Estudamos a estrutura eletrônica das moléculas 5,6,indolquinona, e suas formas reduzidas (semiquinona e hidroquinona) em seus estados neutro e iônicos, com o uso dos métodos semi-empíricos PM3 (Parametric Method 3) [Stewart, 1989] e ZINDO/S-CI (Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap - Spectroscopic version - Configuration

Interaction) [Ridley e Zerner, 1987]. Essas moléculas são consideradas como compondo a maior parte do pigmento biologicamente ativo das melaninas.

Nossos resultados mostram que essas estruturas são basicamente planares, em conformidade com dados experimentais de Raios-X [Thathachari, 1976]. Nossos resultados também mostram que elas são aceitadoras de um elétron, e em alguns casos até de dois elétrons. Essa é a primeira confirmação teórica usando métodos sofisticados dessa propriedade [Bolívar et al., 1997a]. Esse fato pode ter implicações biológicas diretas, pode ser a base física de um mecanismo de proteção celular baseado na captura e estabilização de radicais livres, potencialmente citotóxicos [McGinness e Proctor, 1973; Proctor et al., 1974; Strzelecka, 1982; Galvão e Caldas, 1990a; 1990b]. Os dados da simulação da absorção ótica mostram dados compatíveis com o modelo de um semicondutor orgânico [Longuet-Higgins, 1960; Galvão, 1989].

CAPÍTULO 2

Estrutura Eletrônica de Dímeros de Eumelanina

2.1 Introdução

Melanina é um nome genérico aplicado à polimerização de produtos (pigmentos) advindos da oxidação de certos fenóis [Piatelli et al., 1962]. Eles estão muitas vezes associados a proteínas [Dubeux, 1986; Pascutti e Ito, 1992]. Estes pigmentos podem ser obtidos pela transformação metabólica da tirosina por meio da 3,4,dihidroxi-fenilalanina e 5,6 indolquinona.

Embora sejam bem conhecidos os caminhos que levam à formação de melanina natural, pouco se sabe com certeza sobre a estrutura química destes polímeros. Apesar de muitos anos de investigação a estrutura e composição destes polímeros ainda não foram completamente elucidados, mas não restam dúvidas de que as unidades monoméricas envolvidas relacionam-se com a molécula 5,6,indolquinona ou seus precursores [Swan e Waggott, 1970].

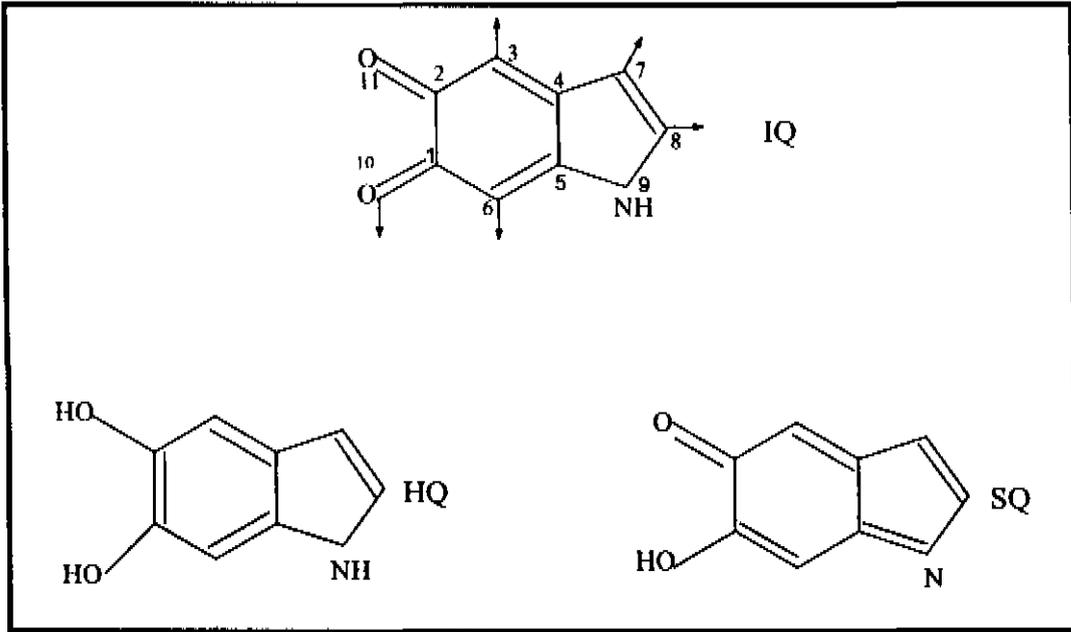


Figura 2.1. Esquema das moléculas 5,6, Indolquinona (IQ) e suas formas reduzidas hidroquinona (HQ) e semiquinona (SQ); os sítios ativos estão indicados na IQ.

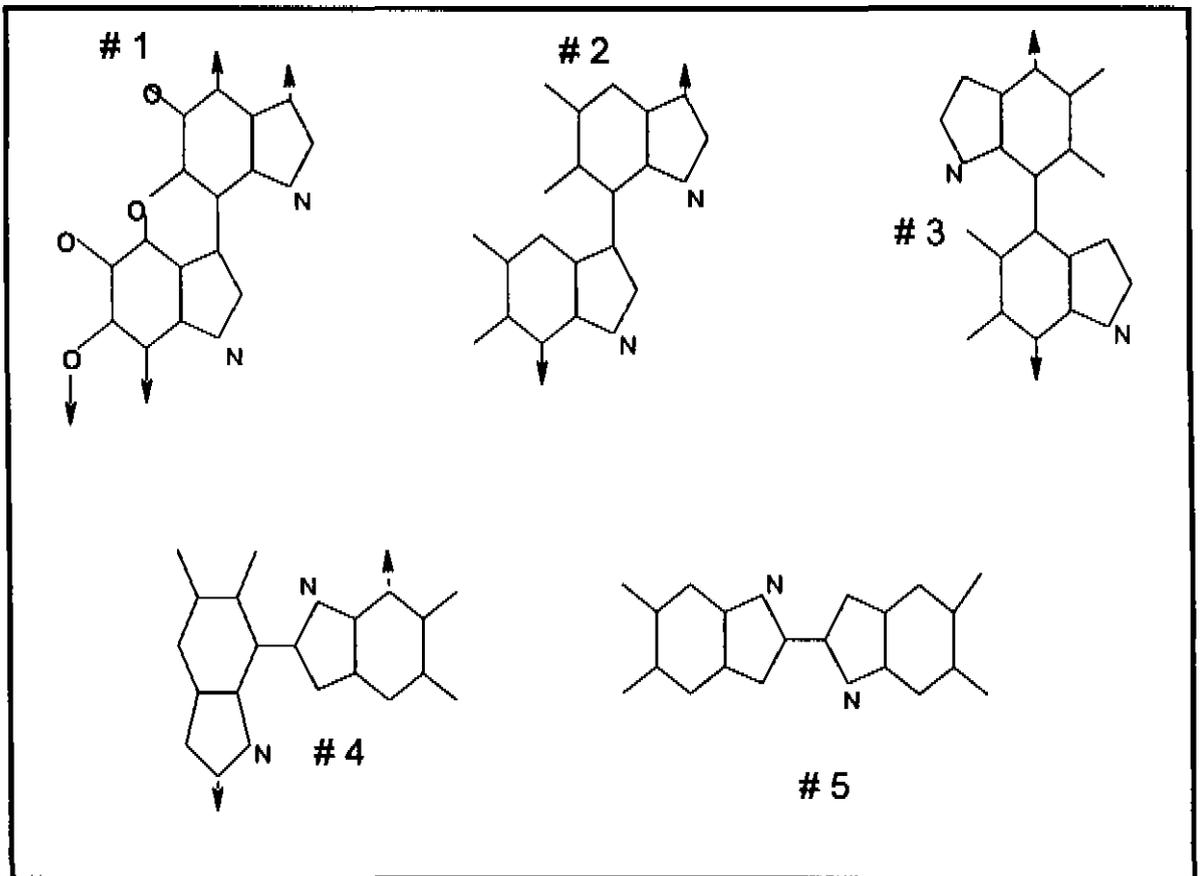


Figura 2.2. Representação Esquemática dos Dímeros de Eumelanina. As setas indicam as direções de polimerização.

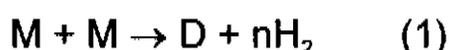
Os estudos feitos, em particular os de Raper-Mason [Raper, 1928-Mason, 1967] têm demonstrado que a formação da 5,6,dihidroindol desempenha um papel fundamental na biosíntese das melaninas. Admite-se em geral que as etapas seguintes da biogênese destes compostos compartilham uma polimerização oxidativa da indolquinona, mas existem sérias divergências no que concerne ao mecanismo de polimerização.

Quanto às possíveis estruturas de polimerização, nada se conhece com absoluta certeza. Entre os modelos propostos a partir de dados de análise química estão a ligação pelos sítios 7-6 e 3-6 (Figura 2.1) [Mason, 1967], sendo estes sítios considerados mais ou menos equivalentes. Modelos mais recentes, com ligações 8-8 e 8-3 foram propostos [Corradini et al. 1986; 1987]. Baseados no estudo da molécula de 5,6,indolquinona e suas formas reduzidas, Galvão e Caldas [Galvão e Caldas, 1988; 1989; 1990a; 1990b] obtiveram indícios que confirmam estes aspectos.

Baseando-nos nos diferentes modelos propostos para os possíveis caminhos de polimerização da melanina nós pretendemos efetuar um estudo da otimização da geometria de um conjunto de dímeros (Figura 2.2) da 5,6,indolquinona e suas formas reduzidas, semiquinona e hidroquinona, que com base em estudos anteriores citados julgamos serem as mais prováveis de existirem nos pigmentos sintéticos e naturais.

Efetuamos o estudo da otimização das geometrias com o PM3. Os cálculos foram realizados com a utilização do MOPAC. Uma vez obtida a

geometria nós procedemos a um estudo comparativo de várias grandezas eletrônicas, iniciando com o custo energético de dimerização. Este valor é obtido do balanço energético dos monômeros, dos dímeros e dos hidrogênios que participam das reações, segundo a equação:



Para o cálculo das geometrias dos dímeros, consideramos dois casos, o primeiro em que a geometria é relaxada livremente que chamamos conformação não planar e no segundo em que nós restringimos as nossas moléculas para que fiquem no plano, ou seja, os monômeros não estão girados um em relação ao outro em nenhuma estrutura. Estes últimos cálculos são realizados baseado nos resultados de estudos de Raios-X [Thathachari, 1976] para as melaninas sintéticas e naturais. Embora estes resultados não permitam determinar com certeza quais são os tipos de monômeros presentes em um tipo particular de melanina e como estes estão interligados, deixam pouca dúvida que os monômeros presentes são moléculas planares como o catecol ou a indolquinona, ou moléculas como a dopa ou dopaquinona que contém porções planares. Estes dados mostram também que na maioria das amostras de melanina não importando sua origem ou forma de preparação, grupos planares tendem a se alinhar de forma paralela com uma separação entre camadas em torno de 3.4 Å. 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 intercamadas de $\approx 3.4 \text{ \AA}$ [Thathachari, 1976].

Tem sido argumentado que esta ordem de curto alcance observada não representa nenhuma nova informação, uma vez que se espera que moléculas planares se alinhem de forma paralela. Como é discutido abaixo isto nem sempre é verdade e na realidade esta informação sobre as melaninas é importante.

A 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 fornecem uma medida da extensão da ordem presente numa amostra é da ordem de 14 \AA , o que significa que o empilhamento contém uma média de 5 camadas paralelas. Os dados de difração também mostram que o empilhamento das camadas pode não ser exatamente uma em cima da outra, mas sim deslocadas lateralmente.

Entretanto, a existência de camadas paralelas nos agregados poliméricos não implica necessariamente que os monômeros nos dímeros isolados estejam numa conformação planar. É bem conhecido que certos dímeros (como os difenóis) que apresentam os monômeros girados 60° um em relação do outro ficam planares quando se forma o cristal molecular [dos Santos et al., 1989].

Por outro lado, se isto ocorre o custo energético para torná-los planares não deve ser alto, pois tornaria o processo de polimerização ou empilhamento difícil ou mesmo impossível.

2.2. GEOMETRIA E ESPECTROSCOPIA DOS DÍMEROS

Baseados nestes resultados, nós investigamos como é a variação das principais características eletrônicas dos dímeros (D2 ao D5) em função do ângulo dihedral entre os monômeros com exceção do dímero tipo D1 que é planar. Para este cálculo consideramos a relaxação da geometria. Na Figura 2.3 mostramos os resultados deste estudo em termos do calor de formação. Como podemos observar no gráfico a maioria das estruturas apresentam mínimos de energia fora da configuração planar, mas com exceção daqueles casos em que temos impedimentos estéricos ocasionando conformações de valor de calor de formação muito alto, as barreiras para a planaridade ou quase-planaridade são baixas e estão em conformidade com o esperado dos resultados de Raios-X.

Também pode ser visto desta figura que as estruturas apresentam mais ou menos o mesmo comportamento independentemente da forma química. Na polimerização das melaninas, espera-se que o custo relativo

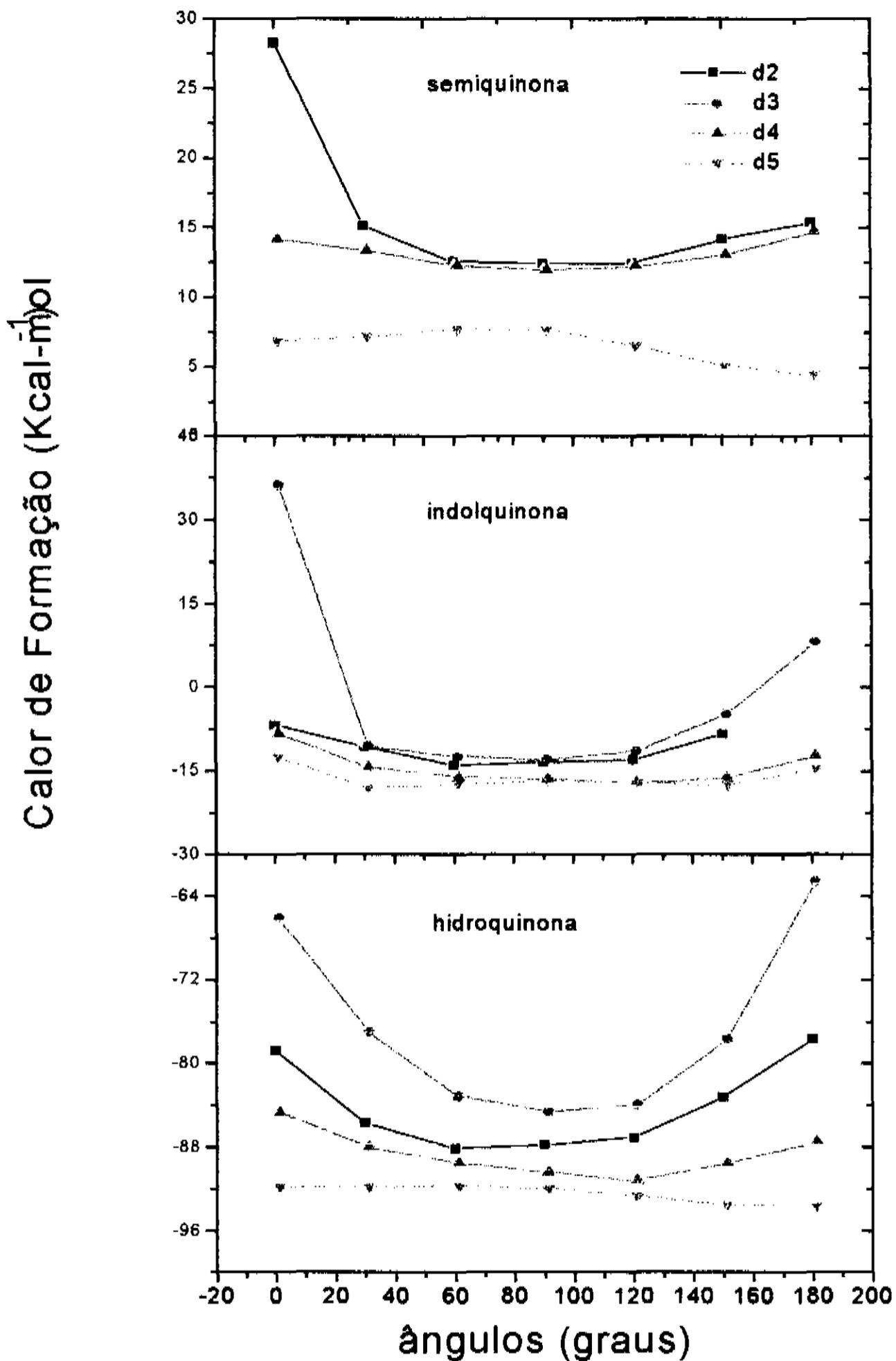


Figura 2.3. Valores de calor de formação (em Kcal/mol) para os dímeros, em função do ângulo dihedral entre os monômeros. Os dímeros estão indicados conforme a sua forma química: semiquinona, Indolquinona e hidroquinona e seguindo o padrão estrutural (D2, D3, D4, D5) definido na Figura 2.2. Resultados obtidos com PM3.

do processo de dimerização possa determinar as contribuições relativas (%) das diversas estruturas para o polímero amorfo. Nós realizamos os cálculos deste custo através das reações químicas de dimerização indicadas na equação 1. No que segue, apresentamos um sumário dos resultados obtidos com a análise energética da reação de dimerização para o custo de dimerização dos dímeros da hidro, indol e semi (tabela 2.1) quando são relaxados livremente e quando são obrigados a ficar no plano. Da tabela podemos ver que todos os dímeros não planares têm ganho de dimerização e só no caso planar para alguns deles se tem que fornecer energia para formá-los, como é o caso de D3 em todas suas formas químicas (precisa de uma energia da ordem de 1 - 1.4 eV para sua formação).

A tabela também nos mostra que a ordem de crescimento do custo energético de dimerização (caso planar) ocorre no sentido das estruturas D5, D4, D2, D1, D3 (com uma inversão do D2 e D4, na forma indol). No caso das estruturas não planares, observamos que a seqüência é basicamente a mesma: D5, D4, D2, D3, D1 (com uma inversão do D5 e D4, na forma indol).

Os resultados obtidos mostram que nos casos das moléculas não planares ou livres, como chamaremos daqui em diante, a reação de dimerização ocorre de forma espontânea. Mesmo para as estruturas planares somente D3 necessita de energia externa para ser formada.

Os resultados indicam a importância das ligações 8-8 e 8-3

Tabela 2.1. Custo de dimerização para os dímeros de todas as formas químicas estudadas. Estes valores são expressos em eV. O primeiro valor para cada estrutura refere-se às estruturas livres e o segundo às estruturas planares.

	Hidro (eV)	Indol (eV)	Semi (eV)
D1	-0.085		-0.211
	-0.085		-0.211
D2	-0.589	-0.451	-0.331
	-0.087	-0.140	-0.224
D3	-0.439	-0.371	-0.332
	1.060	0.976	1.387
D4	-0.660	-0.523	-0.462
	-0.649	-0.084	-0.337
D5	-0.824	-0.426	-0.783
	-0.818	-0.426	-0.784

(estruturas D4 e D5 que possuem os menores custos de formação), e que estão em concordância com as especulações feitas por Corradini [Corradini, 1986; 1987] a partir de dados experimentais. Estes resultados são uma indicação teórica da participação destes sítios nos processos de polimerização das melaninas.

Mesmo que o dímero 5 seja o mais estável e de menor custo de formação, a sua estrutura não permite seqüência de polimerização, assim é impossível que ele forme cadeias uniformes, mas ele poderia funcionar como uma "semente de nucleação", possivelmente um passo anterior à formação de um polímero que faça uso da ligação 8-3, como o D4, por exemplo. A pequena diferença de energia das duas mostra que isto pode ser possível.

Por outro lado, a comparação entre as estruturas 1 e 2 também é de grande interesse. No caso da estrutura semiquinóide planar, o custo de formação favorece o D2 por uma pequena diferença, mas no caso hidro a situação se inverte e cresce a diferença. No caso não planar a estrutura mais favorecida é o D2, sendo assim possível que o D1 seja formado a partir da dimerização do D2, já que a diferença estrutural é só a ausência de uma ligação (vide Figura 2.2) e a diferença de energia entre elas nos mostra que isto pode ser possível. Esta estrutura parece ser a mais indicada para a formação de camadas empilhadas, observadas nos estudos de Raios X [Thathachari, 1976].

Quanto à estrutura D3, de acordo com os resultados obtidos ela é a que têm os custos de formação maiores o que nos levaria a considerá-la no caso planar, como a mais inviável (nas três formas químicas). Este é um resultado que surpreende, pois esta estrutura (ligação 3-6) é considerada entre os modelos propostos como uma das mais prováveis, 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 são do tipo 3-6.

Talvez, como foi sugerido por Galvão e Caldas [Galvão e Caldas, 1988], à medida que o comprimento da cadeia polimérica aumenta, o comportamento eletrônico comece a se diferenciar e, por alguma razão "funcional", estruturas com um custo energético mais elevado, como o D3, possam ser favorecidas.

Baseados nestes resultados é possível a existência de um tipo de polímero com vários tipos de ligações, o que nos leva a reforçar o modelo amorfo [Galvão e Caldas, 1989] para as melaninas.

A questão seguinte a responder é se os dímeros são ou não aceitadores de elétrons. Para isso fizemos a análise da captura eletrônica para cada um dos dímeros em suas diferentes formas químicas de forma similar ao que fizemos para os monômeros.

Até aqui, temos mostrado que os nossos dímeros não são moléculas planares, mas a energia necessária para torná-los planares é

bastante baixa. Baseando-nos nestes resultados nosso estudo continuará considerando somente as geometrias relaxadas livremente.

A tabela 2.2 mostra um sumário dos resultados PM3 para os valores do calor de formação, potencial de ionização, e momento de dipolo para os dímeros nas três formas químicas. Com relação ao potencial de ionização, que é a energia necessária para arrancar um elétron que está no último orbital molecular ocupado (HOMO), não existe ordem diferenciando as estruturas. A única coisa que se pode observar é que os maiores valores para o potencial de ionização são obtidos pelos dímeros da semiquinona e os menores pela hidroquinona, sendo este comportamento contrário ao observado nos monômeros.

O momento de dipolo mostra um comportamento similar ao do potencial de ionização, sem um padrão definido, mas as amplitudes de variação segue a ordem da forma semi (menor variação) para a hidro e a indol e seu valor mínimo é da estrutura D5.

Baseados nos cálculos para monômeros, sabemos que as estruturas não podem ser doadoras de elétrons, é assim que só consideramos a energética do processo de captura de um e dois elétrons. Estes resultados são indicados na tabela 2.3.

Da tabela observamos que todas as estruturas propostas têm um ganho energético com a captura de um elétron. Esse ganho oscila entre 12 e 29 Kcal-mol⁻¹ (0.7 e 1.3 eV) para os dímeros da hidro e entre 41 e 70

Tabela 2.2. Sumário dos resultados do método PM3 para dímeros da hidroquinona, indolquinona e semiquinona. Apresentamos os valores para o calor de formação (em Kcal/mol), do potencial de ionização (em eV), e do momento de dipolo (em Debye).

	Cal. de Form. (Kcal-mol ⁻¹)			Potencial de Ion. (eV)			Dipolo (Debye)		
	Hidro	Indol	Semi	Hidro	Indol	Semi	Hidro	Indol	Semi
D1	-63.115		31.170	7.540		8.748	5.665		2.530
D2	-88.128	-14.875	12.449	8.024	8.844	9.123	2.570	4.456	2.850
D3	-84.662	-13.034	14.976	7.907	8.797	9.398	3.009	6.859	1.695
D4	-91.088	-16.518	11.980	8.069	8.818	9.148	2.792	8.122	3.400
D5	-93.536	-14.294	4.583	8.074	8.845	9.043	0.017	0.000	0.000

Tabela 2.3 Custo energético (em Kcal/mol) para a captura de um e dois elétrons para os dímeros de dos dímeros da hidroquinona, indolquinona e semiquinona. Resultados obtidos com o método PM3.

Carga	HQ's		IQ's		SQ's	
	-1	-2	-1	-2	-1	-2
D1	-20.675	51.110			-70.490	-58.819
D2	-12.233	57.742	-55.018	-26.699	-67.076	-58.004
D3	-23.720	50.130	-48.265	-47.053	-53.159	-47.471
D4	-22.228	35.765	-56.178	-46.192	-65.198	-41.810
D5	-29.887	11.103	-64.644	-64.960	-65.818	-67.617

Kcal-mol⁻¹ (2.3 e 3.1 eV) para os da semi. Estes valores são maiores que os obtidos para os monômeros.

Além disso, os dímeros da indol e da semi são também energeticamente favorecidos com a captura de dois elétrons, mas isto não acontece com algumas das formas hidro. O ganho com esta captura é em média de 0 a 1 eV menor que a captura de um elétron isolado. Estes resultados confirmam a previsão de Galvão e Caldas [Galvão e Caldas, 1988], de que as cadeias isoladas (fase em solução) podem capturar dois elétrons. Um desses elétrons seria emitido termicamente explicando a diferença do comportamento magnético de amostras na fase sólida.

Os resultados por nós obtidos sugerem que, devido à pouca diferença no custo de dimerização de prováveis estruturas da melanina, conjuntamente com o fato de que uma estrutura "semente" se encontra entre as mais prováveis, poderíamos esperar que a formação de um heteropolímero seja favorecida, o que está em concordância com o fato experimentalmente observado que as melaninas são amorfas. Nossos resultados também mostram que esses compostos podem-se comportar como aceitadores de elétrons.

Quais são as implicações biológicas desses fatos?

Em doenças como o mal de Parkinson existe uma destruição preferencial das células contendo melanina na região "negra" do cérebro. Análises pós-morte indicam uma alta concentração de radicais livres

(potencialmente cito-tóxicos) nessa região. O fato que as melaninas possam atuar como aceitadores de elétrons poderia ser a base de um mecanismo de defesa celular contra radicais livres, através da captura e estabilização dos mesmos [Mason et al., 1960; Blois et al., 1964].

Por outro lado qual é a vantagem de ser um amorfo do ponto de vista biológico?

Considerando-se que a função básica das melaninas é a fotoproteção e que parte desse mecanismo consiste em dissipar a radiação incidente na forma de calor, a estrutura amorfa poderia tornar o mecanismo de dissipação de calor mais eficiente via o mecanismo de acoplamento elétron-fónon. Mas esse mecanismo requer a presença de uma certa ordem local para a propagação dos fónons, constituindo assim um mecanismo auxiliar de fotoproteção.

A última questão que fica por resolver é: será que os resultados óticos para os dímeros nas três formas químicas (hidroquinona, indolquinona e semiquinona), são compatíveis com dados obtidos experimentalmente ?.

Para resolver esta questão é então necessário fazer o cálculo das propriedades espectroscópicas.

Nós investigamos, de maneira completamente similar ao caso dos monômeros, a estrutura eletrônica (forma neutra e íons) dos dímeros selecionados (Figura 2.2), nas suas diversas formas químicas utilizando o método ZINDO-S/CI [Ridley e Zerner, 1987].

As figuras 2.4 a 2.6 mostram simulações dos espectros de absorção dos dímeros em suas três formas; neutras (2.4), ânions -1 (2.5) e ânions -2 (2.6). De forma geral, os espectros de todas as moléculas neutras são muito semelhantes entre si e como era de esperar os dímeros começam a absorver em valores mais baixos em relação aos monômeros. No caso dos dímeros da hidroquinona eles possuem seu limiar de absorção em torno de 3.2 eV mas suas diferentes estruturas permitem encaixar seu primeiro pico de absorção em uma faixa entre 3.5 e 4.5 eV. Isto não acontece para os dímeros da indo e a semi, os quais começam a absorver em torno de 1.5 eV e possuem seu primeiro pico bem determinado na faixa dos 2.5 eV. No caso da indolquinona este pico é comum centrado para todos os dímeros. Este resultado ligado aos efeitos de empilhamento poderiam reduzir apreciavelmente o *gap* do material no caso do polímero, indo este para um valor em torno de 1.5 eV. Estes resultados para o caso das moléculas neutras estão em boa concordância com os resultados experimentais que existem para amostras sintéticas e naturais de melaninas que apresentam o *gap* na ordem de 1.5 eV.

Após a captura eletrônica, o espectro de absorção varia consideravelmente para todas as moléculas; como é de se esperar o limiar de absorção e o primeiro pico são deslocados para energias mais baixas. Aqui se observa uma diferença entre a hidroquinona, em que o

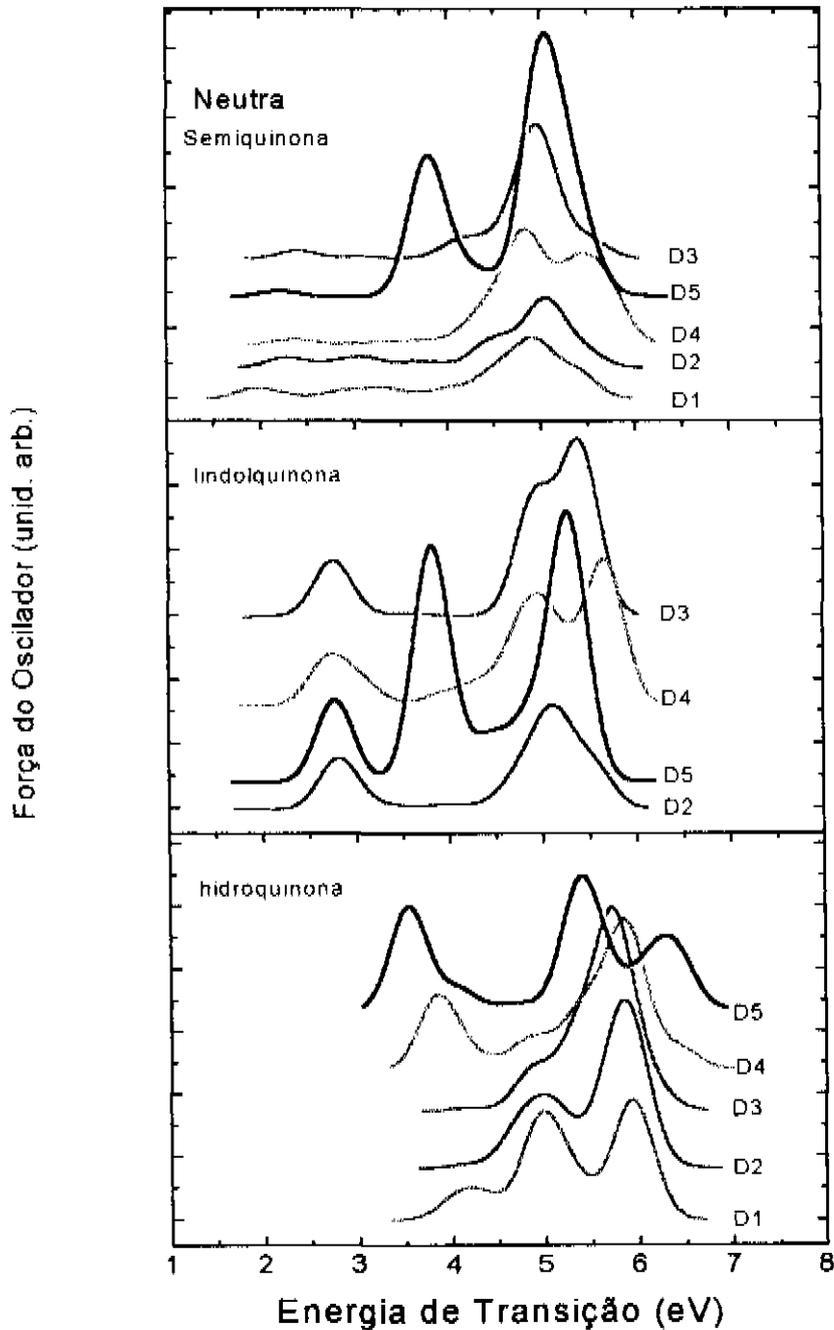


Figura 2.4. Simulação dos espectros de absorção ótica dos dímeros da hidro, indo e semi em sua forma neutra. Estes resultados foram obtidos com o método ZINDO.

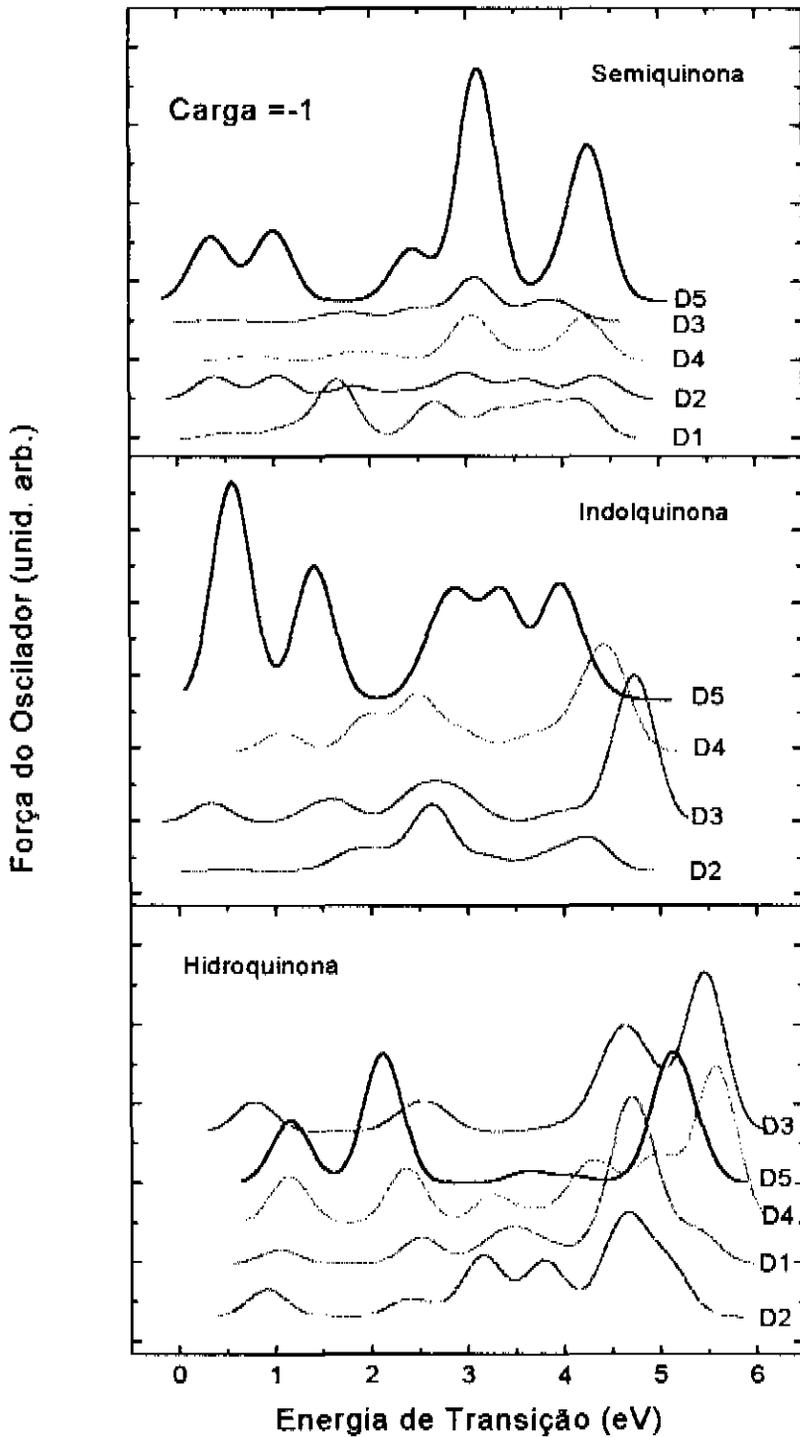


Figura 2.5. Simulação dos espectros de absorção ótica dos dímeros da hidro, indo e semi com carga -1. Estes resultados foram obtidos com o método ZINDO.

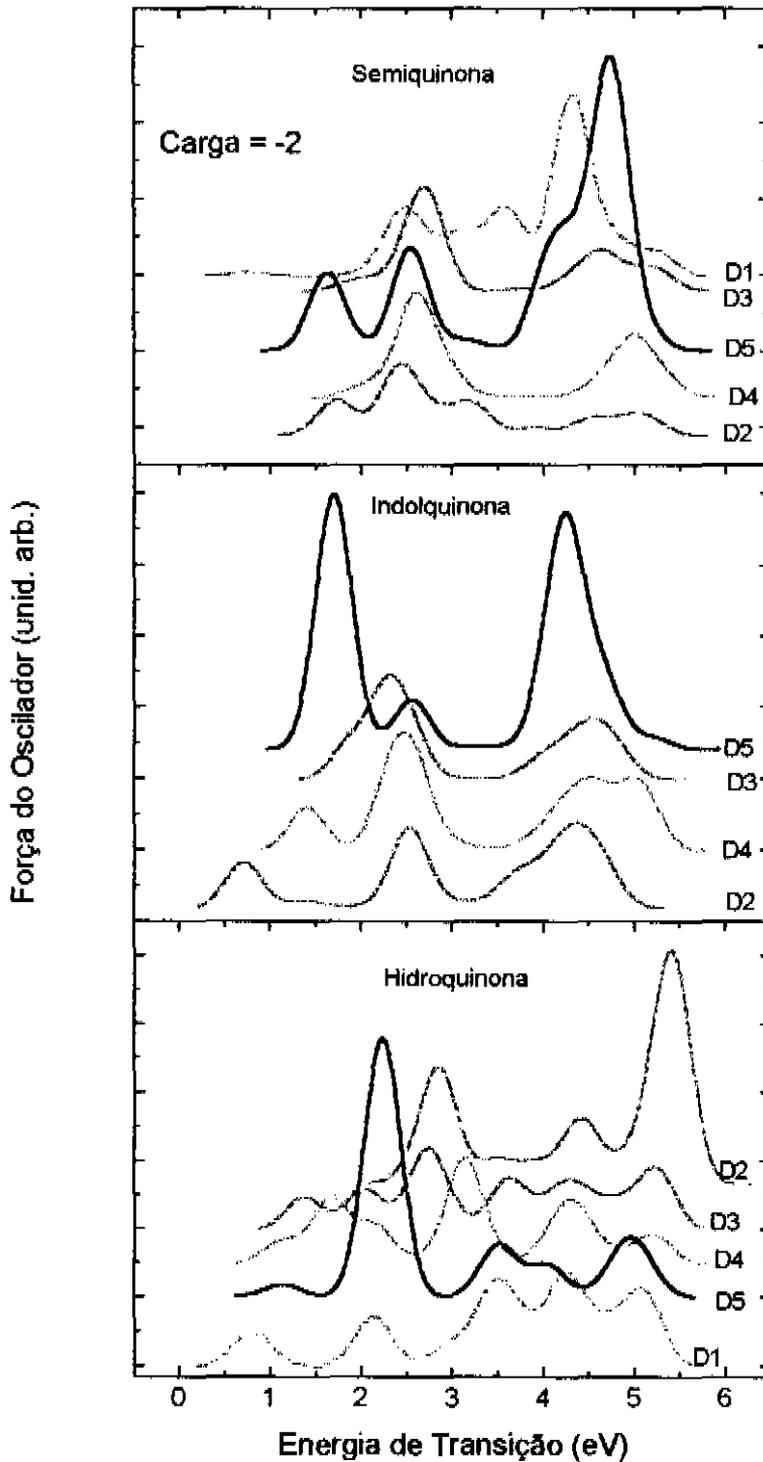


Figura 2.6. Simulação dos espectros de absorção ótica dos dímeros da hidro, indo e semi com carga -2. Estes resultados foram obtidos com o método ZINDO.

limiar de absorção se desloca para 1.0 eV no caso dos íons -1 , e as demais moléculas onde o limiar é reduzido para cerca de 0.5 eV. Os espectros de absorção simulados dos dímeros dos íons -2 exibem as mesmas características discutidas acima para os espectros dos íons -1 . Em todos os casos, o limiar de absorção e o primeiro pico estão bastante próximos entre si e apresentam variações semelhantes.

As principais contribuições para a composição das primeiras transições e a transição mais forte (primeiro pico) das moléculas neutra e com carga em suas três formas químicas são apresentadas nas tabelas 2.4, 2.5 e 2.6. A composição destas transições têm um padrão bem definido, nos casos dos dímeros D4 e D5 a contribuição dominante para o limiar de absorção é $|H \rightarrow L\rangle$ para todas as formas químicas. Para os outros dímeros não se observa correlação entre as contribuições, em alguns casos é predominante a transição $|H \rightarrow L+1\rangle$ ou $|H-1 \rightarrow L\rangle$ mas não seguem um padrão que permita correlacioná-los. Quanto às contribuições dominantes para o pico não se tem também um padrão, apresentando-se uma grande variedade de transições sem ter um domínio particular por alguma delas nas diferentes estruturas estudadas.

Quando é introduzida carga na molécula (-1 , -2) se observa que a contribuição dominante para o limiar de absorção em quase todas as estruturas moleculares é a transição $|H \rightarrow L\rangle$. O mesmo comportamento

Tabela 2.4. Coeficientes de expansão de CI para dímeros otimizados livremente. Resultados para as moléculas neutras e íons negativos (-1,-2) da hidroquinona.

Mol	C.	Limiar de Absorção			Máximo de Absorção		
		Energ. (eV)	For. do oscil.	Estado excitado	Energ. (eV)	For. do oscil.	Estado excitado
D1	0	3.791	0.0154	-0.504 H→L+1> 0.469 H-1→L>	5.928	0.8291	0.466 H-1→L+4> 0.397 H-2→L+2>
	- 1	1.007	0.0521	0.941 H→L> 0.162 H-1→H>	4.622	0.389	0.412 H-2→L> 0.395 H-4→L>
	- 2	0.673	0.0594	0.675 H→L> 0.651 H→L+1>	4.199	0.3181	0.537 H-2→L> 0.491 H-1→L+2>
D2	0	4.100	0.0096	-0.459 H-1→L> -0.406 H→L+3>	5.865	0.4963	-0.463 H-3→L+3> 0.428 H-1→L+6>
	- 1	0.876	0.1025	-0.877 H→L> -0.277 H-1→L>	3.117	0.2215	-0.572 H-1→L> -0.292 H-1→L>
	- 2	2.494	0.0378	0.946 H→L+1> -0.227 H→L,L+1>	5.394	0.7229	0.519 H-1→L+3> -0.414 H-2→L+2>
D3	0	4.146	0.0138	0.678 H-2→L+3> 0.283 H→L+1>	5.720	0.9078	-0.658 H-3→L> -0.615 H-1→L+2>
	- 1	0.753	0.1139	-0.932 H→L> 0.216 H→L+1>	5.399	0.3847	0.433 H-3→L+3> -0.410 H-2→L+1>
	- 2	1.335	0.1397	-0.740 H→L> -0.469 H→L+2>	2.720	0.3152	0.419 H→L+4> 0.417 H→L+3>
D4	0	3.792	0.5246	0.763 H→L> -0.448 H-1→L>	5.853	1.1181	0.581 H-3→L+1> 0.322 H-3→L+2>
	- 1	1.102	0.1817	0.910 H→L> -0.161 H-1→L>	5.569	0.5254	0.557 H-3→L+1> 0.531 H-3→L+1>
	- 2	0.975	0.0137	-0.780 H→L+1> 0.426 H→L,L+1>	3.107	0.4615	-0.625 H→L+4> 0.383 H→L>
	0	3.546	0.9903	0.913 H→L> 0,228 H-2→L>	3.546	0.9903	0.913 H→L> 0.228 H-2→L>
D5	- 1	1.157	0.2372	-0.914 H→L> 0.150 H-4→L>	2.117	0.4904	0.814 H-1→H> -0.218 H-1→L+3>
	- 2	1.142	0.0541	0.782 H→L+2> 0.388 H→L>	2.237	1.1373	-0.877 H→L> 0.433 H→L+2>

Tabela 2.5. Coeficientes de expansão de CI para dímeros otimizados livremente. Resultados para as moléculas neutras e íons negativos (-1,-2) da indolquinona.

Mol	C	Limiar de Absorção			Máximo de Absorção		
		Energ. (eV)	For. do oscil.	Estado excitado	Energ. (eV)	For. do oscil.	Estado excitado
D2	0	2.724	0.1152	-0.818 H→L> 0.397 H-1→L>	5.057	0.2851	0.562 H→L+2> 0.270 H-5→L>
	- 1	0.511	0.0037	0.984 H→L> -0.114 H→L>	2.640	0.1013	0.852 H-3→L> 0.745 H-3→L>
	- 2	0.678	0.1604	-0.748 H→L> 0.329 H→L>	4.301	0.1607	0.488 H→L+7> 0.280 H-1→L+4>
D3	0	2.279	0.0023	0.506 H-2→L> 0.439 H-3→L>	5.342	0.2740	0.411 H-1→L+2> 0.401 H→L+1,L+2>
	- 1	0.314	0.0410	-0.963 H→L> 0.172 H-1→H>	4.773	0.1707	0.656 H-1→L+2> 0.582 H-1→L+2>
	- 2	1.789	0.0605	-0.774 H→L> 0.369 H→L>	2.305	0.1832	0.653 H→L+1> -0.519 H→L+2>
D4	0	2.657	0.1718	0.815 H→L> 0.486 H-1→L>	5.599	0.2881	-0.426 H-1→L+3> 0.413 H-5→L>
	- 1	1.051	0.0420	0.878 H→L> -0.217 H-1→L>	2.447	0.1129	0.880 H→L> -0.217 H-1→L>
	- 2	1.373	0.1550	-0.654 H→L> 0.562 H-1→H>	2.589	0.2239	0.445 H-1→H> 0.419 H→L+1>
D5	0	2.776	0.3215	-0.863 H→L> 0.460 H-1→L+1>	5.282	1.025	0.614 H→L+4> 0.372 H-1→L+5>
	- 1	0.566	0.4489	0.955 H→L> 0.183 H-1→H>	0.566	0.4489	0.955 H→L> 0.183 H-1→H>
	- 2	1.704	0.8956	-0.810 H→L> 0.466 H→L+1>	1.704	0.8956	-0.810 H→L> 0.466 H→L+1>

Tabela 2.6. Coeficientes de expansão de CI para dímeros otimizados livremente. Resultados para as moléculas neutras e íons negativos (-1,-2) da semiquinona.

Mol	C	Limiar de Absorção			Máximo de Absorção		
		Energ. (eV)	For. do oscil.	Estado excitado	Energ. (eV)	For. do oscil.	Estado excitado
D1	0	1.885	0.0614	-0.727 H→L+1⟩ 0.624 H→L⟩	4.927	0.2328	-0.467 H-3→L⟩ -0.355 H-2→L+1⟩
	- 1	0.501	0.0172	0.886 H→L⟩ 0.186 H-2→L⟩	1.622	0.1515	-0.895 H-1→L⟩ -0.824 H-1→L⟩
	- 2	0.761	0.0142	0.968 H-1→H⟩ -0.174 H→L⟩	4.289	0.5380	0.926 H-4→L⟩ 0.194 H-1→L+1⟩
D2	0	2.235	0.0560	0.808 H→L⟩ -0.458 H→L+1⟩	5.031	0.3917	-0.420 H→L+2⟩ -0.401 H-2→L⟩
	- 1	0.359	0.0600	0.897 H→L⟩ 0.198 H-1→L⟩	1.008	0.0635	-0.677 H-1→H⟩ -0.372 H-1→L⟩
	- 2	1.572	0.0252	0.671 H-1→L⟩ -0.391 H-1→H⟩	2.395	0.1850	0.535 H→L,L+1⟩ 0.511 H→L+2⟩
D3	0	2.325	0.0284	-0.702 H-1→L⟩ 0.615 H→L⟩	4,875	0.3157	0.480 H→L⟩ 0.418 H-1→H⟩
	- 1	0.439	0.0056	0.970 H→L⟩ 0.137 H-4→L⟩	3.649	0.1028	-0.737 H-4→H⟩ 0.459 H-1→L+3⟩
	- 2	1.840	0.0165	0.788 H→L⟩ 0.304 H-1→H⟩	2.585	0.1956	0.592 H→L+1⟩ -0.519 H→L+2⟩
D4	0	2.338	0.0230	-0.715 H→L⟩ 0.512 H-1→L+1⟩	4.756	0.5043	0.445 H-2→L⟩ -0.438 H-1→H⟩
	- 1	0.756	0.0151	0.943 H→L⟩ 0.169 H-2→L⟩	3.021	0.1104	0.641 H-4→H⟩ -0.455 H-1→L+3⟩
	- 2	1.928	0.0056	-0.760 H-1→L⟩ -0.577 H-2→H⟩	2.574	0.2553	0.613 H→L+1⟩ 0.520 H→L+2⟩
D5	0	2.214	0.0395	0.907 H→L⟩ -0.354 H-1→L+1⟩	5.002	1.3232	0.676 H→L+2⟩ -0.455 H-2→L⟩
	- 1	0,351	0.1635	-0.921 H-1→L+1⟩ -0.281 H-1→H⟩	3.127	0.5970	-0.662 H-2→L⟩ -0.450 H→H⟩
	- 2	1.636	0.2573	0.782 H→L⟩ -0.379 H-2→L⟩	4.731	0.6168	-0.520 H→L+4⟩ -0.393 H→L+2⟩

observado para o pico nas moléculas neutras se apresenta nos dímeros ionizados.

Estes resultados em conjunto com os obtidos para os monômeros são uma nova confirmação teórica, utilizando-se técnicas sofisticadas como o PM3 e o ZINDO, da possibilidade das melaninas, consideradas formadas a partir da 5,6,indolquinona e suas formas reduzidas, poderem funcionar como aceitadores de elétrons. Este aspecto ligado à resposta ótica (cujos valores obtidos estão coincidentemente próximos aos observados experimentalmente [Strzlecka, 1982]) demonstram que o modelo de um semicondutor orgânico proposto por Longuet-Higuins em 1960 para as melaninas é consistente.

2.3. Sumário e Conclusões

As melaninas são um pigmento biológico que se encontra na natureza, dos fungos ao homem, geralmente classificadas em eumelaninas feomelaninas e alomelaninas. Em particular nosso trabalho se restringiu ao estudo das eumelaninas, através de métodos semi-empíricos autoconsistentes.

Baseados nos estudos melanogênese de Raper-Mason [Raper, 1928, Mason, 1967], e de Swan (Swan, 1974) que apresentam as moléculas como a 5,6,indolquinona e suas formas reduzidas hidroquinona e semiquinona

como os monômeros majoritários, e a partir dos 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 (o que implicaria na delocalização de elétrons π). Os resultados de EPR mostraram a existência de elétrons desemparelhados localizados no máximo em umas poucas unidades moleculares, o que implicava na localização dos elétrons π , foi assim que em 1969 o modelo de polímero conjugado foi rejeitado. No trabalho de Galvão e Caldas em 1988, se mostra que é possível reconciliar os dados de EPR com o modelo conjugado, mas o estudo feito por eles está baseado em um modelo simplificado que não permite analisar importantes questões.

Baseados nestes resultados e nos estudos desenvolvidos neste trabalho de tese, com métodos semi-empíricos pudemos explicar não só a possibilidade de este material ser um polímero amorfo (mesmo que ele seja sintetizado enzimaticamente ou por autoxidação), baseados nos custos de dimerização semelhantes, como também confirmar que as diferentes estruturas moleculares podem ser aceitadores de elétrons [Bolivar et al., 1997a; 1997b]. Elas poderiam então ter a função de desativadores de radicais livres potencialmente cito-tóxicos, desempenhando assim uma função de proteção celular.

Ao mesmo tempo, nossos resultados óticos, estão em boa concordância com os resultados experimentais de amostras sintéticas e

naturais de eumelanina que apresentam um ombro e começam a absorver em torno de 0.5 eV [Crippa et al, 1978, Strzelecka, 1982]. A soma dos espectros daria a radiação do corpo negro, mostrando assim que o modelo de um semicondutor orgânico proposto para as melaninas é consistente.

Capítulo 3

Propriedades Óticas e Estruturais de Filmes Amorfos de Carbono Hidrogenado Produzidos por PECVD

3.1 Introdução

Filmes amorfos de carbono hidrogenado podem ser obtidos a partir da técnica de polimerização a plasma [Prohaska et al., 1989]. A estrutura e composição destes materiais dependem primeiramente do tipo de elementos orgânicos a serem depositados, mas também dos parâmetros de deposição, tais como a pressão do gás, a potência aplicada à descarga, a taxa do fluxo dos compostos e da temperatura e voltagem do substrato [Durrant e Bica, 1995a; 1995b]. Com uma escolha certa destes parâmetros podem ser produzidos polímeros com diferentes características e propriedades estruturais; mas a adição de substâncias

como flúor ou oxigênio na descarga podem também causar mudanças estruturais importantes no filme.

Apesar das múltiplas aplicações tecnológicas dos plasmas poliméricos o entendimento dos processos envolvidos na descarga ainda não estão completamente entendidos. Em particular, Durrant e colaboradores [Durrant et al., 1997a; 1997b] depositaram filmes de materiais amorfos dopados tanto com flúor (material de grande interesse devido à suas excelentes propriedades, por exemplo, baixo coeficiente de fricção, hidrofobicidade, etc.) quanto com oxigênio e observaram mudanças apreciáveis no *gap* das estruturas. No caso dos filmes dopados com flúor foi observado que para baixas concentrações de flúor o *gap* ótico diminuía e a partir de uma certa concentração este *gap* tornava a crescer (vide Figura 3.1a). Estes filmes prometem no futuro grandes aplicações óticas, como no caso de filmes depositados de misturas como C_2H_2 / SF_6 nos quais se observa que o índice refrativo decresce quando a proporção de SF_6 aumenta, aumentando assim o grau de fluoração do polímero.

A deliberada inclusão de oxigênio em filmes amorfos de carbono tem mostrado que a adição de uma pequena porcentagem de oxigênio em um vapor de tolueno para um sistema de deposição de radiofrequência (rf) produz uma redução nos átomos de carbonos não ligados na configuração sp^3 [Suefuji, et al., 1993]. Assim, devido à

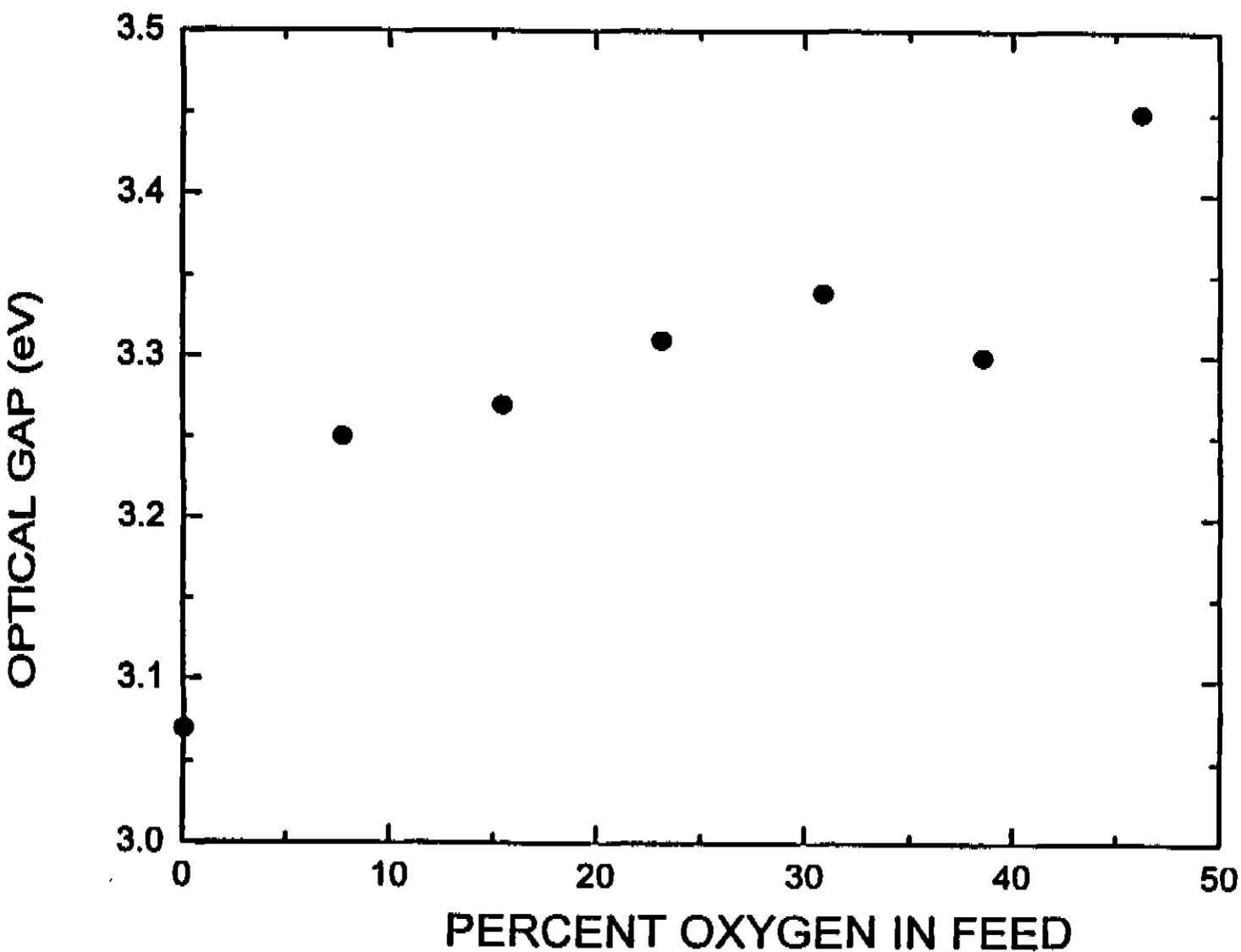
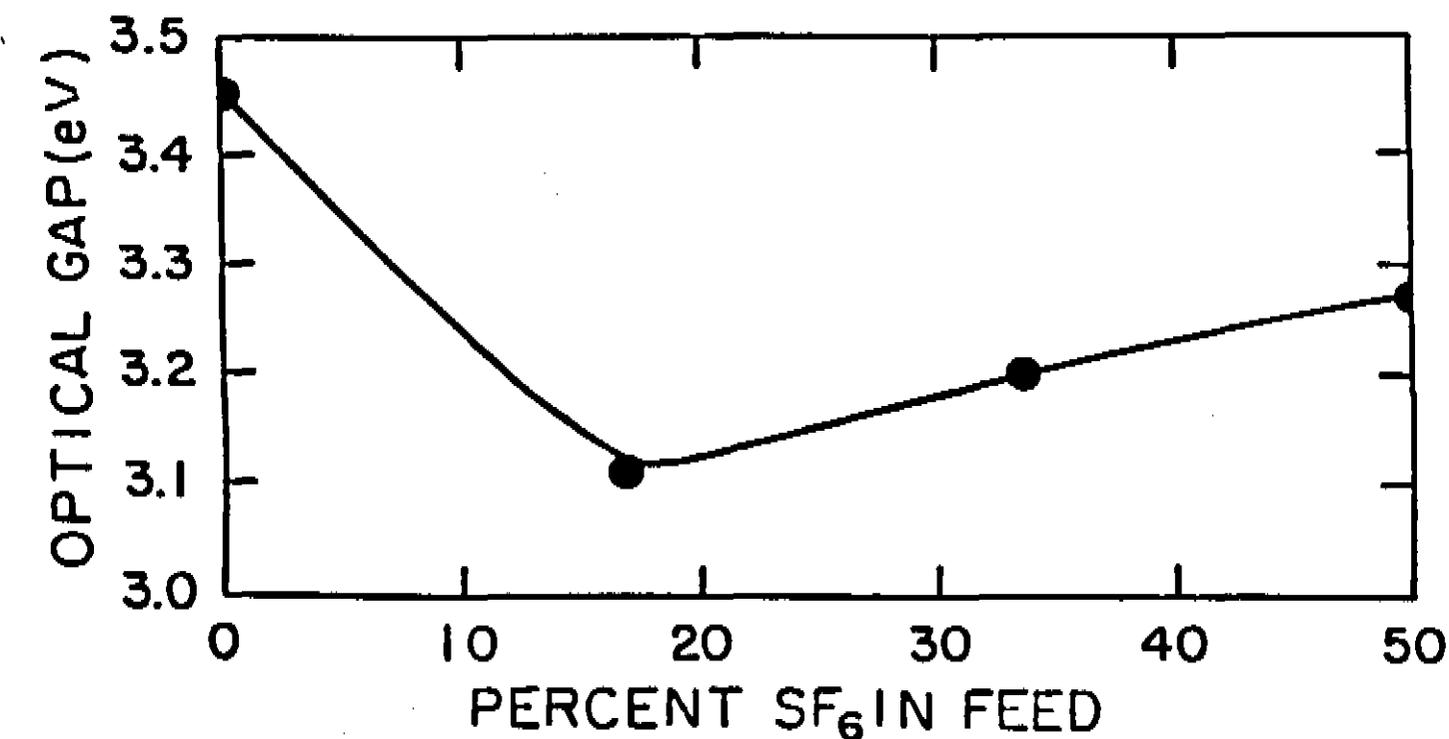


Figura 3.1. Gap ótico (em eV) de filmes depositados com plasmas de misturas de (a) Tolueno/ Trifluorotolueno como função da concentração de flúor e (b) C₆H₆/O₂/He/Ar [Durrant et al., 1997a; 1997b].

remoção de hidrogênio do filme quando o material está sendo dopado com oxigênio, se produz um aumento no *gap* ótico, e a superfície do filme tende a ser uniforme [Durrant et al., 1997b].

Baseados nestes trabalhos experimentais sobre materiais amorfos dopados tanto com flúor quanto com oxigênio, fizemos um estudo da estrutura eletrônica e das propriedades óticas de cadeias poliméricas semelhantes ao poliacetileno tentando simular os materiais depositados pela descarga e dar uma explicação qualitativa para os fenômenos observados.

3.2. Metodologia

Diante das dificuldades de não se ter uma descrição química detalhada dos filmes depositados, parte da investigação teórica dirigiu-se à procura de uma descrição mais precisa das propriedades geométricas, eletrônicas e óticas destas estruturas. Para isto, simulamos cadeias poliméricas lineares semelhantes ao poliacetileno a qual foi dopada com flúor ou com oxigênio, gradualmente. Como outro problema importante nestes materiais era a reticulação, também foram simuladas cadeias reticuladas as quais apresentaram comportamentos óticos qualitativamente semelhantes às cadeias lineares.

Como as conformações geométricas influenciam drasticamente no comportamento eletrônico, foi necessário em primeiro lugar, estudá-las

desde o ponto de vista geométrico no sentido de se poder estabelecer uma metodologia comparativa com as estruturas reais. Além disso, é importante analisar como a descrição dos estados eletrônicos ou das transições do espectro de absorção ótica, se relacionam com o comportamento observado experimentalmente para o *gap* ótico dos materiais.

Nosso estudo foi feito utilizando-se a mesma metodologia para a otimização e caracterização das melaninas (PM3 para a otimização das geometrias e ZINDO-S/CI para o estudo das propriedades espectroscópicas). Para o estudo espectroscópico, utilizamos como *input* as geometrias otimizadas pelo PM3 e consideramos em cada cálculo tipicamente, da ordem de 200 configurações, com excitações simples. As linhas discretas foram alargadas por meio de gaussianas, com largura de 0.5 eV, para a simulação dos espectros.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1 Filmes Fluorados.

Investigamos as propriedades geométricas e espectroscópicas de cadeias poliméricas isoladas e ramificadas consistentes de oligômeros com dezesseis átomos de carbono com alternância de ligações simples e duplas (vide Figura 3.2). Diferentes configurações foram analisadas,

variando-se o número de átomos de hidrogênio na cadeia. Investigamos o efeito da incorporação de átomos de flúor nas amostras substituindo os respectivos átomos de hidrogênio, tentando-se utilizar configurações representativas da estrutura dos filmes estudados.

As estruturas apresentadas na Figura 3.2 correspondem ao estado de carga neutro destes oligômeros. Por enquanto vamos nos concentrar nas estruturas eletrônicas e geométricas dos sistemas propostos. Encontramos que as cadeias poliméricas puras (só com hidrogênio) não são planares, apresentando algumas delas uma certa rotação entre os átomos de carbono. Mas, quando substituímos os hidrogênios por flúor, observamos um entortamento da molécula em forma helicoidal e, é de se esperar que à medida que a cadeia cresça, maior vai ser a tendência de formar uma hélice. As cadeias poliméricas são bastantes sensíveis à incorporação de flúor.

As otimizações das geometrias foram efetuadas dentro do método PM3 (vide apêndice), e um sumário de resultados é apresentado na tabela 3.1. São tabulados, para todas as moléculas estudadas, o calor de formação (Kcal mol^{-1}), o momento de dipolo (Debye), o potencial de ionização (eV), bem como as diferenças em energias entre o último orbital ocupado (HOMO) e o primeiro desocupado (LUMO), em eV.

Da tabela observamos que o calor de formação diminui quando o flúor que entra substituindo os hidrogênios nos filmes é aumentado e, este aumento é maior quando o número de ligações duplas é diminuído

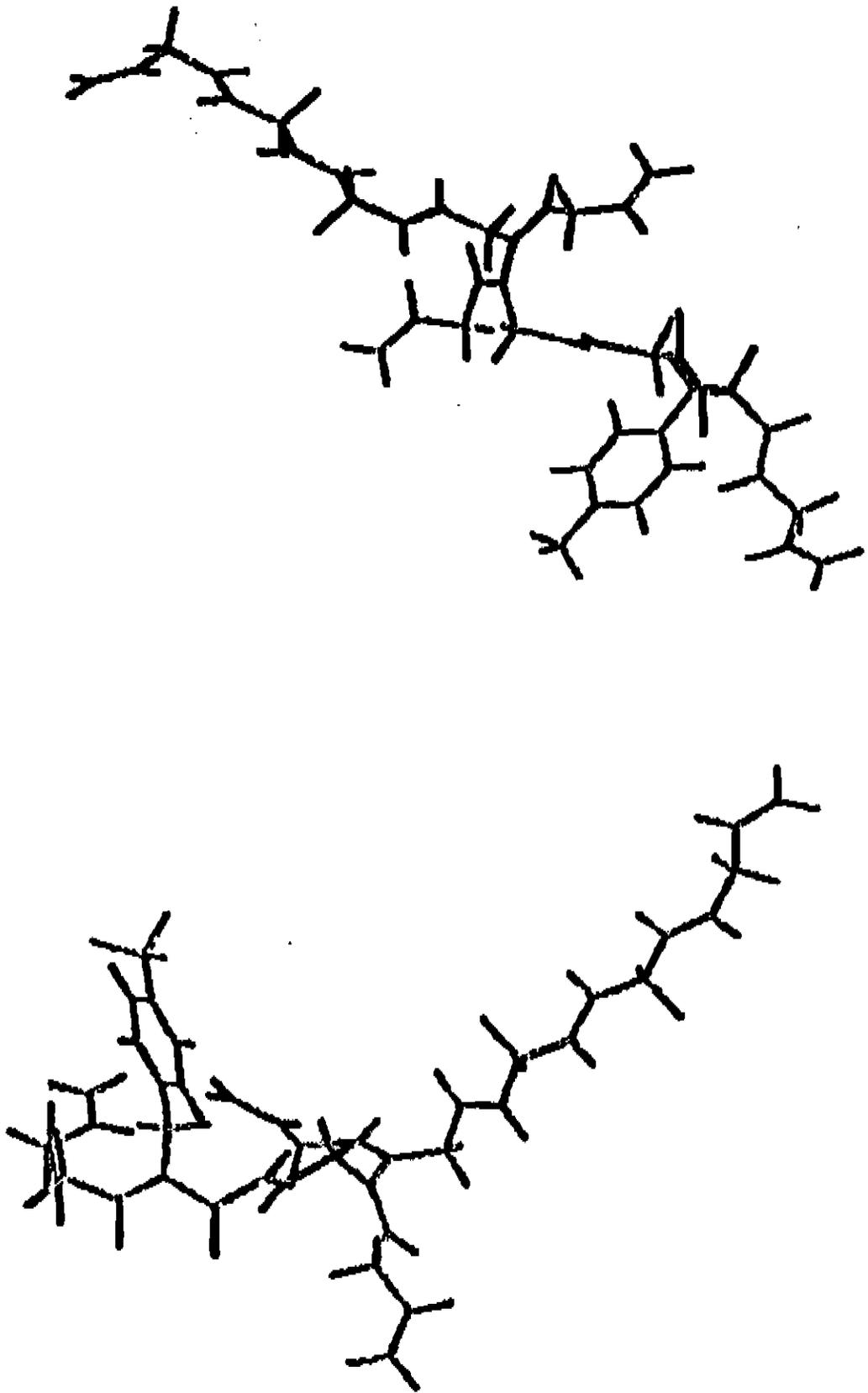


Figura 3.2. (a), (b) Alguns dos modelos estruturais estudados no presente trabalho. Na cadeia polimérica semelhante ao poliacetileno as ligações escuras indicam os átomos de flúor.

Tabela 3.1. Resultados dos cálculos PM3 para as cadeias representativas dos filmes depositados. Nela apresentamos o calor de formação (em Kcal/mol), o momento de dipolo (em Debye), o potencial de ionização (em eV) e a diferença (Δ) entre o LUMO e o HOMO (em eV) para cadeias lineares de 16 carbonos com substituição crescente de átomos de hidrogênio por átomos de flúor.

Concentr. de Flúor	Calor de Formação (eV)	Momento de Dipolo (Debye)	Potencial de Ionização (eV)	LUMO - HOMO : Δ (eV)
H	114.666	0.002	8.082	7.022
2F	28.375	0.404	8.250	6.924
4F	-57.919	0.001	8.474	6.939
6F	-138.834	0.036	8.750	6.935
8F	-227.683	0.051	8.849	6.879
10F	-309.643	0.047	8.901	6.822
12F	-398.643	1.207	8.998	6.818
14F	-478.510	1.717	9.278	6.879
16F	-565.909	0.401	9.425	6.974
18F	-645.645	0.801	9.686	6.967

na estrutura. Dos resultados obtidos para o momento de dipolo é pouco o que podemos extrair, observamos somente uma oscilação sem muita correlação entre os dados. Para o valor do potencial de ionização observamos de novo que à medida em que o flúor é aumentado na cadeia esse valor, que é a medida do último orbital ocupado, aumenta gradualmente.

Com relação aos resultados da diferença entre as energias dos orbitais estudados, que por simplicidade chamaremos Δ , observamos de forma qualitativa, já que o PM3 não é um bom método para estes cálculos, que à medida em que o flúor é adicionado na molécula se observam certas oscilações (de 4F até 12F) que mostram claramente a diminuição desta diferença.

Quando consideramos cadeias reticuladas partes de uma mesma molécula se aproximam muito das outras produzindo uma repulsão entre os átomos e assim, um aumento na energia de formação da mesma. Com relação à análise das diferenças de energias do último orbital ocupado e do primeiro desocupado, da simulação dos espectros de absorção ótica obtidas pelo ZINDO-S/CI, observamos o seguinte comportamento:

Quando a cadeia tem somente hidrogênio o valor do pico de absorção máximo é de 3.336 eV, que vai diminuindo até 3.236 eV quando ele tem mais ou menos o 70% de flúor, e de novo aumenta a 3.393 eV quando está completamente saturado.

As simulações dos espectros de absorção são apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4 para uma seqüência de moléculas nas que se observa o aumento gradual da quantidade de flúor. Nelas apresentamos a substituição sucessiva de átomos de hidrogênio por átomos de flúor.

Como foi mencionado anteriormente, esses espectros são obtidos de curvas gaussianas compensadas pela força do oscilador (f), da transição, que é uma medida de sua intensidade e é definida pela expressão:

$$f = \frac{8\pi^2 m_e \nu |\mu|^2}{3he^2}$$

onde m_e é a massa eletrônica, ν é a freqüência de transição, μ é o momento de dipolo, h a constante de Planck e e é a carga eletrônica. Em cada espectro a energia do maior pico pode ser associada à medida experimental do *gap* ótico.

Como pode ser observado das figuras, para uma baixa concentração de átomos de flúor o *gap* inicialmente decresce, mas a partir de uma certa concentração ele aumenta até que sua saturação é alcançada. Um efeito similar foi observado para cadeias saturadas ou cadeias com baixo comprimento de conjugação (menor densidade de ligações duplas C=C), como também para cadeias reticuladas. Como se observa na Figura 3.5, este efeito pode ser entendido em termos do movimento relativo dos estados eletrônicos ativos envolvidos na primeira transição eletrônica. Pode ser visto da figura que a diferença HOMO -

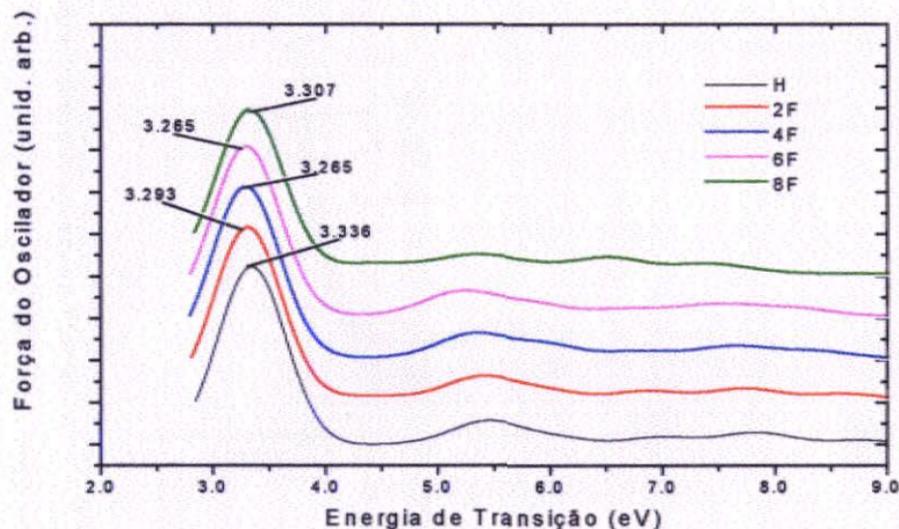


Figura 3.3. Simulação do espectro de absorção da cadeia polimérica semelhante à $C_{16}H_{18}$, modelada usando cálculos ZINDO, como função do número de átomos de flúor substituídos. Estas curvas são obtidas de gaussianas normalizadas compensadas pelo valor da força do oscilador.

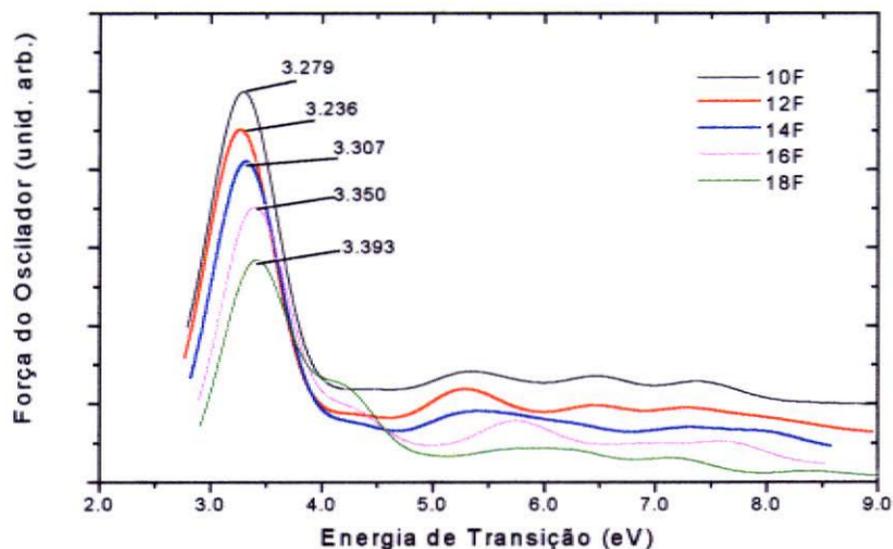


Figura 3.4. Simulação do espectro de absorção da cadeia polimérica semelhante à $C_{16}H_{18}$, modelada usando cálculos ZINDO, como função do número de átomos de flúor substituídos. Estas curvas são obtidas de gaussianas normalizadas compensadas pelo valor da força do oscilador.

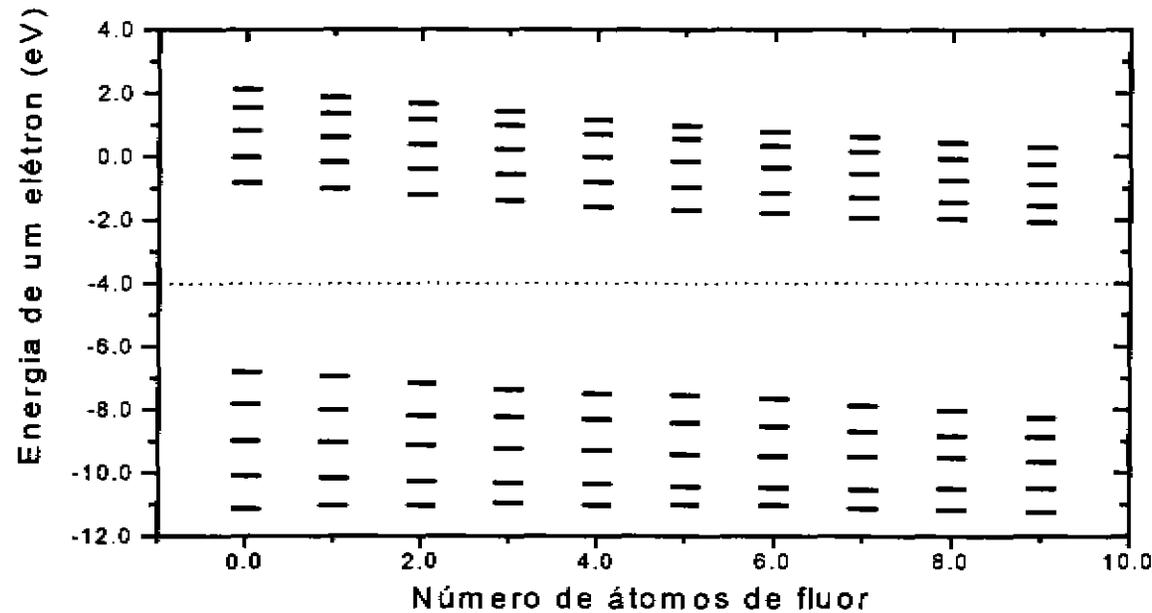


Figura 3.5. Energias de um elétron da cadeia polimérica semelhante à $C_{16}H_{18}$, como função do número de átomos de flúor substituídos. Estes resultados foram obtidos usando o método ZINDO. A linha tracejada separa os orbitais moleculares ocupados dos desocupados.

LUMO que essencialmente define o *gap* ótico, varia de acordo com o número de átomos de flúor na cadeia, e assim se explica a dependência do *gap* ótico em filmes que contém flúor [Durrant et al., 1997a].

Estes resultados sugerem que átomos de flúor em pequenas concentrações atuam como um dopante ativo, diminuindo o *gap* ótico e aumentando a condutividade. Mas, quando a concentração de flúor excede um limite crítico o efeito do decrescimento da conjugação (através da localização eletrônica) domina, e o *gap* aumenta, exatamente o comportamento experimental observado para o *gap* ótico nos filmes amorfos.

3.3.2 Filmes Oxigenados

De forma semelhante aos filmes fluorados, um conhecimento detalhado da composição química dos filmes oxigenados não é possível. Assim, de novo consideramos diferentes configurações de cadeias poliméricas de carbono com ligações simples e duplas, inicialmente saturadas com hidrogênio, nas quais vai ser incorporado o oxigênio gradualmente.

Analizamos diferentes configurações moleculares, com o objetivo de obter um melhor entendimento das mudanças eletrônicas induzidas pela presença dos átomos de oxigênio (Figuras 3.6a e 3.6b).

Na tabela 3.2 apresentamos um sumário dos cálculos com o PM3. São indicados, para todas as moléculas estudadas, o calor de formação (Kcal mol^{-1}), o momento de dipolo (Debye), o potencial de ionização (eV) e as diferenças em energias entre o último orbital ocupado (HOMO) e o primeiro desocupado (LUMO), em eV.

Os resultados mostram que quando aumentamos a quantidade de oxigênio na cadeia e aumentamos o número de ligações simples o calor de formação aumenta, como esperado. Quanto aos valores do momento de dipolo, ele não apresenta nenhuma correlação com a concentração, mas os resultados do potencial de ionização e do Δ apresentam uma queda quando a conjugação aumenta.

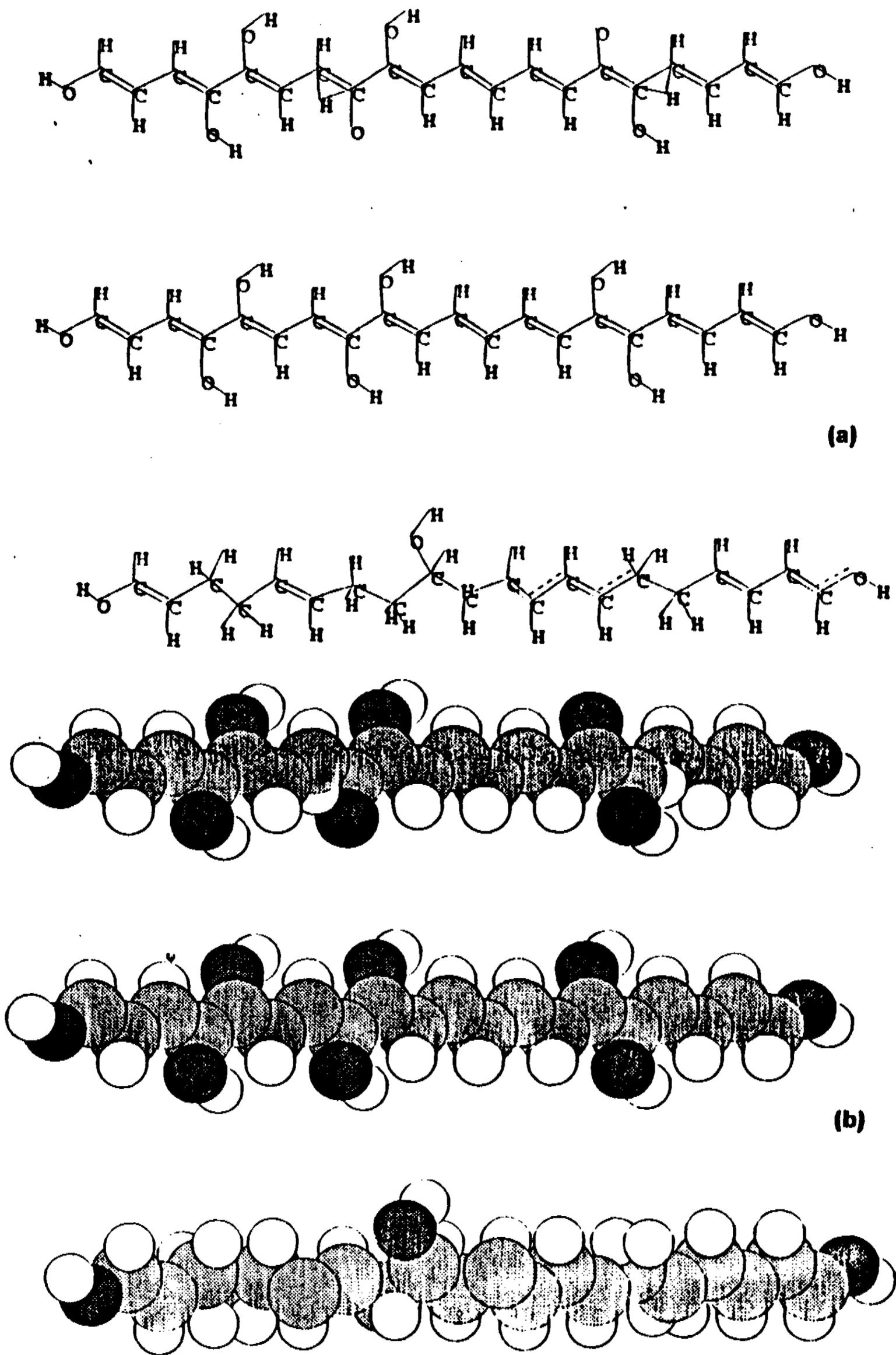


Figura 3.6. Alguns dos modelos estruturais estudados no presente trabalho: (a) esquemático; (b) bolas cheias. As bolas escuras representam o O, as cinzas representam o C e as brancas o H.

Tabela 3.2. Resultados dos cálculos PM3 para as cadeias representativas dos filmes depositados com diferentes concentrações de oxigênio e variação nas ligações simples e duplas.

Molécula	Calor de Formação (eV)	Momento de Dipolo (Debye)	Potencial de Ionização (eV)	LUMO - HOMO : Δ (eV)
$C_{20}H_{22}$	142.496	0.0035	7.994	6.838
$C_{20}H_{22}O_3$	6.466	0.461	7.754	6.699
$C_{20}H_{26}O_3$	-41.320	1.764	7.926	7.114
$C_{19}H_{26}O_3$	-86.324	1.414	9.282	8.987
$C_{20}H_{22}O_8$	-209.717	7.591	7.714	6.537
$C_{20}H_{26}O_8$	-248.452	6.738	8.023	7.089
$C_{19}H_{26}O_8$	-283.015	10.632	9.007	8.702

Os resultados espectroscópicos obtidos com ZINDO-S/CI, nos mostram que quando adicionamos oxigênio na cadeia (14%) o *gap* do polímero decresce com respeito ao polímero puro (3.12 eV para a cadeia com hidrogênio e 3.03 eV para a amostra oxigenada), mas quando aumentamos a concentração de oxigênio a 38% o *gap* tem um incremento mínimo. Para cadeias com menor comprimento de conjugação (menor número de ligações duplas C=C) e com oxigênio no meio da cadeia, o *gap* aumenta rapidamente. Na Figura 3.7, se apresenta a simulação dos espectros de absorção de sete diferentes configurações moleculares que tem diferente conteúdo de oxigênio (14% e 38%) e variação nas ligações consideradas.

Da análise dos coeficientes de expansão do determinante de Slater apresentados na tabela 3.3, observamos que a transição envolvida na maioria dos casos é a transição HOMO - LUMO, mas quando o número de ligações simples começa a aumentar, começam também a participar mais e mais transições [Durrant et al., 1997b]. Este efeito pode ser entendido em termos do movimento relativo dos estados eletrônicos ativos envolvidos na primeira transição eletrônica. Isto pode ser observado com maior clareza na Figura 3.8, onde apresentamos a energia de um elétron em função das cadeias apresentadas. Na figura observamos que a diferença HOMO - LUMO que essencialmente define o *gap* ótico, varia de acordo com o número de átomos de oxigênio e assim é possível explicar a dependência

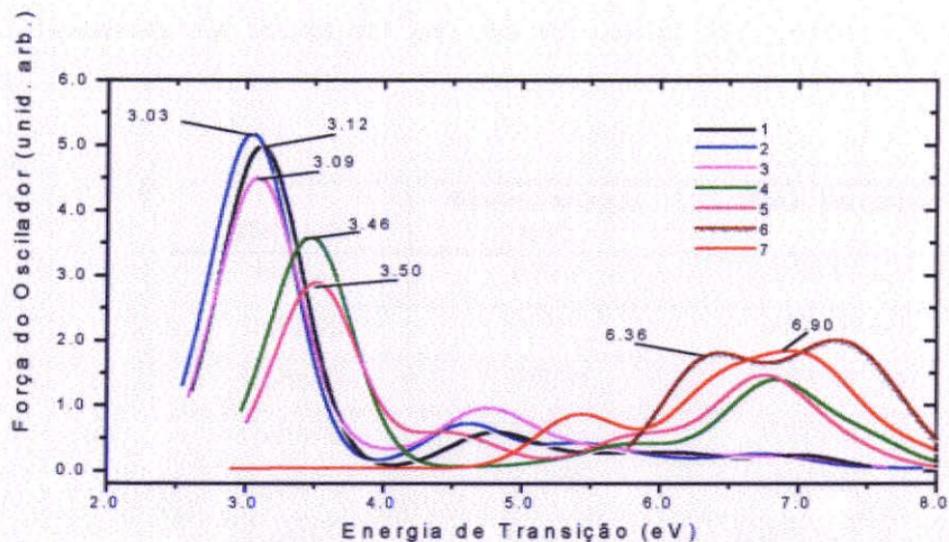


Figura 3.7. Simulação do espectro de absorção da cadeia semelhante à $C_{20}H_{22}$, modelada usando cálculos ZINDO, como função do número de átomos de oxigênio substituídos. Estas curvas são obtidas de gaussianas normalizadas compensadas pelo valor da força do oscilador. As estruturas são (1) $C_{20}H_{22}$, (2) $C_{20}H_{22}O_3$, (3) $C_{20}H_{22}O_8$, (4) $C_{20}H_{26}O_3$, (5) $C_{20}H_{26}O_8$, (6) $C_{19}H_{26}O_3$, (7) $C_{19}H_{26}O_8$.

Tabela 3.3. Resultados dos valores dos *gap* (em eV) obtidos pelo método e ZINDO-S/CI e as configurações dominantes.

Molécula	Máxima energia (eV)	Maior Transição
$C_{20}H_{22}$	3.120	0.66 H \rightarrow L
$C_{20}H_{22}O_3$	3.031	0.931 H \rightarrow L
$C_{20}H_{22}O_8$	3.090	0.881 H \rightarrow L
$C_{20}H_{26}O_3$	3.460	0.975 H \rightarrow L
$C_{20}H_{26}O_8$	3.500	-0.954 H \rightarrow L
$C_{19}H_{26}O_3$	6.931	-0.896 H-3 \rightarrow L+3
$C_{19}H_{26}O_8$	7.261	0.805 H-3 \rightarrow L+3

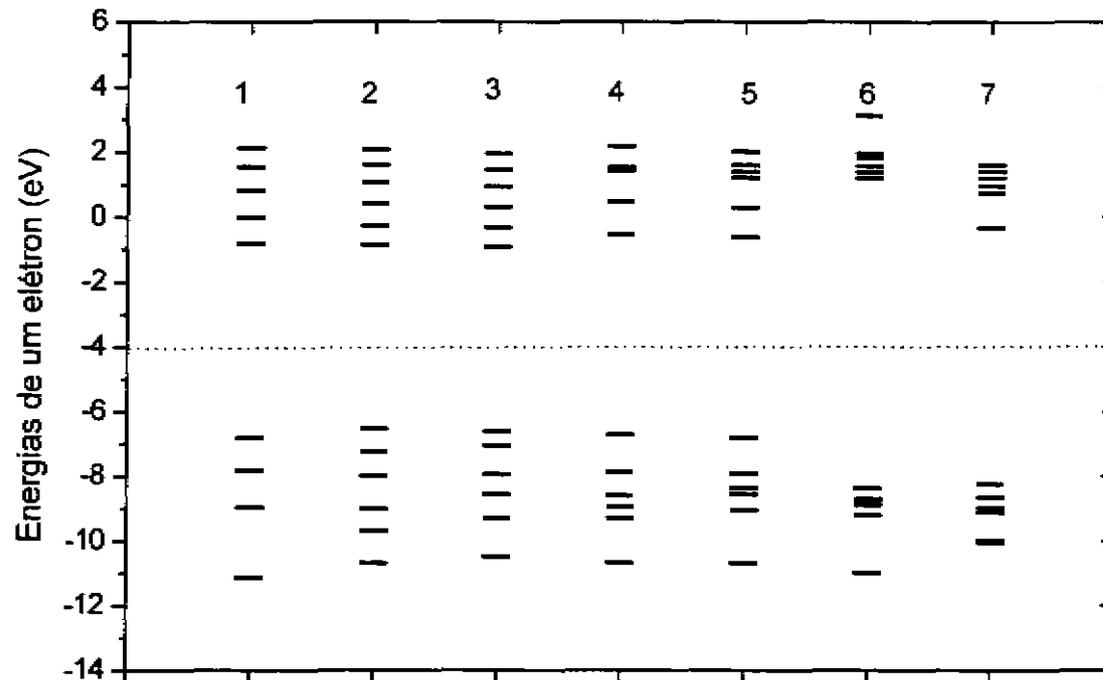


Figura 3.8. Energias de um elétron para as configurações (1) $C_{20}H_{22}$, (2) $C_{20}H_{22}O_3$, (3) $C_{20}H_{22}O_8$, (4) $C_{20}H_{26}O_3$, (5) $C_{20}H_{26}O_8$, (6) $C_{19}H_{26}O_3$, (7) $C_{19}H_{26}O_8$. Estes resultados foram obtidos usando o método ZINDO. A linha a traços separa os orbitais moleculares ocupados dos desocupados.

do *gap* nos filmes que contém oxigênio. Isto pode ser confirmado claramente nas configurações 6 e 7, onde temos cadeias de menor conjugação mas com oxigênio no centro da mesma, e o *gap* ótico aumenta substancialmente. Ou seja, é possível explicar qualitativamente o comportamento do *gap* ótico observado experimentalmente em função das concentrações e das conformações das cadeias.

3.4. Conclusões

Filmes de materiais amorfos com variada concentração tanto de flúor quanto de oxigênio têm sido depositados por meio de técnicas de polimerização a plasma em um sistema de radiofrequência (rf) [Durrant et al. 1997a, 1997b]. Variando a porcentagem destes compostos (F ou O) nos filmes se tem observado uma mudança nas propriedades óticas, em particular se tem observado uma aumento no *gap* ótico quando estes materiais são incorporados no filme. Com ajuda de métodos semi-empíricos tais como PM3 e ZINDO-S/CI modelamos estes filmes para determinar a dependência entre a concentração de flúor ou oxigênio e o *gap* ótico do respectivo material. Da análise espectroscópica se conclui que esta variação no *gap* pode ser explicada em termos do movimento relativo dos estados eletrônicos ativos envolvidos na primeira transição eletrônica. Os resultados obtidos mostram que a metodologia que

utilizamos pode ser uma ferramenta bastante eficaz para a modelagem, pelo menos a nível qualitativo de propriedades de filmes amorfos.

Capítulo 4

Estrutura eletrônica de moléculas *push-pull* baseadas em oligômeros de tiofeno

4.1. Introdução

Nas últimas décadas deste século temos presenciado o crescimento contínuo na nossa vida cotidiana de duas classes de materiais, os semicondutores inorgânicos e os polímeros (plásticos). A nossa crescente dependência tecnológica numa eletrônica baseada em semicondutores inorgânicos ditou muito das linhas de pesquisa na física da matéria condensada desta segunda metade de século e dispensa maiores discussões.

Por outro lado os polímeros (mais comumente associados com plásticos) com propriedades estruturais específicas como baixo peso específico, fácil processabilidade e resistência à corrosão, associadas

com um baixo custo de produção, têm levado a inúmeras e crescentes aplicações tecnológicas desses materiais. Por sua baixa condutividade elétrica os polímeros, em geral, são sinônimos de isolantes elétricos e essa tem sido uma de suas maiores aplicações. No entanto com a descoberta, no final de década de 70 [Walatka et al., 1973; Chiang et al., 1977], de que esses materiais poderiam se comportar como semicondutores ou mesmo metais quando dopados quimicamente, abriu-se uma nova perspectiva para os polímeros como classe de materiais.

Essa nova classe de materiais, batizada de polímeros condutores, com a possibilidade de apresentar simultaneamente as vantagens combinadas dos polímeros orgânicos com os de semicondutores inorgânicos tem sido objeto de intensa pesquisa acadêmica e industrial em áreas como química, física e ciência dos materiais [Brédas e Chance, 1990; Roncali, 1992]. Rápidos progressos foram conseguidos na parte de obtenção e caracterização de polímeros condutores nos últimos anos, sendo hoje possível a utilização dos mesmos em transistores de efeito de campo (FET) [Etemad et al., 1982; Brédas e Chance, 1990] e dispositivos eletroluminescentes [Soos et al., 1994a]. No entanto, apesar desses progressos na área experimental, do ponto de vista de teoria alguns dos fenômenos básicos de condutividade e propriedades óticas dos polímeros condutores continuam em aberto [Kanemitsu et al., 1994; Soos et al., 1994b; Faid et al., 1995].

Dentre os polímeros condutores mais estudados destacam-se o poliacetileno [Roth e Bleir, 1987], a polianilina [Surville et al., 1968; Travers et al., 1985; dos Santos et al., 1991b], o politiofeno [Yamamoto et al., 1980; dos Santos et al., 1991a] e o poli-para-fenileno vinileno [Brédas, 1982; Soos et al., 1993a; Soos et al., 1993b], alguns desses foram objeto de estudo do nosso grupo [Galvão et al., 1989; dos Santos et al., 1991a; 1991b; Lavarda et al., 1991; 1994]. Neste capítulo nós nos limitaremos ao estudo de compostos associados com o tiofeno (Fig. 4.1).

Uma característica comum dos polímeros condutores é o seu sistema de elétrons π (consequência da planaridade, ou quase planaridade) que se reflete numa alta anisotropia da condutividade associada com a baixa dimensionalidade desses sistemas.

Os politiofenos (PT) apresentam essas características e fazem parte do grupo de polímeros condutores que apresentam características metálicas quando dopados quimicamente. As aplicações tecnológicas do PT têm sido limitadas, no entanto, devido à sua baixa solubilidade e difícil processabilidade. Um importante passo no sentido de melhorar a processabilidade de cadeias longas foi dado através da incorporação de cadeias laterais saturadas que desempenham a função de moléculas "solventes" fixas, como por exemplo com o uso alkiltiofenos [dos Santos et al., 1991b].

No entanto, a utilização desses compostos como modelos não é muito apropriado. Politiofenos de cadeias longas têm a mesma complexidade dos polímeros “reais” (tais como ampla distribuição dos comprimentos da cadeia, defeitos conformacionais, etc.), e eles não são bons modelos devido à dificuldade para se estimar a contribuição relativa de cada característica estrutural para o comportamento eletrônico. Apesar de muitos anos de trabalhos teóricos e experimentais sobre os politiofenos, alguns de seus aspectos eletrônicos, especialmente propriedades não lineares [Soos et al., 1993], não são bem entendidas. Em parte devido a esses fatores, o estudo de oligômeros curtos tem recebido recentemente muita atenção como um melhor modelo para o entendimento de algumas propriedades não usuais apresentadas pelos polímeros [Kanemitsu et al., 1994]. Além dos fenômenos electrocrômicos [Faid et al., 1995], características termocrômicas [dos Santos, 1995] muito interessantes têm sido observadas para vários tipos de oligômeros de tiofeno, regioregulares e não regioregulares, não ainda completamente entendidas.

O estudo de oligômeros como modelo tem algumas vantagens [Kanemitsu et al., 1994], tais como:

1. Os oligômeros são sistemas químicos bem definidos.
2. Os comprimentos de cadeia podem ser facilmente controlados.

3. As propriedades que dependem do tamanho (propriedades óticas, eletrônicas e magnéticas) podem ser comparadas com previsões teóricas.
4. Efeitos de solvente e de pontas substitucionais podem também ser facilmente incorporados.

Baseados nestas vantagens não é surpreendente que muitos trabalhos tenham sido dedicados aos oligotiofenos nestes últimos anos, como é testemunhado pelo número de artigos na literatura, cobrindo um grande número de temas [Proceed. Synt. Met., 1995]. Em particular sexitiofenos (oligômeros com seis anéis) ligados na posição $\alpha - \alpha'$ (Fig. 4.1) têm sido intensamente estudados recentemente. Os sexitiofenos têm sido sintetizados com alto grau de pureza e boa cristalinidade, permitindo a fabricação de transistores com efeito de campo (FETs). Quando grupos terminais doador - aceitador são incorporados aos oligômeros de tiofeno tem-se reportado um comportamento anômalo da fluorescência em função do número de anéis [Garcia et al., 1993; Wei et al., 1995; dos Santos et al. 1995]. Wei e colaboradores [Wei et al., 1995] observaram estudando oligômeros de tiofeno de vários tamanhos de comprimento, um valor para o máximo na energia de absorção ótica maior para hexâmeros do que para tetrâmeros e independente do solvente utilizado. Isto tem sido interpretado como o comprimento de conjugação efetivo sendo reduzido no caso com seis anéis quando comparado com quatro anéis.

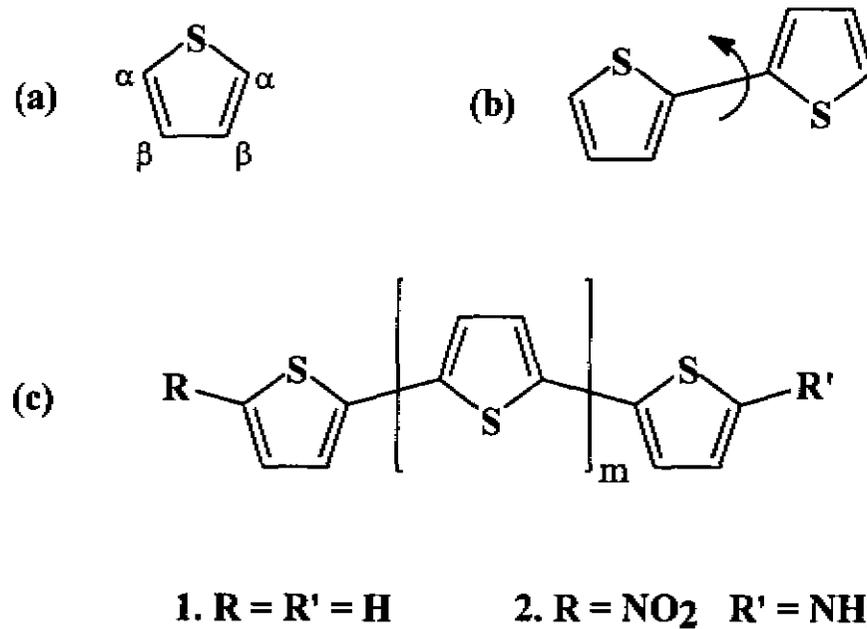


Figura 4.1. Representação esquemática das estruturas estudadas neste trabalho: (a) Unidade básica do tiofeno, mostrando os sítios α e β de carbono; o politiofeno é formado pela configuração α - α' e está em conformação anti, como é mostrado em (b); (b) α,α' -bitiofeno em conformação anti (mais estável); (c) oligotiofenos (estrutura 1) e seu correspondente *push-pull*, espécie substituída (estrutura 2); cálculos têm sido desenvolvidos incluíram até seis anéis na conformação anti.

Isto seria devido a mudanças conformacionais no processo. Gostaríamos de acrescentar que esta espécie de comportamento anômalo também tem sido observada para oligotiofenos alquil-substituído [Henderson et al., 1995] mas relacionado a um mecanismo diferente, e dependente do solvente utilizado. Existem também evidências experimentais de supressão de transferência de carga para oligômeros contendo mais que quatro anéis.

Neste trabalho nós propomos uma explicação alternativa a esse fenômeno [Bolivar et al., 1996], baseada na evolução da estrutura eletrônica dos oligômeros, mas sem a necessidade de transições conformacionais, como previamente sugerido na literatura [Wei et al., 1995].

Neste trabalho nós investigamos a evolução da geometria e dos espectros de absorção ótica de oligômeros de tiofeno (incluindo até seis anéis) com e sem a presença de grupos de elétrons doador - aceitador no final da cadeia (Fig. 4.1). Nós consideramos como substituintes como doador (D) o NH_2 e o como aceitador (A) o NO_2 . Neste estudo utilizamos técnicas semi-empíricas sofisticadas como os derivados da família MOPAC [Mopac, 1990] e o ZINDO/S-CI (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap-Configuration Interaction), ou seja, utilizamos a mesma metodologia dos capítulos anteriores. Através da análise dos coeficientes de CI para o estado fundamental e o estado excitado, é possível explicar o comportamento anômalo da fluorescência em termos

de rotação dos anéis e da distribuição de estados eletrônicos que estão ativos nos processos de absorção e/ou emissão ótica.

4.2. Metodologia

As geometrias experimentais (de fase gasosa) para toda a série de oligômeros de tiofeno não estão disponíveis. É necessário então obtê-las teoricamente. As moléculas que necessitamos analisar, com até seis anéis de tiofeno, são grandes o suficiente para excluir a utilização de métodos *ab initio* de boa qualidade, mas podem ser tratadas dentro do esquema de métodos semi-empíricos sofisticados, como os contidos na família *Mopac* [Mopac, 1990]. Esses métodos têm sido largamente utilizados nos últimos anos para o cálculo de geometria e estudo da estrutura eletrônica de compostos orgânicos, produzindo resultados confiáveis para muitas de suas propriedades, como por exemplo a conformação geométrica, o calor de formação e o momento de dipolo [Soos et al., 1994a].

Entretanto, apesar dos bons resultados em geral obtidos com os semi-empíricos, alguns átomos são difíceis de parametrizar, o enxofre sendo um deles [Soos et al., 1994a]. Em geral, tem sido difícil obter simultaneamente uma boa descrição da geometria e das barreiras de torsão [Belletête et al, 1994; dos Santos et al., 1995]. Embora exista um consenso que o AM1 (Austin Model 1) [Dewar et al., 1985] e o PM3

(Parametric Method 3) [Stewart, 1989], são melhores que o MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) [Dewar e Thiel, 1977] para otimizações geométricas, a questão se o PM3 é melhor que o AM1 ainda continua em discussão [Bucci et al., 1994]. No presente caso, pelas razões discutidas abaixo, nós escolhemos o PM3 como o método mais apropriado para os presentes cálculos geométricos. Nós utilizamos o pacote MOPAC [Mopac6.0, 1990] (que contém os hamiltonianos MNDO, AM1 e PM3) para os cálculos de geometria. Para a obtenção dos padrões de distribuição espacial dos orbitais moleculares HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) nós fizemos uso do pacote Spartan [Spartan, 1995] utilizando a geometria obtida com o Mopac.

Embora o PM3 forneça muito bons resultados para as geometrias e calores de formação, seus resultados espectroscópicos não são de comparável qualidade. É necessário incluir a correlação eletrônica para descrever o espectro de absorção das moléculas em comparação com os valores experimentais, pois a aproximação Hartree-Fock pura (usada no método PM3) superestima a separação de energia entre os estados ocupados e desocupados e, conseqüentemente, as energias das excitações óticas. Por isto é recomendado que quando se tem interesse na descrição das propriedades óticas, das transições eletrônicas e da probabilidade de ocorrência dessas transições, que o uso de PM3 seja acoplado a outro método especificamente desenhado para desenvolver

cálculos espectroscópicos. Para investigar estes aspectos, empregamos o espectroscópico ZINDO/S-CI [Ridley e Zerner, 1987] (Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap), que inclui a correlação eletrônica e está especificamente parametrizado para descrever as transições óticas ultravioleta - visível de compostos orgânicos. Em todos os cálculos espectroscópicos, utilizamos a geometria molecular otimizada por meio do PM3 e 200 configurações de excitações simples e duplas. Para simular os espectros, as linhas espectrais obtidas foram alargadas mediante gaussianas com largura de 0.5 eV.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Estudo das Geometrias

A geometria otimizada das moléculas incluídas neste estudo não são planares, apresentando variações nos ângulos de rotação entre os anéis, mas mostrando apenas desvios muito pequenos entre os mesmos ângulos das diferentes cadeias (desde os bitiofenos até os sextiofenos). Na tabela 4.1 mostramos a geometria para a molécula de tiofeno obtida com os diferentes métodos teóricos e também alguns dados experimentais. Como pode ser observado da tabela, o PM3 com respeito

Tabela 4.1. Comprimentos de ligação (em Å) e ângulos (em graus) do tiofeno (Figura 1a).

Método	S-C _α	C _α -C _β	C _β -C _β	<S C _α C _α	<S C _α C _β	<C _α C _β C _β
expt ^a	1.714	1.369	1.423	92.1	111.5	112.5
PM3	1.725	1.366	1.436	91.4	112.1	112.2
ab initio ^b	1.723	1.347	1.438	91.4	111.9	112.1
MP2 ^c	1.713	1.385	1.423	92.3	111.6	112.2
AM1	1.672	1.377	1.431	93.8	111.5	111.6
MNDO	1.679	1.375	1.452	93.7	111.5	111.4
INDO	1.864	1.333	1.439	85.4	114.4	112.5
CNDO	1.857	1.330	1.439	85.4	113.3	114.0

^a Bucci et al., 1974. ^b Spartan 4.0. ^c Ridley e Zerner, 1987

aos resultados experimentais apresenta os melhores resultados comparados com AM1 e MNDO. Temos feito os cálculos para oligômeros de tiofeno com até seis anéis e nossos resultados, mostram que as geometrias como no caso de monômeros, comparados com os dados experimentais, são melhores descritas pelo método PM3. Embora as medidas de NMR [Ridley, 1976] tenham mostrado a coexistência das duas conformações anti (mais estável) e syn separadas em energia por uma pequena diferença de 0.18 Kcal/mol, o PM3 prediz em contraste com AM1, a syn como configuração mais estável.

Baseados nestes fatos investigamos como variavam algumas das características eletrônicas dos bitiofenos puros em função do ângulo dihedral para cada um dos diferentes métodos. Para isto otimizamos as geometrias do bitiofenos fixando o ângulo de giro. Na figura abaixo (Figura 4.2) apresentamos os resultados desses cálculos, para os diversos métodos. O gráfico mostra que os mínimos de energia são para conformações não planares. O PM3 prediz o mínimo de energia de conformação como o isômero syn, embora exista também outro mínimo em $\sim 150^\circ$ que é o isômero anti, que realmente corresponde à conformação mais estável experimentalmente observada. Isto reflete o fato experimental que as duas conformações, anti e syn, coexistem.

Discutiremos inicialmente os oligômeros de tiofeno sem grupos terminais. Os resultados obtidos pelo método PM3 mostram que as

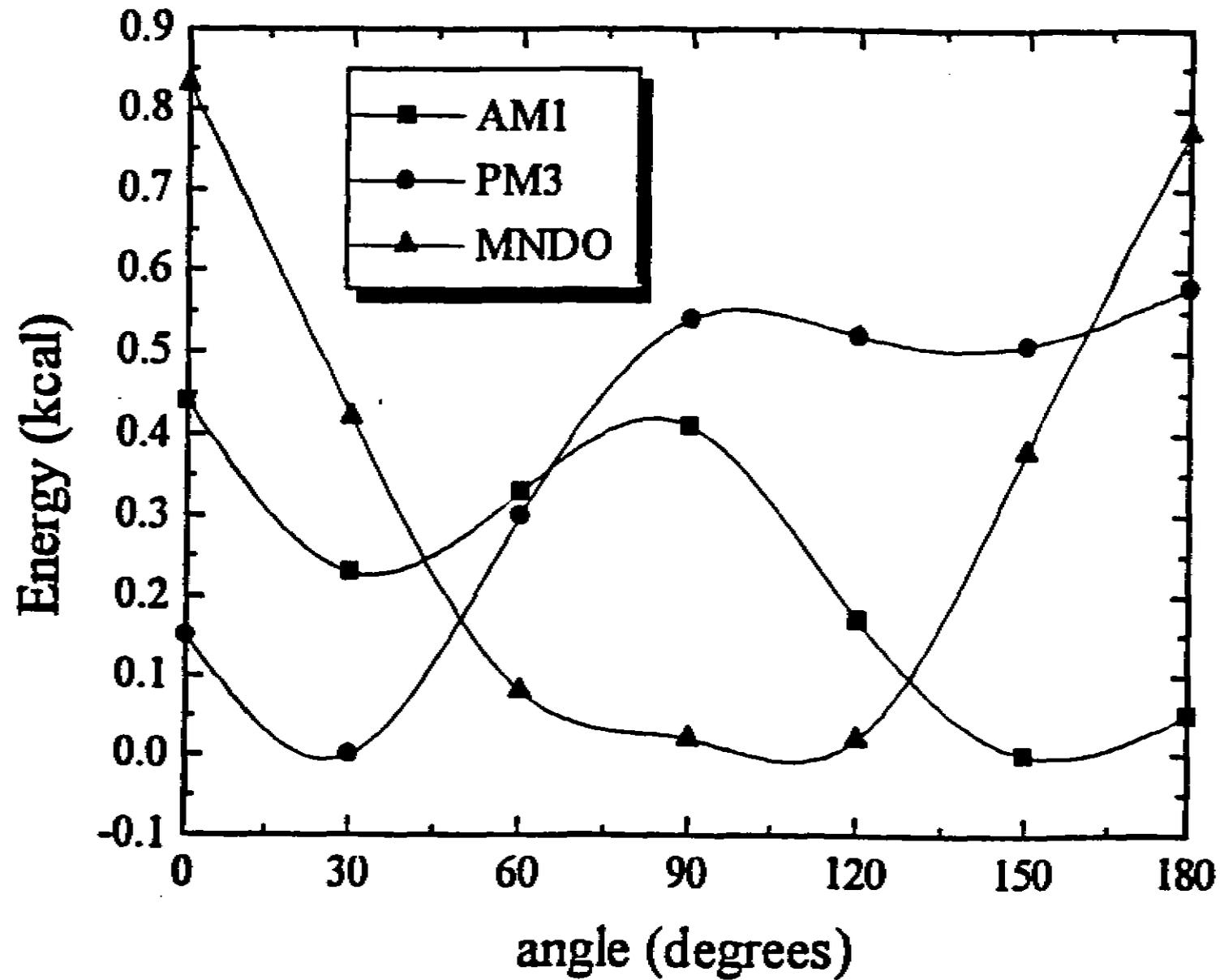


Figura 4.2. Barreira de torsão para o bitiofeno. Apresenta-se uma comparação entre os resultados obtidos pelos métodos PM3, AM1 e MNDO.

moléculas não são planares, como indicado na Figura 4.3. Entretanto, os cálculos para os estados excitados (singlete) têm mostrado que as moléculas assumem uma conformação planar sob excitação, ou seja, moléculas quando absorvem luz sofrem uma transição conformacional para a configuração planar e emitem desde esta configuração. Isto implica num forte *Stokes shift*, já que as geometrias final/inicial envolvidas nos processos de absorção/emissão são bastante diferenciadas. Isto tem sido experimentalmente observado [Garcia, 1993; Wei, 1995; Henderson, 1995]. Uma situação semelhante é obtida para as moléculas push-pull de tiofenos (Figura 4.4). O padrão de rotação dos anéis ao longo da base da molécula é só levemente afetada pela presença dos grupos polares nas pontas em comparação com os oligômeros puros.

Na Figura 4.5 apresentamos os resultados para o calor de formação das moléculas estudadas. Os calores de formação não apresentam maior mudança no caso do tiofeno puro ou com grupos terminais. Isto acontece tanto no caso de otimização total (se se deixa relaxar livremente) quanto no caso de forçar a molécula a ficar no plano. O potencial de ionização (Figura 4.6) apresenta um comportamento anômalo para o tiofeno puro (livre) quando passamos de 4 para 5 anéis, observando-se um aumento no potencial, que depois decai para 6 anéis, o mesmo tipo de comportamento anômalo reportado para a fluorescência [Wei et al., 1995].

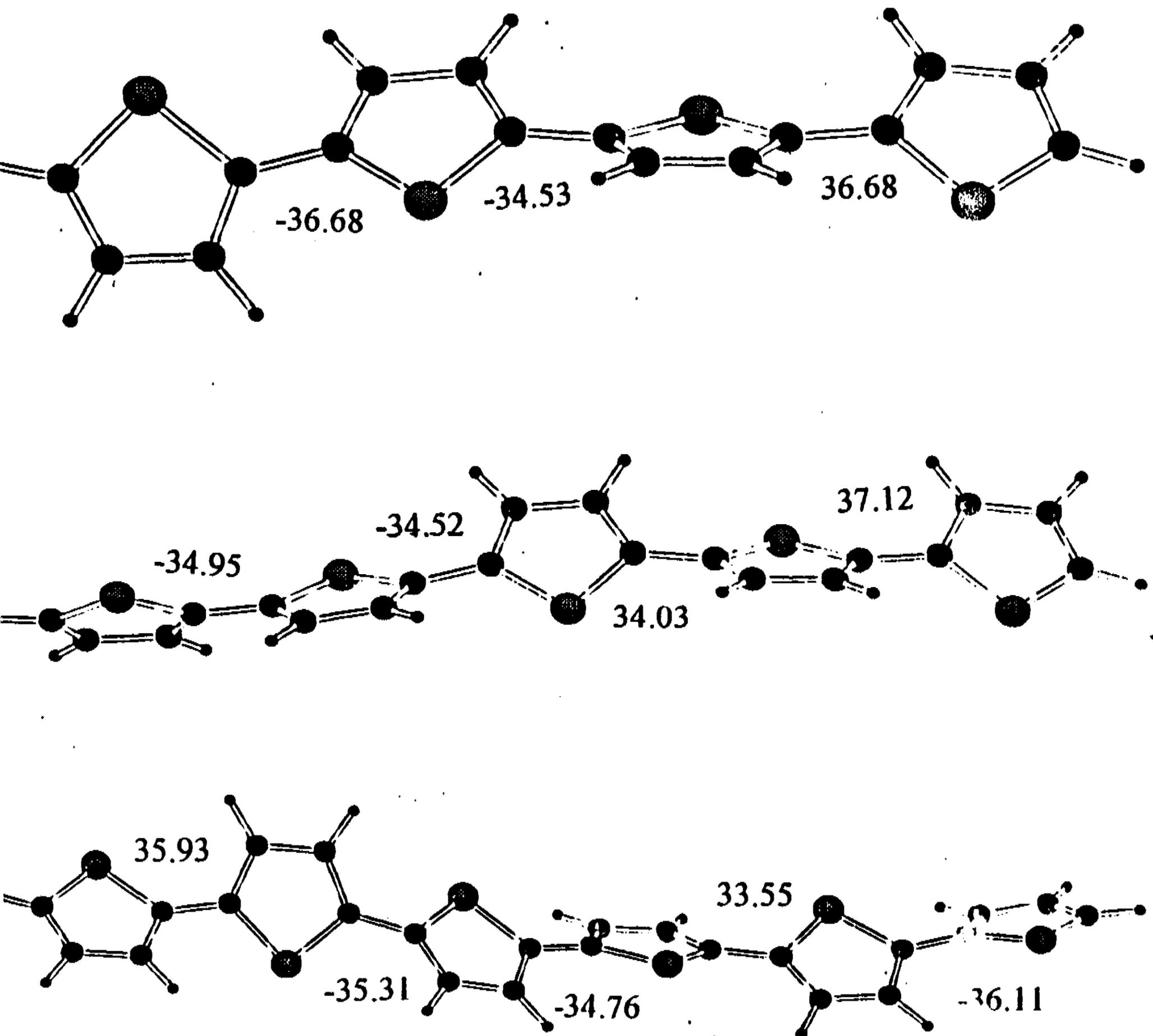


Figura 4.3. Visão projetada das geometrias totalmente otimizadas dos oligotiofenos (4 até 6 anéis), nelas apresentamos os ângulos de giro para cada anel.

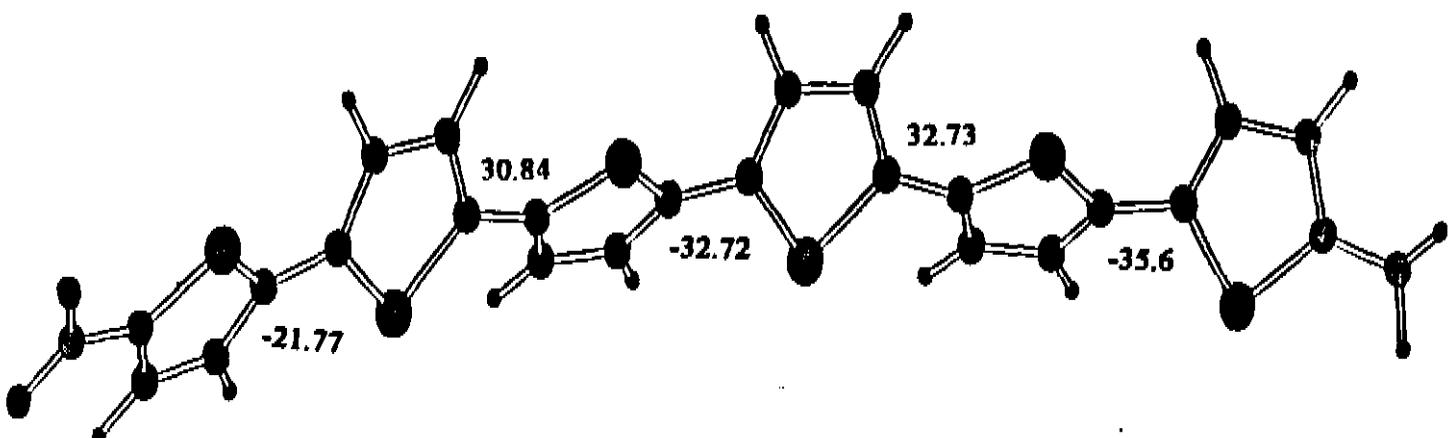
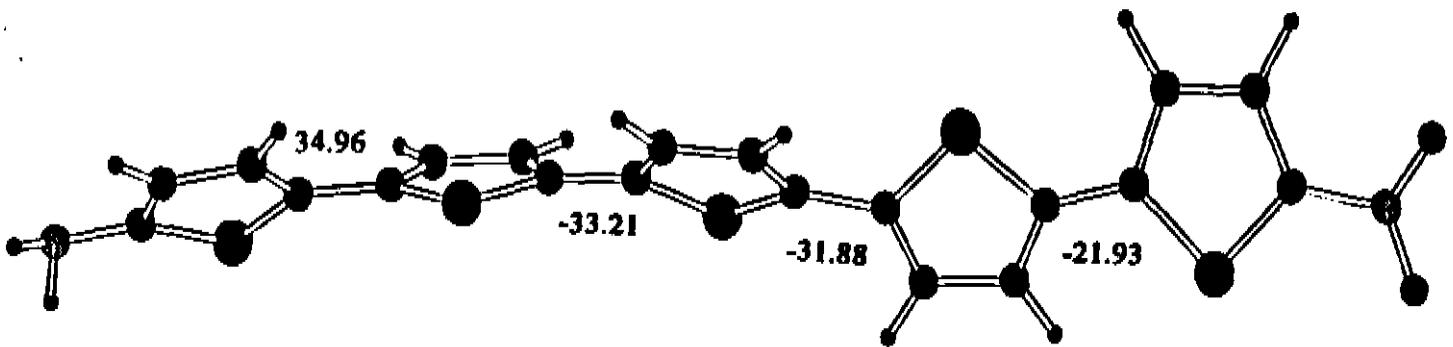
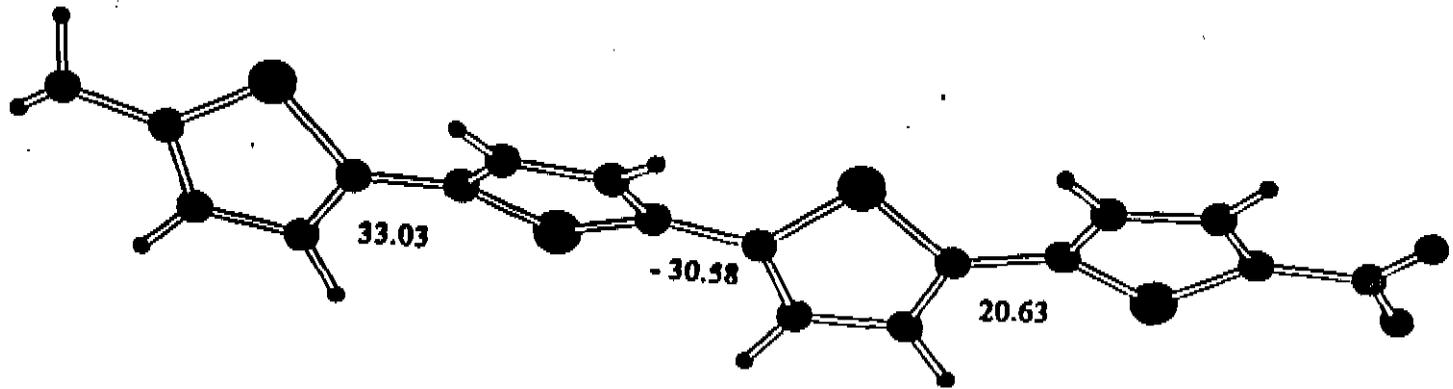
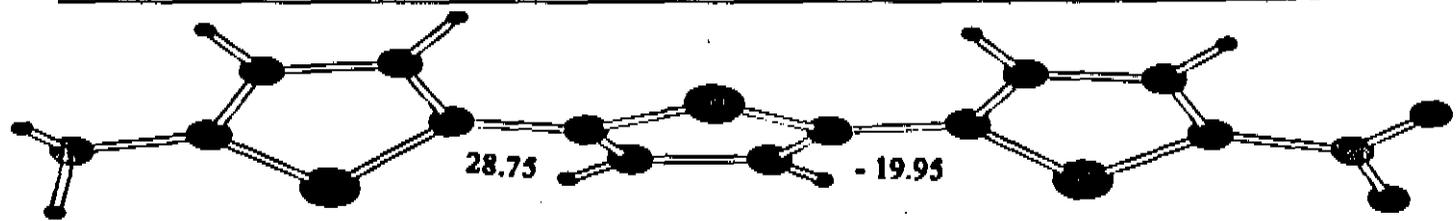


Figura 4.4. Visão projetada das geometrias totalmente otimizadas dos *push-pull* oligotiofenos (3 até 6 anéis), nelas apresentamos os ângulos de giro para cada anel.

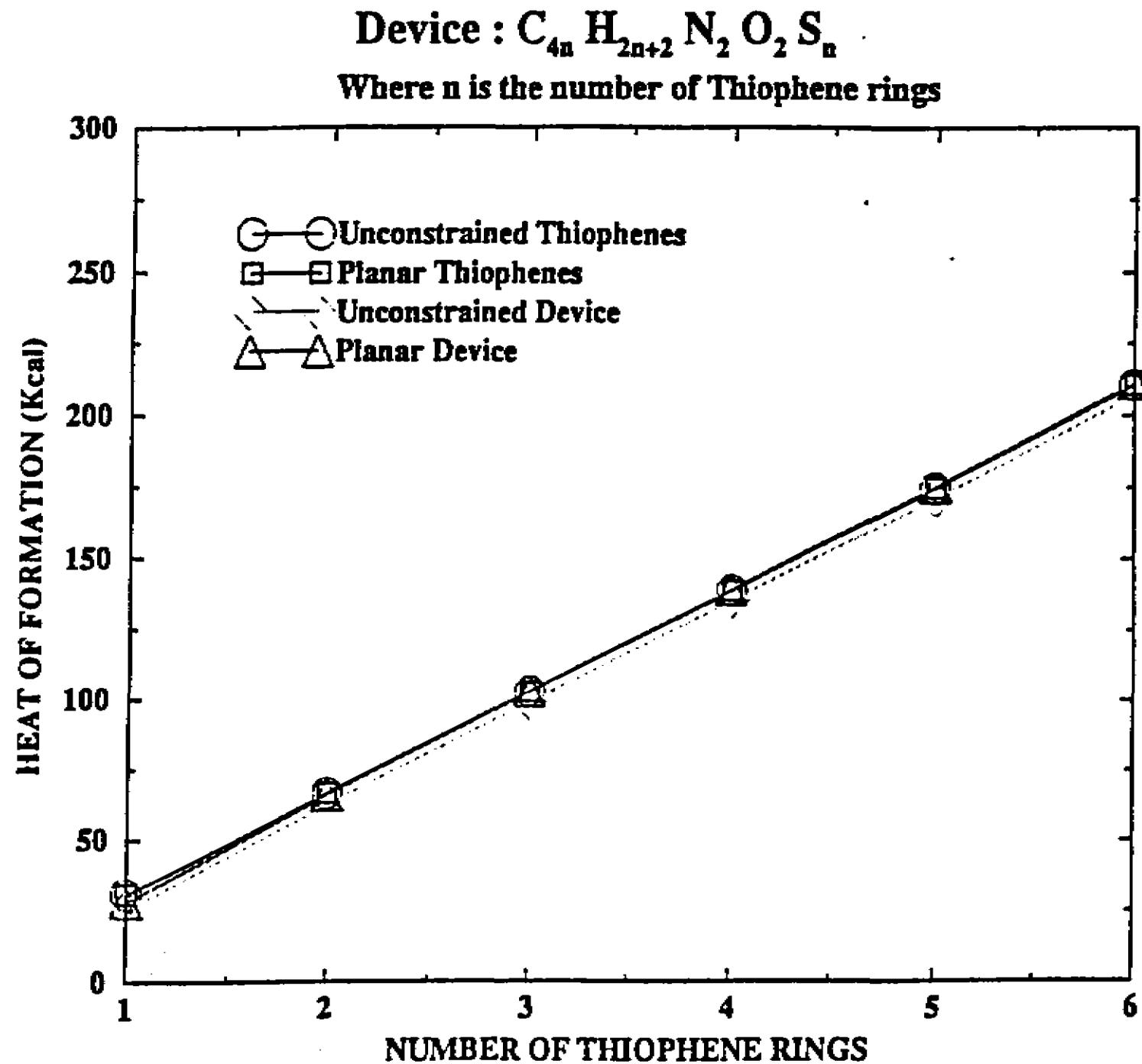


Figura 4.5. Calor de Formação (Kcal) para os tiofenos puros e substituídos (de 1 até 6 anéis), para geometrias otimizadas livre e planar [Bolívar et al., 1996].

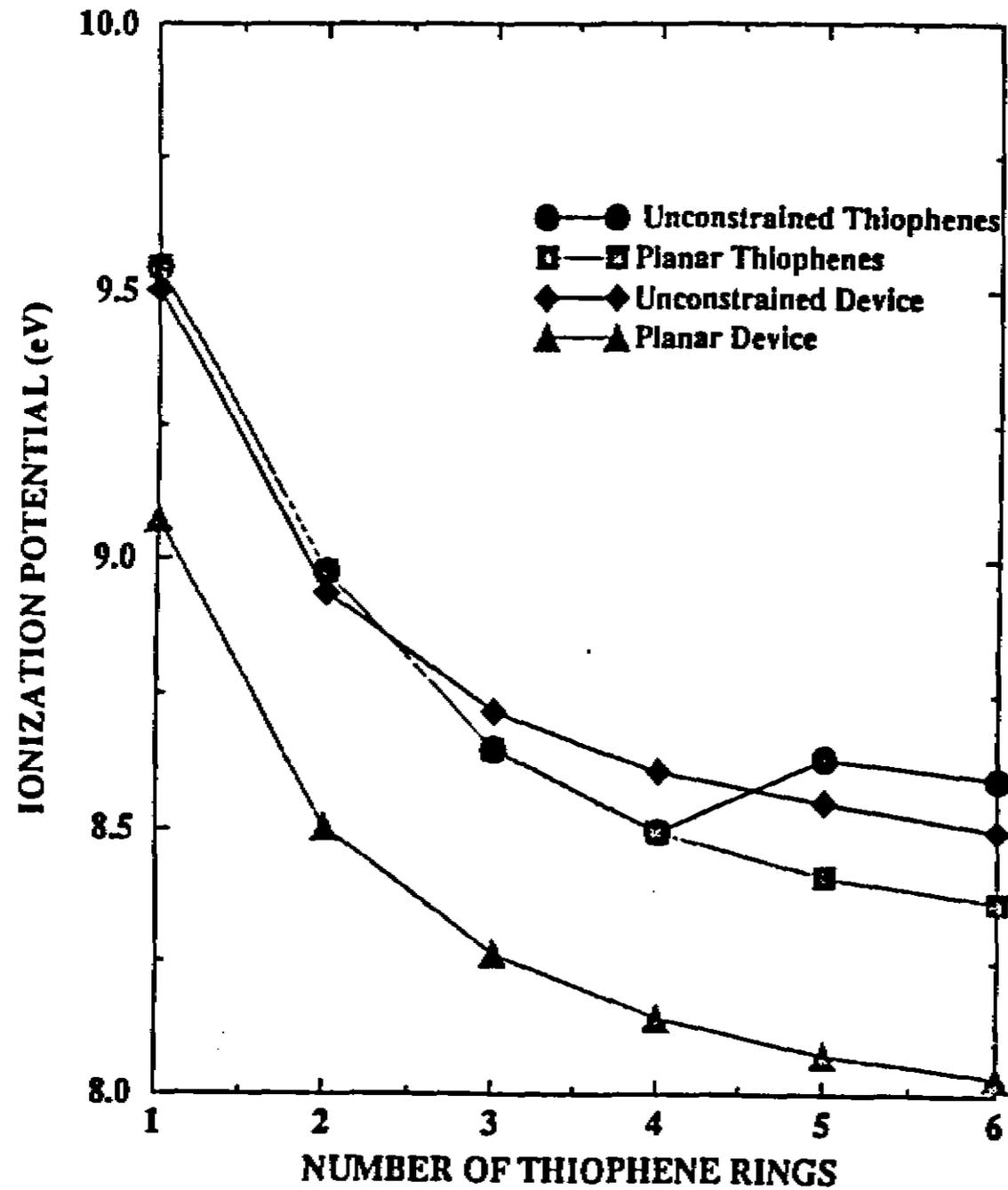


Figura 4.6. Potencial de Ionização (eV) para os tiofenos puros e substituídos (de 1 até 6 anéis), para geometrias otimizadas livre e planar [Bolivar et al., 1996].

Wei e colaboradores [Wei et al., 1995] têm reportado para oligômeros de tiofeno α,ω -aldeído que o máximo de absorção para hexâmeros é maior que para dímeros e menor que para tetrâmeros. É mencionado também que este comportamento independe do solvente. Eles argumentam que este fenômeno está relacionado com a diminuição do comprimento de conjugação, provavelmente devido aos efeitos de desordem quando a cadeia cresce. É discutido abaixo que isto não é compatível com os resultados de PM3 e se oferece aqui uma explicação alternativa. Se acredita que esta explicação pode ser também aplicada às estruturas estudadas por Wei e colaboradores, devido à presença de grupos polares terminais.

Nossa análise para os ângulos de giro (ou de torsão) entre anéis tem mostrado que nos dois casos (com e sem grupos terminais) as moléculas apresentam aproximadamente os mesmos padrões de torsão independente do tamanho da cadeia como pode ser observado nas figuras 4.3 e 4.4. É de notar que a geometria experimental na fase gasosa do bitiofeno não é planar, e a conformação em solução se espera também que não seja planar. Assim, o comprimento de conjugação não decresce com o aumento de anéis da cadeia, como é sugerido por Wei e colaboradores. A explicação que nós oferecemos para a mudança no padrão de absorção pode ser obtida em termos do movimento relativo

dos níveis eletrônicos moleculares envolvidos na primeira transição quando a cadeia aumenta, que discutiremos a seguir.

4.3.2. Estudo Espectroscópico

Depois de ter feito o estudo das geometrias, passamos a estudar as propriedades óticas destes sistemas. Para isto fizemos cálculos ZINDO - CI com a finalidade de simular os espectros de absorção (geometria livre) e emissão (geometria planar) dos oligômeros substituídos. Observamos que no caso de um anel de tiofeno aparecem dois picos, mas à medida que aumentamos o número de anéis se observa que o primeiro deles vai estreitando e diminuindo de intensidade, tendendo a desaparecer, enquanto o segundo tende a aumentar sua largura (Figura 4.7). Da análise dos resultados comparativos dos espectros de absorção e emissão observamos que o *Stokes shift*, ou seja, a diferença entre o pico de absorção e de emissão, aumenta com o comprimento da cadeia. Estes resultados são apresentados na Figura 4.7 para os tiofenos substituídos e estão em concordância com os dados experimentais.

A evolução das energias de transição oticamente ativas para oligômeros puros e substituídos são apresentados em detalhe na Figura 4.8 e na Tabela 4.2. Os cálculos foram desenvolvidos para dois conjuntos de geometrias, planar e otimizada sem vínculos.

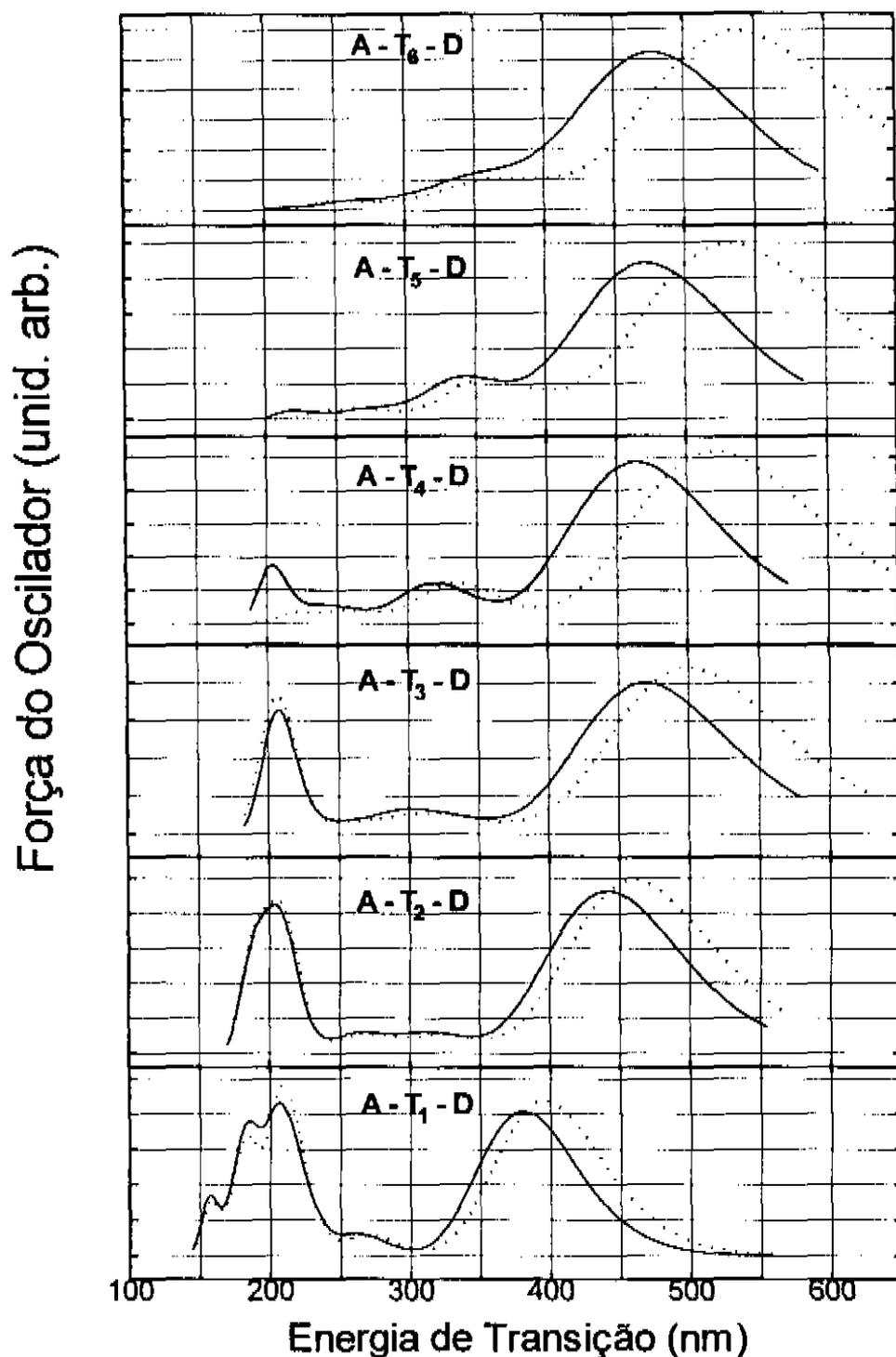


Figura 4.7. Simulação dos espectros de absorção (linha contínua) e de emissão (linha pontilhada) dos oligômeros substituídos em função do comprimento de onda. Estas curvas são obtidas através de um alargamento gaussiano para cada transição obtida do cálculo Zindo. Os picos mais altos são proporcionais à força do oscilador da transição (largura de gaussiana de 0.5 eV).

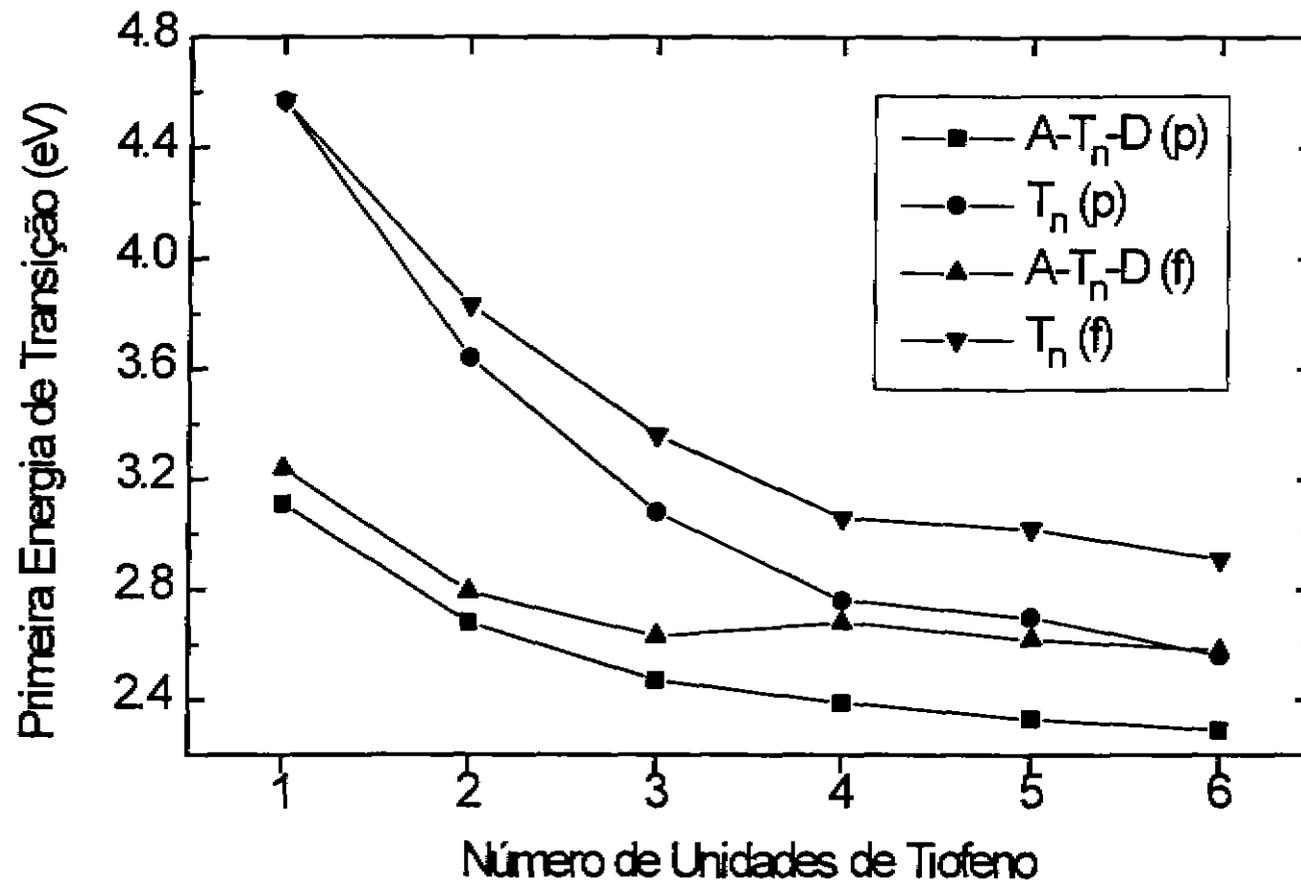


Figura 4.8. Energias da primeira transição opticamente ativa (em eV) dos oligotiofenos e das moléculas substituídas correspondentes (totalmente otimizadas e planar) em função do número de unidades de tiofeno.

Tabela 4.2. Resultados do Zindo/S-CI para as primeiras energias de transição (eV) e força do oscilador, das geometrias no estado fundamental dos oligotiofenos substituídos. Para efeito comparativo, os valores correspondentes para as geometrias das moléculas planares também são apresentadas.

# de aneis	Planar	Força do oscilador	Livre	Força do oscilador
1	3.11	0.49	3.24	0.43
2	2.68	0.91	2.79	0.86
3	2.47	1.31	2.63	1.19
4	2.39	1.55	2.68	1.45
5	2.33	1.86	2.62	1.65
6	2.29	2.21	2.58	1.91

Como podemos observar, no conjunto planar a energia da primeira transição eletrônica decresce monotonicamente, como é esperado para sistemas com aumento de comprimento de conjugação. Entretanto, o decaimento característico observado não segue a regra usual $1/n$, já que o presente cálculo vai além da teoria Hartree-Fock. Por outro lado, quando as geometrias moleculares são totalmente otimizadas a energia da primeira transição muda de comportamento de 3 para 4 anéis: a energia decresce, então ela aumenta e decresce novamente. Considerando que não tem sido observadas modificações significantes nas geometrias de 3 para 4 anéis, a explicação para este efeito não parece residir simplesmente na mudança do comprimento de conjugação como tem sido sugerido, mas se faz necessário uma análise mais detalhada da estrutura eletrônica. Este comportamento não é observado para oligotiofenos puros.

Temos analisado os padrões de distribuição espacial do último orbital ocupado, HOMO, e do primeiro desocupado, LUMO. Em todos os casos o orbital HOMO contém significantes contribuições do grupo doador amina (NH_2) sendo este um estado típico dos anéis de tiofeno. Como estes sistemas não são centro-simétricos, os anéis perto da ponta contribuem mais. Um comportamento similar é observado para o orbital LUMO, mas envolvendo a contribuição do grupo aceitador nitro (NO_2). Isto caracteriza a transferência de elétrons em sistemas do tipo doador - ponte conjugada - aceitador. Os orbitais moleculares HOMO e LUMO são

apresentados na Figura 4.9 para tiofenos substituídos. Todas as outras estruturas apresentam um comportamento semelhante.

Na Figura 4.10 mostramos um diagrama esquemático da distribuição das energias dos últimos seis orbitais moleculares ocupados e dos primeiros seis vazios em função do número de anéis, obtidos pelo cálculo ZINDO/S-CI para os oligotiofenos puros (a) e substituídos (b). Como podemos observar da Figura, quando a cadeia cresce, ou seja, aumentamos o número de anéis, a separação (em energia) entre os orbitais moleculares ativos decresce, como esperado. Também se observa que de forma geral a diferença de HOMO para LUMO em todas as moléculas estudadas tem valores semelhantes tanto para a molécula planar quanto para a molécula livre, mas no caso dos tiofenos substituídos o comportamento da evolução dos valores do HOMO e LUMO tem comportamento distinto. Tudo isto tem uma implicação direta na natureza dos estados envolvidos na primeira transição eletrônica. Uma análise da expansão do determinante dos coeficientes de Slater (Tabela 4.3) mostra claramente que até três anéis a primeira transição singlete-singlete basicamente envolve uma configuração simples (de HOMO para LUMO). Entretanto, no caso de quatro anéis a primeira transição é principalmente composta de duas configurações, de HOMO

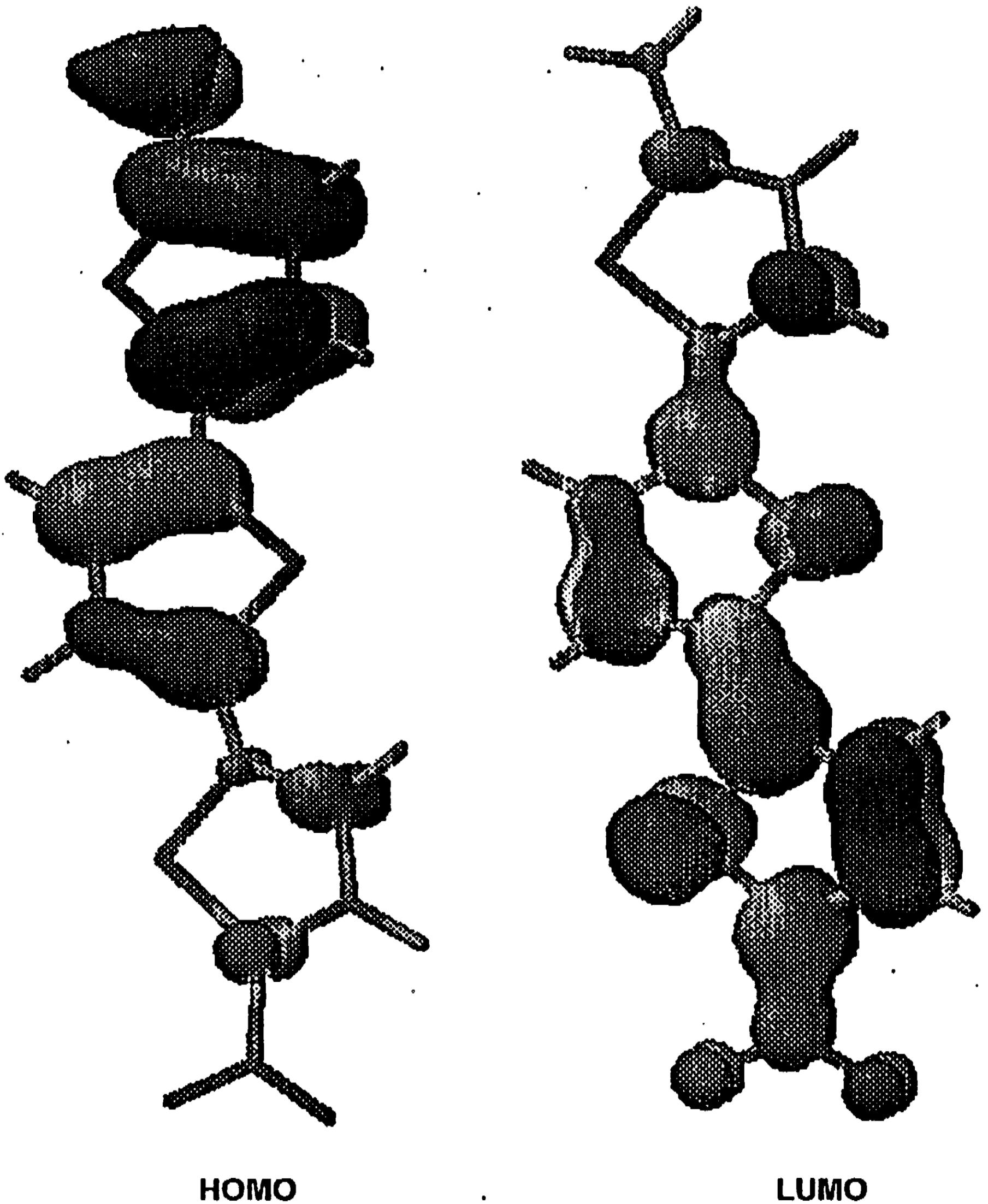


Figura 4.9. Representação espacial do HOMO e o LUMO para tiofenos substituídos livres (totalmente otimizados).

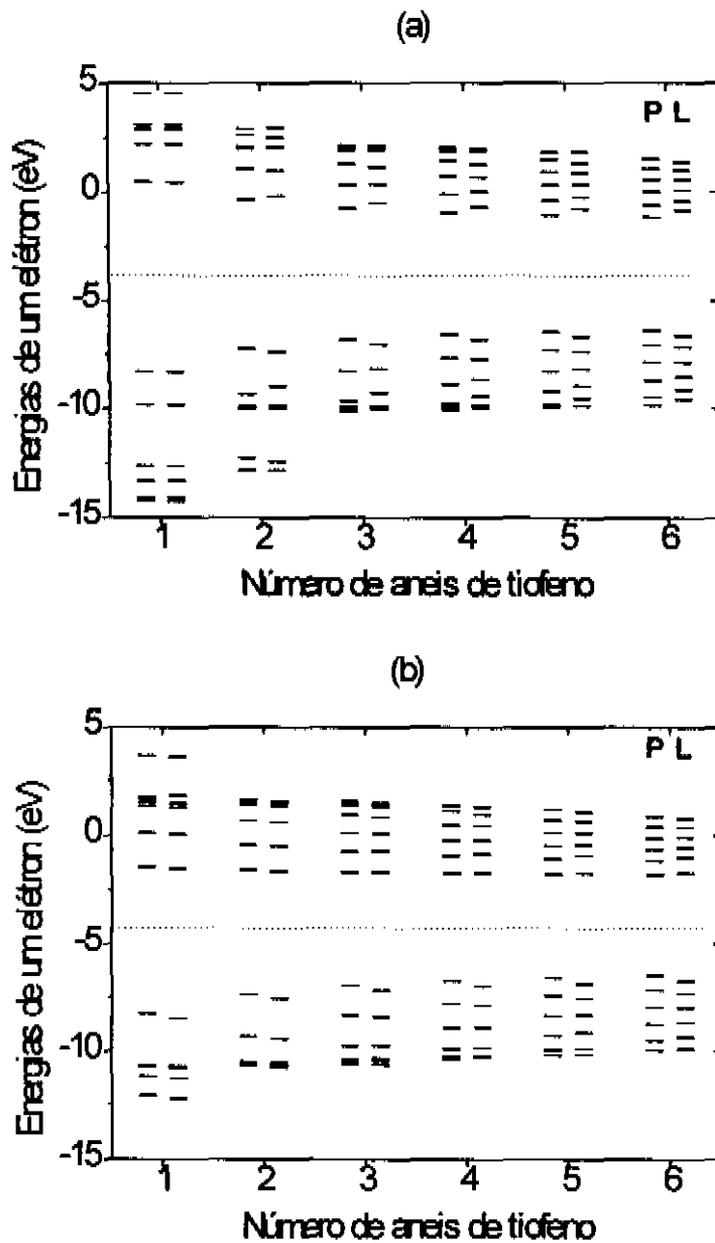


Figura 4.10. Energias de um elétron obtidas usando Zindo para oligômeros de tiofeno puro (a) e substituídos (b) em função do número de anéis. A linha tracejada separa os orbitais moleculares ocupados dos vazios. Duas colunas por cada estrutura são apresentadas; a esquerda e direita indicam, respectivamente, os resultados das moléculas Planares (P) e otimizadas (L).

Tabela 4.3. Coeficientes de expansão CI para oligotiofenos substituídos planares e totalmente otimizados (livre).

Molécula	CI para geometria otimizada	CI para geometria planar
A - T₁ - D	0.973 H → L⟩	0.979 H → L⟩
	-0.102 H - 4 → L⟩	0.099 H - 1 → L + 1⟩
A - T₂ - D	0.955 H → L⟩	0.957 H → L⟩
	-0.188 H - 1 → L + 1⟩	0.192 H - 1 → L + 1⟩
A - T₃ - D	0.893 H → L⟩	0.911 H → L⟩
	0.287 H - 1 → L⟩	0.235 H → L + 1⟩
A - T₄ - D	0.806 H → L⟩	0.849 H → L⟩
	0.417 H → L + 1⟩	0.385 H → L + 1⟩
A - T₅ - D	0.678 H → L⟩	0.765 H → L⟩
	-0.474 H - 1 → L⟩	-0.425 H → L + 1⟩
A - T₆ - D	-0.576 H → L + 1⟩	0.660 H → L⟩
	0.536 H - 1 → L⟩	0.479 H - 1 → L⟩

Estes são os estados excitados para a primeira transição opticamente ativa. |H ± i⟩ → |L ± j⟩ representam a excitação do orbital HOMO ± i para LUMO ± j.

para LUMO e de HOMO para LUMO +1. Como a segunda configuração tem energia mais alta do que a configuração HOMO para LUMO, o resultado líquido é o aumento em energia da transição. Depois de cinco anéis a primeira transição é o resultado de mais e mais configurações misturadas e como as energias são próximas, a energia de transição decresce de forma devagar. Assim, o comportamento anômalo do espectro de absorção pode ser explicado não em termos de mudanças conformacionais, já que as geometrias e os ângulos de torção das cadeias com três e quatro anéis são basicamente as mesmas, mas sim relacionando-o com a natureza dos estados envolvidos nas transições eletrônicas. Por outro lado, a interação das cadeias com o solvente modifica as barreiras rotacionais dos anéis e podem também induzir mudanças na posição relativas das energias moleculares. Assim, podemos esperar que o fenômeno que nós discutimos aqui e o *Stokes shift* observado dependam do tipo de solvente. Isto também tem sido experimentalmente observado. [Garcia et al., 1993; Wei et al., 1995; Henderson e Collard, 1995].

4.4. Conclusões

Nossos resultados podem ser sumarizados da seguinte forma: investigamos a estrutura eletrônica e geométrica dos oligotiofenos com e sem grupos terminais doador-aceitador (NH_2 - NO_2). Temos feito a

otimização das geometrias para tiofenos puros e substituídos por meio de técnicas semi-empíricas contidas no pacote *Mopac*: AM1, PM3 e MNDO. De acordo com os resultados experimentais e considerando que as configurações anti (mais estável) e syn são separadas em energia por uma pequena diferença de 0.18 Kcal/mol escolhemos como método base para este estudo o PM3, mesmo que ele prediga a syn como a configuração mais estável, os seus resultados gerais são melhores que os obtidos com o AM1. As transições eletrônicas foram analisadas em termos do cálculo espectroscópico ZINDO/S-CI incluindo até 200 configurações simples e duplas. Tem sido reportado para oligotiofenos um comportamento anômalo do pico máximo de absorção e fluorescência como função do tamanho do oligômero. Este comportamento tem sido interpretado em termos do desordem conformacional [Wei et al., 1995]. Nossos resultados mostram que todas as moléculas consideradas aqui adotam uma configuração onde os anéis estão girados e os ângulos são aproximadamente independente do tamanho do oligômero. Isto é inconsistente com a interpretação dada pelos experimentalistas. Nós oferecemos uma explicação alternativa [Bolivar et al., 1996; 1997] para isto baseados nos resultados dos coeficientes de interação (CI): A primeira transição eletrônica é dominada pela transição HOMO - LUMO para oligômeros contendo até três anéis. Quando se aumenta o tamanho do oligômero se produz uma mistura de mais e mais configurações de

altas energias do tipo HOMO \rightarrow LUMO e HOMO \rightarrow LUMO + 1, obtendo-se como resultado um incremento nas energias das transições. Esta evolução explica os dados experimentais em termos somente dos processos eletrônicos e se observa que a desordem conformacional não desempenha um papel importante no fenômeno.

Apêndice

Métodos Semi-empíricos de Estrutura Eletrônica

Entre os métodos baseados na mecânica quântica utilizados para o estudo de estrutura eletrônica de compostos orgânicos destacam-se os *ab initio* e os semi-empíricos. O cálculo *ab initio* utiliza o Hamiltoniano molecular e somente utiliza dados experimentais dos valores das constantes físicas fundamentais, as integrais são calculadas. Mas este método torna-se muito custoso para moléculas médias e grandes. O número de integrais a resolver torna-se muito grande e o cálculo computacional inviável. Em contraste, os métodos semi-empíricos utilizam um Hamiltoniano mais simples e utilizam parâmetros cujos valores são ajustados baseados em dados experimentais. Os métodos semi-empíricos vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas e eles produzem resultados quantitativos bastante bons.

O método MNDO, AM1 e PM3

O método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) [Dewar e 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 no átomo B ($A \neq B$), os elementos da matriz de Fock no MNDO são dados por:

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

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

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

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 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:

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

O MNDO retém todos os termos de dois centros envolvendo recobrimento diferencial monoatômico, incluindo interações de multipolos de ordem superior. O MNDO, porém, falha na descrição das ligações de hidrogênio e superestima as repulsões entre átomos não ligados. Desta forma foi necessário corrigir a forma de repulsão caroço-caroço, dando origem ao método denominado *Austin Model 1* (AM1) [Dewar et al., 1985]. A função de repulsão de caroço (CRF) do AM1 é dada como:

$$CRF(AB) = Z_A Z_B \gamma_{ss} [1 + F(A) + F(B)] \quad (7)$$

onde:

$$F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i K_{Ai} \exp[L_{Ai} (R_{AB} - M_{Ai})^2] \quad (8)$$

$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_j K_{Bj} \exp[L_{Bj} (R_{AB} - M_{Bj})^2] \quad (9)$$

Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B, respectivamente.

L's são parâmetros que determinam as larguras das Gaussianas. M e K são parâmetros que foram otimizados.

O formalismo usado no AM1 é essencialmente o mesmo do MNDO, com exceção do CRF. As integrais de repulsão eletrônicas de um centro permanecem inalteradas. Os parâmetros K, α , M_x estão contidos no CRF. O AM1 mostrou-se superior ao MNDO devido ao fato de que as geometrias de equilíbrio estão em maior concordância com os resultados experimentais.

Por fim, o método *Parametric Method 3* (PM3), difiere do AM1 somente nos valores de parâmetros que foram derivados pela comparação de um número muito maior de propriedades moleculares computadas versus experimento. Embora exista um consenso que o AM1 [Dewar et al., 1985] e o PM3 [Stewart, 1989] são melhores que o MNDO [Dewar e Thiel, 1977] para otimizações geométricas, a questão se o PM3 é melhor que o AM1 ainda continua em discussão [Bucci et al., 1994].

Os nossos cálculos foram realizados utilizando-se o MOPAC (*Molecular Package - Quantum chemistry Exchange Program N 464*), um "pacote" de programas para o estudo de reações químicas, onde os Hamiltonianos MNDO, MINDO/3 [Dewar e Thiel, 1977], AM1 e PM3 estão implementados de forma integrada.

Método ZINDO/S

É um método INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) [Pople et al., 1965] modificado, parametrizado para reproduzir transições

espectroscópicas do UV-visível quando é usado em combinação com a técnica de interação de configurações. O método reproduz de forma bastante precisa a intensidade das transições, que está relacionada com a força do oscilador e os orbitais envolvidos na transição.

Na aproximação INDO os orbitais moleculares de base são ortonormais:

$$\int \phi_\mu^A(1) \phi_\nu^B(1) dr_1 = \delta_{\mu\nu} \quad (10)$$

e

$$\begin{aligned} (\mu^A \nu^B | \sigma^C \lambda^D) &= (\mu^A \nu^A | \sigma^A \lambda^A) \text{ para } A = C \\ &= (\mu^A \nu^A | \sigma^C \sigma^C) = \gamma_{\alpha\sigma} \text{ para } A \neq C \end{aligned} \quad (11)$$

onde μ_A é o orbital atômico ϕ_μ centrado em A; todas as integrais de um centro são mantidas nesta teoria, o que se mostrou importante para a precisão do espectro calculado a partir da computação de interação de configurações (CI).

Os elementos de Fock sob o modelo INDO torna-se:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B (\phi_\mu | R_B^{-1} | \phi_\mu) + \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma} \gamma_{\mu\sigma} - P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \Delta G_{\mu\mu}^A; \mu \in A \quad (12)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} + \Delta G_{\mu\nu}^{AB} \quad \mu \neq \nu \quad (13)$$

onde:

$$U_{\mu\mu} = (\phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{R_A} | \phi_\mu) + V_{\mu\mu} \quad (14)$$

$$\beta_{\mu\nu}^{AB} = \bar{S}_{\mu\nu} (\beta_\mu^A + \beta_\mu^B) / 2 \quad (15)$$

$$\Delta G_{\mu\nu}^{AB} = \left\{ \sum_{\sigma,\lambda}^A [P_{\sigma\lambda}(\mu\nu,\sigma\lambda) - P_{\sigma\lambda}(\mu\sigma|\nu\lambda)] + P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\nu} - \sum_{\sigma}^A P_{\sigma\sigma}\gamma_{\mu\sigma}\delta_{\mu\nu} \right\} \delta_{AB} \quad (16)$$

As integrais de ressonância β_{μ}^A de são parâmetros puramente empíricos, que são definidos para reproduzir o espectro experimental.

$\bar{S}_{\mu\nu}$ está relacionado com a matriz de recobrimento $S_{\mu\nu}$:

$$\bar{S}_{\mu\nu} = \sum f_{l,m} g_{l,m} S_{\mu}^{(m)\nu(m)} \quad (17)$$

onde $f_{l,m}$ são os elementos da matriz de rotação da transformação ao longo de um eixo dado.

$g_{l,m}$ são fatores empíricos para melhorar a ordem dos orbitais do tipo π e σ ; $S_{\mu}^{(m)\nu(m)}$ são as componentes π ou σ das integrais de recobrimento no sistema local: $g_{1,\sigma} = 1.267$ e $g_{1,\pi} = 0.585$.

$$S_{pp'} = 1.267 f_{1\sigma} S_{\sigma\sigma'} + 0.585 f_{1\pi} S_{\pi\pi'} \quad (18)$$

com $g_{l,m} = 1$. Esta modificação é útil para corrigir o posicionamento dos orbitais moleculares do tipo π em relação aos de simetria σ .

O cálculo autoconsistente é seguido por um cálculo de interação de configurações (CI).

Interação de Configurações

O Hamiltoniano aproximado de Hartree-Fock-Roothaan gera diversos spin-orbitais, dos quais se escolhe os de energia mais baixa para construir a função de onda do estado fundamental. Em princípio, esses spin-orbitais formam uma base completa de funções, de modo que outros

determinantes de Slater podem ser escritos. O determinante do estado fundamental de Hartree-Fock pode ser escrito:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_a\chi_b\dots\chi_n\rangle \quad (19)$$

O conjunto de spin-orbitais $\{\chi_i\}$ representa os orbitais otimizados pelo cálculo variacional. Uma aproximação melhor para a função de onda de estado fundamental do hamiltoniano verdadeiro da molécula seria uma expansão em termos dos determinantes de Slater.

Consideremos o determinante do estado fundamental de Hartree-Fock como uma referência para os demais estados excitados.

Vejamos o caso em que se excita um elétron de um spin-orbital χ_a para outro spin-orbital χ_r . No caso, se pode escrever um determinante de excitação simples,

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_a\chi_b\dots\chi_n\rangle. \quad (20)$$

Um determinante de excitação dupla pode ser escrito:

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\dots\chi_a\chi_b\dots\chi_n\rangle. \quad (21)$$

Todos os determinantes podem ser escritos em relação a um determinante de referência de estado fundamental de Hartree-Fock. Uma função de onda exata para qualquer estado do sistema pode então ser escrita como uma combinação linear dos determinantes de Slater criados a partir do determinante de estado fundamental:

$$|\phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a < b, r < s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a < b < c, r < s < t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (22)$$

onde $a < b$ significa somar sobre todos os pares únicos de spin-orbitais ocupados. Analogamente, $r < s$ significa somar sobre os pares únicos de spin-orbitais virtuais. Todas as configurações de excitação simples e dupla estão contidas nesta expansão. A situação é análoga para determinantes de excitação tripla, bem como para excitações de ordem superior. Então se obtém um conjunto finito de determinantes de N elétrons que definem uma base completa para sua função de onda. Definindo assim vários determinantes, cada qual com “uma configuração” de spin-orbitais e misturando estes determinantes pode-se obter um determinante exato. Daí o nome interação de configurações (CI). A diferença entre a energia mais baixa exata (chamamos de ϵ_0) e a energia de Hartree-Fock limite (E_0) é denominada de energia de correlação e é dada:

$$E_{\text{correlação}} = \epsilon_0 - E_0 . \quad (23)$$

Nós utilizamos no presente estudo uma versão do Zindo [Ridley et al., 1987] espectroscópico com interação de configurações.

Referências

Belletête, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Phys. Chem.* **98**, 9450 (1994).

Bolivar-Marínez L.E; Galvão, D.S. e Caldas, M.J., "Estudo da Estrutura Eletrônica dos Monômeros de Eumelanina", Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, Rio de Janeiro, Out. 1995, p 968.

Bolivar-Marínez L.E; Dos Santos, M.C. e Galvão, D.S., *J. Phys. Chem.* **100**, 11029 (1996).

Bolivar-Marínez L.E; Dos Santos, M.C. e Galvão, D.S., *Synthetic Metals* **85**, 1117 (1997).

Bolivar-Marínez L.E; Galvão, D.S. e Caldas, M.J., "A geometrical and spectroscopical study a some molecules related to Eumelanins". Part I Monomers, submetido ao *J. Phys. Chem.*, (1997a)

Bolivar-Marínez L.E; Galvão, D.S. e Caldas, M.J., "A geometrical and spectroscopical study a some molecules related to Eumelanins". Part II Dimers, submetido ao *J. Phys. Chem.*, (1997b)

Brédas, J.L. e Chance, R.R. *Conjugated polymeric Materials: Opportuni-ties in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics* Kluwer, Dordrecht (1990).

- Brédas, J.L.; Chance, R.R.; Baughman, R.H. e Silbey, R. J.** *Chem. Phys.* **76**, 3673 (1982).
- Blois, M.S.**, "Biological Free Radicals and the Melanins", in Wyard, S.J., ed. *Solid State Biophysics*, 243 (1969).
- Bucci. P.; Longeri, M.; Veracini, C.A.; Lunazzi, L.** *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1305 (1974).
- Crippa, P.R., Cristofolotti, V. e Romeo, N. ,** *Bioch. Bioph. Acta* **538**, 164 (1978).
- Corradini, M.G., Napolitano, A. & Prota, G.** *Tetrahedron* **42**, 2083 (1986). M.G., Corradini & G. Prota, *Gazz. Chim. Ital.* **117**, 627 (1987).
- Chedekel, M.R.** *Photochem. Photobiol.* **35**, 881 (1982).
- Chiang, C.K.; Fincher, C.R.; Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C. e MacDiarmid, A.G.** *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- Cromatie, R.I.T. e Harley-Mason, J.,** *Biochem. J.* **66**, 713 (1957).
- De Surville et al.,** *Electrochim. Acta* **13**, 1451 (1968).
- Dewar, M.J.S.; Thiel, W.** *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- Dewar M.J.S., Zoebisch, E.G., Healy E.F. and Stewart J.J.P., J.** *Am. Chem. Soc.* **107**, 4433 (1985).
- Dos Santos, D. A.,** *Estrutura eletrônica de Polímeros Conjugados: A influência da Desordem*, Tese de Doutorado-Unicamp, 1992.
- Dos Santos, D. A. e Brédas, J.L.,** *J. Chem. Phys.* **95**, 6567 (1991a).

Dos Santos, D.A.; Galvão, D.S.; Laks, B.; dos Santos, M.C.

Chem. Phys. Lett. **184**, 579 (1991b) e suas referências.

Dos Santos, M.C.; Bohland-Filho, J. *Proceedings of international*

symposium on optical Science Engineering, and Instrumentation SPIE'95

40th Annual Meeting, San Diego, Julio 1995;SPIE: Bellingham, WA, Vol.

2528, p 143 (1995).

Dos Santos, M.C.; Bolivar-Marínez L.E.; Galvão, D.S

Proceedings of international symposium on optical Science Engineering,

and Instrumentation SPIE'95 40th Annual Meeting, San Diego, Julio

1995;SPIE: Bellingham, WA, Vol. **2528**, p 135 (1995).

Dubeux, M.R.K. *Biofísica Molecular de uma Associação Melano-*

protéica, USP, (1986).

Durrant, S. F. and Bica de Morães M.A. *J. Vac. Sci. Technol. A*

13, 2513 (1995a).

Durrant, S. F., Marçal, N., Castro, S.G., Vinhas, R.C.G Bica de

Moraes M.A. and Nicola, J.H., *Thin Solid Films* **259**, 139 (1995b).

Durrant, S. F., Castro, S.G., da Cruz, N.C. and Bica de Morães

M.A. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 118 (1996).

Durrant, S. F.; Castro, S.G.; Bolívar-Marínez L.E.; Galvão, D.S.

e Bica de Morães M.A. *Thin Solid Films*, in press (1997a).

Durrant, S. F.;de Oliveira, R.T.; Castro, S.G.; Bolívar-Marínez

L.E.; Galvão, D..S. e Bica de Morães M.A. *J. Vac. Sci. Technol. A* **15(3)**,

May/Jun (1997b).

- Etemad, S.; Heeger, A.J. e MacDiarmid, A.G., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 443 (1982).
- Faïd, K.; Fréchet, M.; Ranger, M.; Mazerolle, L.; Lévesque, I.; Leclerc, M.; Chen, T.; Rieke, R.D. *Chem. Mater.* **7**, 1390 (1995).
- Filatovs, J.; McGuinness, J. e Corby, P., *Biopolymers* **15**, 2309 (1976).
- Francisz, W., Sarna, T. e Hyde, J.S., *Arch. Biochem. Biophys.* **202**, 289 (1980).
- Galvão, D. S. e Caldas, M. J. *J. Chem. Phys.* **88**, 4088 (1988).
- Galvão, D. S.; dos Santos, D.A.; Laks, B.; de Melo, C.P. e Caldas, M.J., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 786 (1989).
- Galvão, D. S. "Estrutura eletrônica das Melaninas" Tese de Doutorado UNICAMP (1989).
- Galvão, D. S. e Caldas, M. J. *J. Chem. Phys.* **92**, 2630 (1990a).
- Galvão, D. S. e Caldas, M. J. *J. Chem. Phys.* **93**, 2848 (1990b).
- Galvão, D.S.; Soos, Z.G.; Ramasesha, S.; Etemad, S. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3016 (1993) e suas referências.
- Garcia, P.; Pernaut, J.M.; Hapiot, P.; Wintgens, V.; Valat, P.; Garnier; Delabouglise, F. *J. Phys. Chem.* **97**, 513 (1993).
- Harmony, M.D.; et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 619 (1979).
- Kanemitsu, Y.; Suzuki, K.; Masumoto, Y. *Phys. Rev. B* **50**, 2301 (1994).

- King J.A.G, Percival, A., Robson, N.C. e Swan, G.A.,** *J. Chem. Soc. (London) (C)* 1418 (1970).
- Kirby, G.W.e Ogunkoya, L.,** *Chem. Commun.* 546 (1965).
- Lavarda, F.C.; dos Santos, D. A.; Galvão, D.S. e Laks, B.,** *Chem. Phys.* **155**, 1 (1991).
- Lavarda, F.C.; dos Santos, M.C.; Galvão, D.S. e Laks, B.,** *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1267 (1994).
- Longuet-Higgins, H.C.,** *Arch. Biochem. Biophys.* **86**, 231 (1960).
- Mason, H.S.,** *Advances in the biology of Skin*, vol 8, 293, Pergamon Press, Oxford (1967).
- McGinness, J.** *Science* **117**, 896 (1973)
- MOPAC 6.0**, program 464, Quantum Chemistry Exchange, Indiana University, Bloomington, Indiana 47405, USA.
- Nicolaus, R.A.** *Melanins*, Herman, Paus (1968).
- Pascutti, P.G. e Ito, A.S.,** *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **16**, 257 (1992).
- Piattelli, M.; Fattorusso, E.; Magno, S. e Nicolaus, R.A.,** *Tetrahedron* **18**, 941 (1962).
- Pople, J.A.; Santry, D.P. e Segal, G.A.,** *J. Chem. Phys.* **43**, 5129 (1965).
- Proceedings of international conference on Synthetic Metals**, Singapore, (1994). *Synth. Met.* 69 (1995)

- Proctor, P., McGinness, J. e Corry, P. J. *Theor. Biol.* 39, 19 (1974).**
- Prohaska G. W. and Nickoson C.G., *J. Polym. Chem. Ed* 27, 2633 (1989).**
- Prota, G. *Melanins and Melanogenesis*, Academic Press, New York, (1992).**
- Pullmann, A. e Pullmann, B., *Biochem. Biophys. Acta* 66,164 (1961).**
- Raper, H.S. *Physiol. Rev.* 8, 245 (1928).**
- Ridley, J. e Zerner, M. *Theor. Chem. Acta (Berl)* 42, 223 (1976).**
- Ridley, J. e Zerner, M. *Theor. Chem. Acta (Berl)* 72, 347 (1987).**
- Roncali, *J. Chem. Rev.* 1992, 92, 711.**
- Roth, S. e Bleir, H. *Adv. in Phys.* 36, 385 (1987).**
- Scano, P. e Thompson, C. *J. Comp. Chem.* 12, 172 (1991).**
- Simandiras, E.D.; Handy, N.C.; Amos, R.D. *J. Phys. Chem.* 92, (1988).**
- Soos, Z.G.; Ramasesha, S. e Galvão, D.S., *Phys. Rev. Lett.* 71, 1609 (1993a).**
- Soos, Z.G.; Ramasesha, S.; Galvão, D.S. e Etemad, S., *Phys. Rev. B*47, 1742 (1993b).**
- Soos, Z.G.; Galvão, D.S. e Etemad, S., *Adv. Mater.* 6 (1994a).**
- Soos, Z.G. e Galvão, D.S. *J. Phys. Chem.* 98, 1029 (1994b) e referências aí citadas.**

SPARTAN version 4.0 (Wavefunction Inc., 18401 Von Karman

Ave., No 370, Irvine, CA 92715. Copyright 1995 Wavefunction, Inc.

Stewart, J.J.P. *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).

Stewart, J.J.P., *J. Comp. Chem.* **11**, 221 (1990).

Strzelecka, T., *Physiol. Chem. Phys.* **14**, 223 (1982).

Suefuji, Y., Nakamura, Y., Watanabe, Y., Hirayama, S. e Tamazi,

K., *Thin solid Films* **236**, 77 (1993).

Swan, G.A. e Waggott, A. *J. Chem. Soc. (London) (C)*, 285

(1970).

Swan, G.A., *Fort. Chem. Org. Nat.* **31**, 521 (1974).

Thathachari, Y. T. *Pigment Cell* **3**, 64 (1976).

Travers et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 195 (1985).

Walatka, V.V.; Labes, M.M. e Perlstein, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1139

(1973).

Wei, Y.; Wang, B.; Waang, W.e Tian, J., *Tetrahedron Lett.* **36**, 665

(1995).

Yadav, V.K.; Yadav, A.; Poirrier, R.A. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*

186, 101 (1989).