

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
CEFET – MG**

**Jefferson Samuel Santos**

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES  
ESPECTROSCÓPICAS DE UMA BASE DE SCHIFF DERIVADA DE 1,10-  
FENANTROLINA-5,6-DIONA**

**Belo Horizonte – MG**

**2020**

**Jefferson Samuel Santos**

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES  
ESPECTROSCÓPICAS DE UMA BASE DE SCHIFF DERIVADA DE 1,10-  
FENANTROLINA-5,6-DIONA**

**Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial para  
obtenção do título de Bacharel em Química  
Tecnológica.**

**Orientador: Prof. Dr. Breno Rodrigues  
Lamaghère Galvão**

**Coorientador: Prof. Dr. Wallace Doti do  
Pim**

**CEFET – MG**

**Belo Horizonte – MG**

**2020**

**Jefferson Samuel Santos**

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES  
ESPECTROSCÓPICAS DE UMA BASE DE SCHIFF DERIVADA DE 1,10-  
FENANTROLINA-5,6-DIONA**

**Trabalho de Conclusão de Curso do bacharelado em Química Tecnológica  
CEFET MG**

**Belo Horizonte, 16 de novembro de 2020.**

**Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão  
(Orientador – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Prof. Dr. Wallace Doti do Pim  
(Coorientador – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Cleverton Fernando Garcia  
(Avaliador – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega  
(Avaliador – CEFET-MG)**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me ter permitido chegar até este momento.

Agradeço à minha família pelo suporte oferecido em todos os momentos de dificuldades e alegrias.

Agradeço aos meus orientadores Wallace e Breno por todo auxílio prestado durante a minha graduação, estando presentes nos meus momentos de dúvidas e dificuldades durante meus projetos de pesquisa. Graças a eles obtive uma boa experiência de pesquisa em química.

Agradeço também aos professores Priscila Caldeira e Patterson Patrício por todo apoio. A primeira por ter me introduzido na vida acadêmica, sendo a minha primeira orientadora e por sempre ter me auxiliado nas atividades laboratoriais; e ao último por ter contribuído para o meu aprendizado em análises instrumentais, especialmente em cromatografia líquida.

Agradeço aos meus colegas e amigos de laboratório que muito contribuíram para a elaboração desta monografia, em especial à Carolina Távora, ao Jhonatan Bispo e ao Mateus Augusto.

Agradeço também aos demais amigos que me apoiaram durante o período de graduação, estando ao meu lado e fazendo os momentos no CEFET-MG serem gratificantes.

## LISTA DE ABREVIATURAS

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DFT – Teoria do Funcional de Densidade

GGA – Aproximação do gradiente generalizado

HOMO – Orbital ocupado de maior energia

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

IV – Infravermelho

LUMO – Orbital desocupado de menor energia

*phend* – 1,10-fenantrolina-5,6-diona

*pyphe* –  $N^2$ ,  $N^5$ -di(piridin-2-il)-1,10-fenantrolina-5,6-diimina

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

*rms* – Raiz quadrada do erro-médio

SCF – Método do campo autoconsistente de Hartree-Fock

TD-DFT – Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UV – Ultravioleta

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Reação de formação de uma imina catalisada por um ácido. ....	2
<b>Figura 2.</b> Níveis de energia do <i>spin</i> nuclear versus a energia do campo magnético aplicado.....	14
<b>Figura 3.</b> Fluxogramas que indicam as etapas realizadas neste trabalho. Em (a) são apresentadas as etapas dos cálculos computacionais e em (b) são apresentadas realizadas para a obtenção, purificação, identificação e caracterização de <i>pyphe</i> . ....	18
<b>Figura 4.</b> Equação química representando a síntese de 1,10-fenantrolina-5,6-diona....	20
<b>Figura 5.</b> Representação da síntese de <i>pyphe</i> . ....	22
<b>Figura 6.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do composto <i>phend</i> .....	24
<b>Figura 7.</b> Cromatograma do composto <i>phend</i> obtido por método adaptado de Shabir e Forrow (2003).....	25
<b>Figura 8.</b> Em (a) é representado o cromatograma referente ao composto <i>pyphe</i> obtido por método adaptado de Shabir e Forrow (2003) e em (b) a comparação entre os cromatogramas de <i>pyphe</i> (azul), <i>phend</i> (vermelho) e 2-aminopiridina (preto) obtida utilizando-se o mesmo método. ....	27
<b>Figura 9.</b> Representação das possíveis etapas de formação (mecanismo de reação) do composto <i>pyphe</i> . ....	28
<b>Figura 10.</b> Representação, em três perspectivas, da estrutura molecular do composto <i>pyphe</i> , em que (a) é uma representação frontal, (b) uma representação após rotação de aproximadamente 45° e (c) uma representação lateral após rotação de 90°. ....	30
<b>Figura 11.</b> Operação de simetria C <sub>2</sub> aplicada ao composto <i>pyphe</i> . ....	30
<b>Figura 12.</b> Esquema simbólico/numérico da distribuição espacial dos átomos. ....	31
<b>Figura 13.</b> Representação dos orbitais HOMO (a) e LUMO (b) do composto <i>pyphe</i> ...	33
<b>Figura 14.</b> Espectro simulado de absorção na região do UV para o composto <i>pyphe</i> em metanol. ....	34
<b>Figura 15.</b> Comparativo entre os espectros de absorção na região do UV do composto <i>pyphe</i> sob a influência de diferentes solventes.....	35
<b>Figura 16.</b> Cromatograma do composto <i>pyphe</i> obtido utilizando uma faixa de absorção no UV de 220 a 285 nm.....	36

- Figura 17.** Em (a) é apresentado o cromatograma do composto *phend* obtido utilizando uma faixa de absorção no UV de 220 a 285 nm e em (b) uma ampliação da faixa de 0,5 a 2,3 min. .... 37
- Figura 18.** Espectro de absorção calculado (em vermelho) e experimental (em azul) na região do IV para o composto *pyphe*. Em (a) é representada a faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  e em (b) a faixa de 2000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  ..... 38
- Figura 19.** Espectro simulado de RMN de  $^1\text{H}$  do composto *pyphe*. .... 40
- Figura 20.** Espectro simulado de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto *pyphe*. .... 42

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Comparação entre os modos vibracionais identificados neste trabalho com os descritos por SILVA (2013). .....	25
<b>Tabela 2.</b> Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio do composto <i>pyphe</i> . 29	
<b>Tabela 3.</b> Ligações selecionadas entre carbono e nitrogênio e seus respectivos comprimentos em Å. ....	31
<b>Tabela 4.</b> Comprimentos de máxima absorção, em nm, do composto <i>pyphe</i> sob efeito de solvatação de alguns solventes, tipo de deslocamento associado e efeito sobre a intensidade de absorção. ....	34
<b>Tabela 5.</b> Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas e calculadas com intensidades relativas e atribuições para o composto <i>pyphe</i> . ....	39
<b>Tabela 6.</b> Atribuições dos sinais do espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <i>pyphe</i> . ....	40
<b>Tabela 7.</b> Atribuições dos sinais do espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de <i>pyphe</i> . ....	42

## RESUMO

### SANTOS, J. S.; GALVÃO, B. R. L.; PIM, W. D. Estudo teórico-experimental de propriedades espectroscópicas de uma base de schiff derivada de 1,10-fenantrolina-5,6-diona.

As bases de Schiff compreendem uma importante classe de compostos orgânicos. Elas possuem diferentes aplicabilidades, podendo ser utilizadas na indústria farmacêutica como antifúngicos ou na indústria de polímeros como antichamas. Tendo isto em mente, foi proposta nesta monografia a síntese de uma base de Schiff denominada *pyphe*, que é a combinação dos prefixos dos termos em inglês para piridil (*pyridyl*) e fenantrolina (*phenantroline*). Para tanto, realizaram-se cálculos computacionais fundamentados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) utilizando-se o funcional troca-correlação B3LYP e o conjunto de funções de base 6-311G a fim de obter a estrutura molecular otimizada e algumas propriedades espectroscópicas do composto. Realizou-se a síntese de *pyphe* por meio de uma reação de condensação utilizando-se 2-aminopiridina e 1,10-fenantrolina-5,6-diona, na proporção 1:2. O produto foi isolado na forma de um sólido castanho e foi identificado por cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os resultados obtidos via cálculos e experimentalmente foram comparados e permitiram o desenvolvimento de um estudo aprofundado acerca das propriedades espectroscópicas do composto *pyphe*, englobando as absorções nas regiões do infravermelho e ultravioleta e ressonância magnética nuclear. No estudo de absorção na região do infravermelho, foram identificados modos vibracionais característicos de bases de Schiff, em especial  $\nu_{C=N}$ , centrado em  $1654\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupo imina; o mesmo valor foi obtido teoricamente. Já na região do ultravioleta, foi estudada a influência da solvatação de *pyphe* por cinco tipos de solventes. Os resultados obtidos pelo estudo de ressonância magnética nuclear demonstraram que a interação do tipo  $\pi-\pi$  *stacking* presente na base de Schiff sintetizada é a responsável por promover deslocamentos químicos considerados “anômalos” observados nos espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

**Palavras-chave:** 1,10-fenantrolina-5,6-diona, *pyphe*, Teoria do Funcional de Densidade.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1. Bases de Schiff .....	2
2.2. Química Quântica .....	3
2.2.1. Aproximação de Born–Oppenheimer .....	5
2.2.2. Método Hartree-Fock.....	6
2.2.3. Teoria do Funcional de Densidade .....	8
2.2.4. Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo.....	9
2.3. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta .....	10
2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	11
2.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	13
2.6. Considerações sobre a distribuição energética de partículas .....	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
3.1. Cálculos computacionais .....	19
3.1.1. Cálculo de estrutura eletrônica .....	19
3.1.2. Cálculos de transições eletrônicas .....	19
3.1.3. Cálculos de frequências vibracionais.....	19
3.1.4. Cálculo de ressonância magnética nuclear .....	19
3.2. Síntese de 1,10-fenantrolina-5,6-diona ( <i>phend</i> ) .....	20
3.3. Caracterizações do composto <i>phend</i> .....	21
3.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier .....	21
3.3.2. Cromatografia líquida de alta eficiência.....	21
3.4. Síntese do composto <i>pyphe</i> .....	21
3.5. Caracterizações do composto <i>pyphe</i> .....	23
3.6. Estudo de absorção na região do UV .....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24

4.1. Caracterização do composto 1,10-fenantrolina-5,6-diona ( <i>phend</i> ) .....	24
4.2. Caracterização do composto <i>pyphe</i> .....	26
4.3. Estudos de estrutura e das propriedades espectroscópicas do composto <i>pyphe</i> .....	29
4.3.1. Cálculo de estrutura eletrônica .....	29
4.3.2. Espectroscopia eletrônica .....	32
4.3.3. Espectroscopia vibracional .....	38
4.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	39
5. CONCLUSÃO .....	44
6. PERSPECTIVAS FUTURAS .....	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	47

## 1. INTRODUÇÃO

A união entre química computacional e química experimental tem se mostrado uma excelente ferramenta na realização de estudos mais aprofundados acerca de propriedades moleculares. Por meio de cálculos computacionais, por exemplo, é possível prever quais são os sítios ativos de determinada proteína e criar modelos de sínteses que levem em consideração a cinética e a termodinâmica do processo, dando subsídios para a elaboração de um fármaco (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 201-). Além disso, possibilita compreender a estabilidade de confôrmeros e diversas propriedades espectroscópicas (TANTILLO, 2018).

Na Química Orgânica, o desenvolvimento de ferramentas computacionais contribuiu significativamente para a compreensão de diversos mecanismos de reação e de propriedades moleculares, principalmente pela utilização da Teoria do Orbital Molecular (TOM) (CHENG *et al.*, 2015; SOLOMONS, 2015). Dentre a variedade de compostos orgânicos existentes, pode-se destacar as bases de Schiff, que são moléculas que contêm o grupo funcional imina. Esse grupo de compostos possui diversas aplicabilidades, podendo suas moléculas ser utilizadas como antifúngicas e antibacterianas, por exemplo (ESTEVEZ-SOUZA *et al.*, 2004; GOMES, 2013).

Além disso, a facilidade com que essas bases têm de coordenar-se a íons metálicos faz com elas sejam bastante empregadas no desenvolvimento de compostos de coordenação ( CHALMARDI *et al.*, 2018; FENG *et al.*, 2017).

Tendo em vista a versatilidade das bases de Schiff e a relevância de estudos teórico-computacionais para explicar fenômenos químicos, foi proposta a síntese e as caracterizações teórica e experimental de uma base de Schiff oriunda da condensação entre 2-aminopiridina e 1,10-fenantrolina-5,6-diona.

O objetivo específico deste trabalho consiste no estudo de propriedades espectroscópicas da base de Schiff sintetizada, tendo como fundamentação os resultados teóricos e experimentais obtidos.

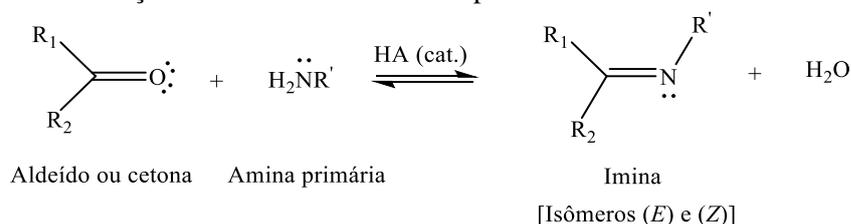
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Bases de Schiff

As bases de Schiff são compostos orgânicos oriundos da condensação entre compostos carbonílicos e aminas primárias (ESTEVESS-SOUZA *et al.*, 2004). De acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), para que um composto seja classificado como uma base de Schiff, sua estrutura deve conter o grupo imina (C=N) com a presença de um grupo R, diferente de H, que esteja ligado ao nitrogênio, resultando na seguinte fórmula mínima:  $R_2C=NR'$  (IUPAC, 1997).

A formação de iminas ocorre preferencialmente em meio ácido. Em faixas extremas de pH, a reação de formação pode ser lenta. Na Figura 1 é representada uma reação genérica de formação de uma imina, da qual é obtida uma mistura de isômeros (*E*) e (*Z*) como produtos (SOLOMONS, 2015).

**Figura 1.** Reação de formação de uma imina catalisada por um ácido.



Fonte: Adaptado de SOLOMONS (2015).

Essas bases apresentam diferentes aplicabilidades, sendo que muitas moléculas podem ser utilizadas como antifúngicas, antibacterianas, citotóxicas ou antitumorais, além de poderem se coordenar a íons metálicos para formar compostos de coordenação, visto que as bases de Schiff apresentam alta afinidade por ácidos de Lewis, de modo especial a íons de metais de transição externa (ESTEVESS-SOUZA *et al.*, 2004; FENG *et al.*, 2017; GOMES, 2013). Por apresentarem essa característica, muitos trabalhos vêm sendo publicados demonstrando a eficiência desses compostos quando utilizados como sensores de íons metálicos tais como o cromo(III) e alumínio(III) (CHALMARDI *et al.*, 2018; FENG *et al.*, 2017).

Além das aplicações supracitadas, outras finalidades são exploradas utilizando-se bases de Schiff, dentre as quais o efeito de retardar chamas em poliestirenos, conforme

retratado por Wu e colaboradores (2018). Neste último caso, o autor utilizou uma base com substituintes aromáticos.

Tendo em vista as várias utilidades desses compostos, pesquisadores têm buscado compreender de forma mais aprofundada as propriedades de determinadas bases de Schiff, analisando os tipos de transições eletrônicas que ocorrem em determinadas moléculas e como substituições pontuais na estrutura molecular podem influenciá-las (ELROBY *et al.*, 2015). Este tipo de estudo é elaborado por meio de medidas experimentais associadas a ferramentas de química quântica, que podem trazer diversas informações sobre um sistema químico, incluindo propriedades espectroscópicas e a compreensão de mecanismos de reações (ORTEGA-CASTRO *et al.*, 2010).

## 2.2. Química Quântica

Até o início do século XX, muitos cientistas, principalmente físicos, pensavam que as leis da mecânica clássica eram capazes de descrever o movimento dos átomos e das partículas subatômicas. No entanto, o comportamento de partículas muito pequenas não se encaixava nas descrições feitas pela mecânica Newtoniana (ATKINS; PAULA, 2006; LEVINE, 2014).

Com os estudos desenvolvidos por Planck acerca da radiação do corpo negro, a compreensão de uma nova mecânica passou a ser explorada, e, posteriormente, houve uma evolução dos conceitos conhecidos até então. Com isso, já na década de 1920, os conceitos iniciais da mecânica quântica haviam sido formulados com o intuito principal de descrever o movimento de partículas microscópicas (ATKINS; PAULA, 2006).

Atualmente, a mecânica quântica é utilizada em diferentes interfaces da ciência. Quando seus conceitos são aplicados à química, tem-se a química quântica, que é uma ferramenta que contribui para a elucidação de diversos fenômenos químicos. Para tanto, utiliza-se da química computacional para a realização de cálculos quânticos aplicados a sistemas químicos.

Por meio da química computacional, foram desenvolvidos muitos conceitos da química moderna, principalmente pela união de técnicas experimentais e cálculos teóricos (VESSECCHI *et al.*, 2008). Estudos catalíticos (JARAÍZ *et al.*, 2017) e de propriedades espectroscópicas – tais como ressonância magnética nuclear, frequências vibracionais e transições eletrônicas (MIELCAREK *et al.*, 2011; GEORGIEVA;

DANCHOVA; GUTZOV; TRENDAFILOVA, 2011) – podem ser realizados com o auxílio da química quântica, tanto para prever fenômenos como para explicá-los.

Para que um sistema seja compreendido quanticamente, utiliza-se a equação de Schrödinger, que, quando resolvida, fornece a função de onda  $\psi$  (psi), que contém toda a informação dinâmica do sistema, e o autovalor  $E$ , que representa a energia total do sistema, correspondendo à soma das energias cinética e potencial. Na Equação 1 é representada a equação de Schrödinger independente do tempo (ATKINS; PAULA, 2006; LEVINE, 2014).

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

em que  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano.

Na Equação 1, o  $\hat{H}$  é aplicado à função de onda  $\psi$ , fornecendo como resultado o autovalor  $E$ . Para sistemas unidimensionais que contêm apenas uma partícula, esse operador é descrito como

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (2)$$

em que  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $m$  é a massa da partícula,  $V(x)$  é a energia potencial da partícula no ponto  $x$  e o termo  $\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$  é o operador energia cinética da partícula (ATKINS; PAULA, 2006).

Segundo Levine (2014), quando os cálculos são aplicados a sistemas tridimensionais que possuem  $n$  partículas, o operador Hamiltoniano utilizado é

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, z_n) \quad (3)$$

em que  $\nabla_i^2$  é o laplaciano para sistemas tridimensionais, conforme representado na Equação 4.

$$\nabla_i^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (4)$$

Nesses sistemas, a resolução da Equação 1 aplicando-se a Equação 3 torna-se complexa, haja vista que todas as possíveis interações, representadas pelo termo  $V(x_1, \dots, z_n)$ , devem ser contabilizadas. Para um átomo multieletrônico, por exemplo,

são consideradas todas as interações elétron-elétron e elétron-núcleo existentes (ATKINS; PAULA, 2006; LEVINE, 2014).

Caso o sistema contenha mais de um átomo, há o acréscimo de interações do tipo núcleo-núcleo, e a expressão para o  $\hat{H}$  fica

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5)$$

Na Equação 5, o primeiro termo pós igualdade é o operador energia cinética para os núcleos; o segundo termo é o operador energia cinética para os elétrons; o terceiro termo é a energia potencial de repulsão entre os núcleos, em que  $r_{\alpha\beta}$  é a distância entre os núcleos  $\alpha$  e  $\beta$  com os números atômicos  $Z_{\alpha}$  e  $Z_{\beta}$ ; o quarto termo é a energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos, em que  $r_{i\alpha}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $\alpha$ ; e, por fim, o quinto termo é a energia potencial de repulsão entre os elétrons  $i$  e  $j$ , em que  $r_{ij}$  é a distância entre eles (LEVINE, 2014).

Por apresentar essa alta complexidade de resolução devido às inúmeras interações, faz-necessário realizar aproximações em alguns termos da Equação 5, a fim de simplificar os cálculos.

### 2.2.1. Aproximação de Born–Oppenheimer

Uma aproximação que pode ser realizada é a de Born-Oppenheimer, que faz uma análise distinta entre os componentes eletrônicos e nucleares do sistema. Como a massa de um núcleo atômico é muito maior que a massa de um elétron<sup>1</sup>, e os elétrons possuem energia cinética muito maior, o problema eletrônico pode ser solucionado considerando os núcleos como sendo partículas fixas dentro do sistema, de tal forma que suas energias cinéticas passam a ser nulas. Por isso, considera-se que as energias potenciais associadas às repulsões nucleares são constantes. Dessa forma, o operador Hamiltoniano para sistemas atômicos multieletrônicos passa a ser descrito conforme a Equação 6 (LEVINE, 2014).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + V_{NN} \quad (6)$$

<sup>1</sup> Vide a massa do núcleo atômico mais simples, <sup>1</sup>H, que, contendo apenas um próton, é cerca de 10<sup>4</sup> vezes maior que a do elétron (LEVINE, 2014).

em que  $V_{NN}$  é igual a  $\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}}$ , representando a constante de repulsão entre os núcleos.

Mas ainda que a aproximação de Born-Oppenheimer contribua para a simplificação do  $\hat{H}$ , o termo  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$  não pode ser resolvido analiticamente, pois a equação de Schrödinger torna-se inseparável (LEVINE, 2014).

### 2.2.2. Método Hartree-Fock

Como fora dito anteriormente, a principal dificuldade em se resolver a Equação 1 (p.4) está relacionada às interações intereletrônicas presentes em átomos multieletrônicos. O método Hartree-Fock surge como uma ferramenta que auxilia a contornar esse problema.

Hartree propôs que quando se tratasse de sistemas multieletrônicos, poderia ser considerada a interação de um único elétron com um campo eletrônico médio que representasse os demais elétrons do sistema. Com essa aproximação, validava-se a aproximação orbital, que diz que a função de onda do sistema é igual ao produto das funções de onda de cada elétron, considerando que estes ocupariam, cada qual, o seu próprio orbital. Na Equação 7 é representada essa aproximação (ATKINS; PAULA, 2006; LEVINE, 2014).

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \quad (7)$$

em que  $r_i$  é o vetor posição do elétron  $i$ .

No entanto, ainda que a solução proposta por Hartree parecesse conveniente, ela não contemplava o princípio da antissimetria para as funções de onda que descrevem férmions, ou seja, partículas com *spin* semi-inteiro. Por esse motivo houve uma reformulação do método de Hartree, passando-se a considerar que a função de onda assimétrica (em sua forma mais simples) que descreve o estado fundamental é um determinante de Slater, conforme demonstrado pela Equação 8 (LEVINE, 2014; SHERRILL, 2000).

$$\psi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

em que  $\psi_i$  são *spin*-orbitais e o termo  $\frac{1}{(N!)^{1/2}}$  é um fator de normalização, em que  $N$  é o número de elétrons. Por meio desse determinante ocorre a troca de sinal quando há mudança nas coordenadas de dois elétrons quaisquer.

Como resultado da reformulação das ideias de Hartree, originou-se a equação Hartree-Fock (Equação 9), que passou a considerar o princípio da antissimetria, que fornece uma maneira de prever os orbitais que melhor descrevem o átomo ou molécula dentro da aproximação do campo médio (ATKINS; PAULA, 2006; LEVINE, 2014).

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (9)$$

em que  $\psi_i$  é o *spin*-orbital,  $\hat{F}$  é o operador Fock e  $\varepsilon_i$  é o autovalor que representa a energia do *spin*-orbital  $\psi_i$ .  $\hat{F}$  é descrito conforme a Equação 10.

$$\hat{F} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_i \{2J_i(i) - K_i(i)\} \quad (10)$$

em que  $J_i$  é o operador de Coulomb que considera a interação entre o elétron  $i$  e um campo eletrônico médio gerado pelos demais elétrons, e o termo  $K_i$  é o operador de interação de troca, relacionado à antissimetria da função de onda (ATKINS; PAULA, 2006; LEVINE, 2011).

Utilizando-se o método do campo autoconsistente de Hartree-Fock (SCF, do inglês *Self-Consistent-Field*) são realizados cálculos sequenciais, de tal forma que ocorre uma expansão dos orbitais em um conjunto de funções de base e a cada nova etapa elas são otimizadas até que se chegue a um ponto de convergência para os valores de energia (LEVINE, 2014).

Apesar das considerações do método Hartree-Fock simplificarem os cálculos, erros energéticos são observados quando há a comparação entre os resultados teórico e experimental. (ATKINS; PAULA, 2006). Alguns métodos, como os aproximativos pós Hartree-Fock, são utilizados com o intuito de reduzir erros. Eles levam em consideração a correlação eletrônica, mas como desvantagem trazem um custo computacional maior e são aplicados a sistemas que contenham uma quantidade reduzida de átomos, sendo pouco utilizados para moléculas orgânicas (LEVINE, 2014).

Para contornar o problema de interação de muitos corpos, pode-se utilizar a Teoria do Funcional de Densidade, que é uma ótima ferramenta de cálculo de estrutura eletrônica para moléculas grandes, como é o caso da base de Schiff estudada neste trabalho.

### 2.2.3. Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) tem como principal foco a densidade eletrônica, diferentemente do método Hartree-Fock, que se baseia nos cálculos das funções de onda. Em um ponto  $\vec{r}$  do espaço,  $\rho(\vec{r})$  representa a densidade eletrônica total e, para um sistema quântico de muitos corpos, todas as propriedades do estado fundamental podem ser descritas como um funcional<sup>2</sup> único dessa densidade, pois a energia de uma molécula pode ser representada como sendo  $E[\rho]$  (ATKINS; PAULA, 2006; LINO, 2013).

Para uma molécula que contém  $n$  elétrons, a energia do estado fundamental é descrita pela Equação 11.

$$E[\rho] = E_K + E_{P;e,N} + E_{P;e,e} + E_{XC}[\rho] \quad (11)$$

em que  $E_K$  é o funcional energia cinética total,  $E_{P;e,N}$  é o funcional energia potencial elétron-núcleo,  $E_{P;e,e}$  é o funcional energia potencial elétron-elétron, e  $E_{XC}[\rho]$  é o funcional energia de troca-correlação, que leva em consideração os efeitos devidos ao *spin* (ATKINS; PAULA, 2006).

Para construir a densidade eletrônica, são utilizados orbitais obtidos por meio de cálculos baseados nas equações de Kohn-Sham. Estas assemelham-se muito às equações de Hartree-Fock, mas incluem um termo extra, o potencial de troca-correlação,  $V_{XC}$ , conforme representado pela Equação 12 (ATKINS; PAULA, 2006).

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{j1}} + \int \frac{\rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (12)$$

em que  $\sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{j1}}$  é o somatório dos potenciais de atração elétron-núcleo,  $\int \frac{\rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2$  é a integral que representa as repulsões do tipo elétron-elétron, e, como fora dito,  $V_{XC}(r_1)$  é o termo potencial de troca-correlação, que é a derivada funcional da energia troca-correlação, ou seja,  $V_{XC}(r_1) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}$  (ATKINS; PAULA, 2006).

---

<sup>2</sup> Em matemática, um funcional é considerado uma função de uma função. Para exemplificar,  $G[f(x)]$  é um funcional da função  $f(x)$  (ATKINS; PAULA, 2006).

Após a resolução das equações de Kohn-Sham, obtém-se um conjunto inicial de orbitais que é usado para melhorar a aproximação da densidade eletrônica, e como essas equações são resolvidas de forma iterativa e autoconsistente, o processo se repete até que haja convergência dos valores de densidade e de energia de troca-correlação (ATKINS; PAULA, 2006).

Para cálculos baseados em DFT, é muito comum a utilização do funcional B3LYP, que é um funcional híbrido. Nele, há funcionais de aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized-Gradient Approximation*), que incluem uma contribuição do método Hartree-Fock e três parâmetros empíricos escolhidos a fim de otimizar a performance (LEVINE, 2014; ORTOLAN, 2014).

Além do funcional, há a necessidade de utilizar funções de base para a resolução da equação de Schrödinger. Essas funções descrevem o termo radial da função de onda  $\psi_i$ , e são combinações lineares que se originaram a partir do princípio variacional, da aproximação de Born-Oppenheimer e de ajustes no método SCF (MARINGOLO, 2014).

Finalizados os cálculos, obtém-se uma estrutura eletrônica otimizada que representa a molécula tridimensionalmente. Com base nos dados obtidos da distribuição espacial dos átomos (geometria da molécula) e dos orbitais moleculares, é possível realizar cálculos de propriedades espectroscópicas, em especial cálculos de modos vibracionais e de ressonância magnética nuclear. No entanto, para realizar cálculos de transição eletrônica deve-se aplicar outro método, pois os resultados obtidos por DFT dizem respeito ao estado fundamental da molécula (MORGON, 2013).

#### 2.2.4. Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo

Uma alternativa muito utilizada para cálculos de transição eletrônica é a aplicação da Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT, do inglês *Density Functional Theory time-dependent*) (CHRISTOFANI, 2015).

Essa teoria é uma extensão da DFT para problemas dependentes do tempo e é baseada no teorema de Runge-Gross, que estabelece que a densidade do sistema carrega a mesma informação do potencial externo (CHRISTOFANI, 2015; MORGON, 2013). Como nessa teoria o tempo passa a ser uma variável, o estado fundamental encontra-se no tempo  $t_0$  (MORGON, 2013).

Para a resolução dos sistemas TD-DFT, a equação de Schrödinger passa a depender do tempo, conforme a Equação 13 (p.10).

$$\hat{H}(r, t)\psi(r, t) = i \frac{d}{dt} \psi(r, t) \quad (13)$$

A probabilidade de encontrar um elétron em  $r_1$ , outro em  $r_2$ , até  $r_n$ , em um tempo  $t$ , é dada pelo quadrado absoluto da função de onda,  $|\psi(r, t)|^2$ . Assim sendo, a densidade pode ser expressa de acordo com a Equação 14 (CHRISTOFANI, 2015).

$$\rho(r, t) = N \int d^3r_1 \dots d^3r_N |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)|^2 \quad (14)$$

Pela Equação 14, tem-se que a densidade eletrônica dependente do tempo é igual  $N$  vezes a probabilidade de encontrar um elétron na posição  $r_i$  no instante  $t_i$ . Essa definição garante a normalização da densidade em todos os tempos para todos os  $N$  elétrons do sistema (CHRISTOFANI, 2015).

Os espectros de absorção são obtidos por esse método devido à aplicação de uma perturbação dependente do tempo no sistema. No instante  $t = 0^+$  é promovida uma perturbação por um campo elétrico fraco. Logo após, ocorre a propagação das equações de Kohn-Sham dependentes do tempo, de tal forma que se obtém o dipolo de interesse em função do tempo. Por fim, aplica-se uma transformada de Fourier nesta função, o que traz como resposta o espectro de absorção da molécula (CHRISTOFANI, 2015).

### 2.3. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta

Absorções na região do ultravioleta (UV) são observadas em grupos cromóforos. Compostos orgânicos que possuem insaturações absorvem radiação nessa região e por esse motivo a aplicação dessa técnica espectroscópica torna-se interessante, podendo auxiliar na identificação e quantificação de moléculas (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

A absorção de radiação na região do UV promove a excitação eletrônica, fazendo com que um elétron saia do estado fundamental de energia  $E_0$  para um estado eletrônico excitado  $E_1$  de maior energia. A diferença de energia entre esses dois estados pode ser descrita conforme a Equação 15 (PAVIA *et al.*, 2010).

$$\Delta E = h\nu \quad (15)$$

Em geral, a transição mais provável de acontecer é do orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o desocupado de

menor energia (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Muitas transições que em um primeiro momento parecem possíveis não são observadas. Por esse motivo, certas restrições devem ser consideradas, sendo estas chamadas regras de seleção (PAVIA *et al.*, 2010).

As principais transições observadas em compostos orgânicos são as do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A primeira é observada com maior frequência em compostos carbonílicos e se refere à transição de um elétron do orbital não-ligante  $n$  para um orbital antiligante  $\pi^*$ ; já a segunda pode ocorrer em compostos carbonílicos, alcinos, azo compostos, dentre outros, e se refere à transição de um elétron do orbital ligante  $\pi$  para um orbital antiligante  $\pi^*$ . Quanto maior for a extensão da conjugação de uma molécula menor será a energia necessária para promover a transição (PAVIA *et al.*, 2010).

Durante as análises por espectroscopia na região do UV, é de suma importância escolher um solvente que não absorva radiação na região do espectro analisada. De forma geral, solventes que não contêm sistemas conjugados são os mais recomendados. Outro critério a ser avaliado é a polaridade do solvente. Dependendo da polaridade, pode haver interações entre a molécula de interesse e o solvente, o que faz com que haja deslocamento da banda de absorção (PAVIA *et al.*, 2010). Durante os cálculos TD-DFT, efeitos de solvatação podem ser incluídos de forma a aproximar os resultados calculados dos obtidos experimentalmente.

#### **2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Uma outra técnica de identificação de compostos muito utilizada é a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV). Por meio dela, pode-se quantificar espécies presentes em diversas amostras, permitindo o controle de processos e a análise de amostras industriais, por exemplo (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Essa técnica espectroscópica traz como principais informações as frequências referentes a estiramentos e dobramentos de determinadas ligações químicas. As absorções de cada tipo de ligação são encontradas em faixas específicas na região do IV, possibilitando a identificação dos tipos após análise dos espectros (PAVIA *et al.*, 2010). Ressalta-se que para que uma molécula absorva fótons na região do IV, deve haver alteração no seu momento de dipolo (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Para compreender como essas frequências são obtidas, podem ser aplicados conceitos de mecânica quântica. Os modos vibracionais de uma molécula podem ser comparados a osciladores harmônicos (ATKINS; PAULA, 2006).

Uma partícula, quando se encontra sob a ação de uma força restauradora que é proporcional ao seu deslocamento, efetua um movimento harmônico. Na Equação 16 está descrita a expressão que representa a ação dessa força (ATKINS; PAULA, 2006).

$$F_x = -kx \quad (16)$$

em que  $F_x$  é a componente força e  $k$  é a constante de força, que é mais forte quanto mais rígido for o sistema (ATKINS; PAULA, 2006).

A energia potencial desse sistema é descrita conforme a Equação 17 (ATKINS; PAULA, 2006).

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (17)$$

Aplicando-se o operador energia potencial da Equação 17 na equação de Schrödinger, tem-se que

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\psi = E\psi \quad (18)$$

Resolvendo-se a Equação 18, obtém-se os seguintes valores para  $E$

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (19)$$

em que  $\omega$ , que é igual a  $\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$ , representa a frequência vibracional, e  $n = 0, 1, 2, \dots$ , demonstrando que os valores que satisfazem  $E$  são quantizados (ATKINS; PAULA, 2006). Analisando-se o termo  $\omega$ , percebe-se que quanto maior for a massa da partícula menor será o valor de frequência vibracional.

Como os valores assumidos por  $E$  são quantizados, tem-se que para níveis de energia adjacentes, a diferença entre eles será sempre constante, conforme mostrado pela Equação 20 (ATKINS; PAULA, 2006).

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega \quad (20)$$

De acordo com a Equação 20 (p.12), os níveis de energia são escalonados de maneira uniforme com um espaçamento  $\hbar\omega$ . No ponto de menor valor para  $\nu$ ,  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ , demonstrando que no estado fundamental a partícula ainda possui o mínimo permitido de energia (ATKINS; PAULA, 2006).

O termo  $\omega$  pode ser modificado para representar um sistema de duas partículas, de modo que a massa a ser considerada na equação seja a massa reduzida,  $\mu$ , representada pela Equação 21 (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (21)$$

É comum que os espectros de absorção na região do IV representem os valores de radiação em número de onda  $\bar{\nu}$ , que possui dimensão de  $\text{cm}^{-1}$ . A expressão matemática para o termo  $\bar{\nu}$  é dada pela Equação 22.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (22)$$

em que  $c$  é a velocidade da luz (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Analisando-se a Equação 22, percebe-se que quanto maior for a constante de força da ligação maior será o número de onda associado àquela vibração. Por esse motivo ligações químicas mais fortes apresentam maior valor de  $\bar{\nu}$  (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

## 2.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das técnicas mais poderosas para a elucidação de estruturas químicas, sendo muito utilizada por químicos e bioquímicos. Ela é uma das poucas técnicas que permitem a análise de sólidos, líquidos e gases (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Na espectroscopia de RMN, aplica-se um campo magnético externo  $B$  à amostra que contém núcleos com *spin* diferente de zero. A energia  $E$  do dipolo magnético nuclear após a aplicação do campo  $B$  é descrita conforme a Equação 23 (LEVINE, 2011).

$$E = -\gamma |I| B \cos\theta \quad (23)$$

em que  $|I|$  é a magnitude do vetor momento angular de *spin*,  $\theta$  é o ângulo entre  $B$  e  $I$ , e  $\gamma$  é o valor característico da razão giromagnética do núcleo. Este último termo é determinado empiricamente, sendo igual a  $26,75 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o núcleo de  $^1\text{H}$  e igual a  $6,73 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o núcleo de  $^{13}\text{C}$  (ATKINS; PAULA, 2006; LEVINE, 2011).

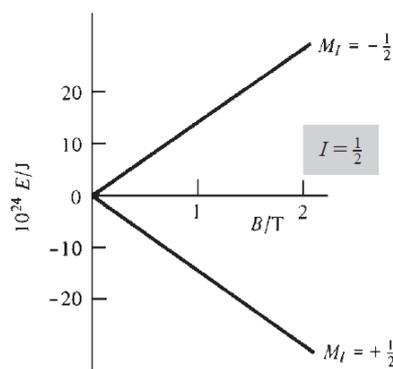
Aplicando-se os conceitos de mecânica quântica, tem-se que a energia  $E$  deve ser quantizada. Para chegar a este ponto, considera-se que as orientações permitidas para  $I$ , estando elas associadas ao momento magnético, são restritas. Com isso, a expressão que representa os possíveis níveis de energia  $E$  passa a ser

$$E = -\gamma\hbar B_0 M_I \quad (24)$$

em que  $M_I = -I, \dots, +I$  (LEVINE, 2011).

Na Figura 2 são apresentados os níveis energéticos de *spin* nuclear permitidos para o núcleo de  $^1\text{H}$  como função do campo magnético aplicado (LEVINE, 2011).

**Figura 2.** Níveis de energia do *spin* nuclear versus a energia do campo magnético aplicado.



Fonte: LEVINE (2011).

A separação de energia entre os níveis energéticos representados na Figura 2 pode ser expressa de acordo com a Equação 25.

$$\Delta E = -\gamma\hbar B_0 \quad (25)$$

Quando a diferença  $\Delta E$  iguala-se à energia de um fóton,  $\Delta E = h\nu$ , diz-se que ocorreu uma absorção ressonante. A ressonância faz com que o núcleo passe a mudar de direção sobre seu próprio eixo de rotação, com uma frequência angular  $\nu_L$  conhecida como frequência de Larmor (ATKINS; PAULA, 2006; PAVIA, 2010).

Os momentos magnéticos nucleares interagem com o campo magnético local, que, em geral, é diferente do campo magnético aplicado. Isso ocorre porque o campo  $B_0$  induz momentos angulares orbitais dos elétrons, fazendo com que seja gerado um pequeno campo magnético  $\delta B$ . Este campo pode ser descrito conforme a Equação 26.

$$\delta B = -\sigma B_0 \quad (26)$$

em que  $\sigma$  é a constante de blindagem, que traz consigo a soma de três contribuições, sendo elas:  $\sigma(\text{local})$ ,  $\sigma(\text{vizinhança})$  e  $\sigma(\text{solvente})$ . As constantes de blindagem variam de acordo com a influência que o núcleo analisado sofre dos grupos químicos dos quais faz parte (ATKINS; PAULA, 2006; PAVIA, 2010).

O campo magnético local  $B_{loc}$  pode ser definido como sendo a soma do campo  $B_0$  com o campo  $\delta B$ . Aplicando-se a definição da Equação 26, tem-se que

$$B_{loc} = (1 - \sigma)B_0 \quad (27)$$

Utilizando-se o campo  $B_{loc}$ , obtém-se a frequência de Larmor nuclear, representada na Equação 28 (ATKINS; PAULA, 2006).

$$\nu_L = (1 - \sigma) \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (28)$$

Para núcleos diferentes, o valor  $\nu_L$  será diferente, fazendo com que eles entrem em ressonância em frequências distintas. Se os núcleos forem os mesmos, mas estiverem em grupos químicos diferentes, a constante de blindagem não será a mesma, e, por conseguinte, o valor  $\nu_L$  também não (ATKINS; PAULA, 2006; PAVIA, 2010).

Experimentalmente, exprimem-se as frequências de ressonância em termos de uma grandeza empírica denominada deslocamento químico, expresso pelo símbolo  $\delta$ . Esse deslocamento relaciona a frequência de ressonância de um núcleo analisado com a de um padrão de referência  $\nu_{ref}$ , conforme a Equação 29 (ATKINS; PAULA, 2006; PAVIA, 2010).

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \quad (29)$$

Comumente utiliza-se a ressonância do próton da molécula de tetrametilsilano (TMS) como padrão, pois todos os prótons desta molécula são equivalentes, dando

origem a um único sinal no espectro de RMN. Os núcleos de  $^{13}\text{C}$  também são equivalentes, o que faz com que o TMS seja um padrão para espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  (LEVINE, 2011).

O deslocamento químico é geralmente expresso em parte por milhão (ppm) devido à presença da potência  $10^6$  (ATKINS; PAULA, 2006; PAVIA, 2010).

## 2.6. Considerações sobre a distribuição energética de partículas

Quando análises espectroscópicas são realizadas, devem ser considerados alguns fatores experimentais, tais como temperatura do ambiente de análise, volume da amostra, estado físico da amostra, dentre outros.

Espectros obtidos em estado gasoso tendem a ser representados por picos, pois as interações intermoleculares são reduzidas. No estado líquido, por exemplo, os espectros obtidos apresentam bandas no formato de gaussianas, demonstrando que há uma distribuição energética entre as moléculas devido às interações intermoleculares, aos choques entre as moléculas, à variação de temperatura, dentre outros fatores (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

As distribuições energéticas das partículas são tratadas pela mecânica estatística por meio da distribuição de Boltzmann. Na análise de RMN, por exemplo, considera-se a razão de Boltzmann de *spin* nuclear para os níveis nucleares mais alto e mais baixo, conforme demonstrado na Equação 30 (PAVIA, 2010).

$$\frac{N_{\text{mais alto}}}{N_{\text{mais baixo}}} = e^{-hv/k_B T} \quad (30)$$

em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Por meio da Equação 30, percebe-se que a temperatura, conforme dito anteriormente, é uma variável relevante para a distribuição populacional das partículas nos níveis energéticos. Essa definição pode ser generalizada para abranger as distribuições de energia de vibração e de transição eletrônica, conforme se segue (LEVINE, 2011).

$$\frac{N(E_r)}{N(E_s)} = \frac{g_r}{g_s} e^{-(E_r - E_s)/k_B T} \quad (31)$$

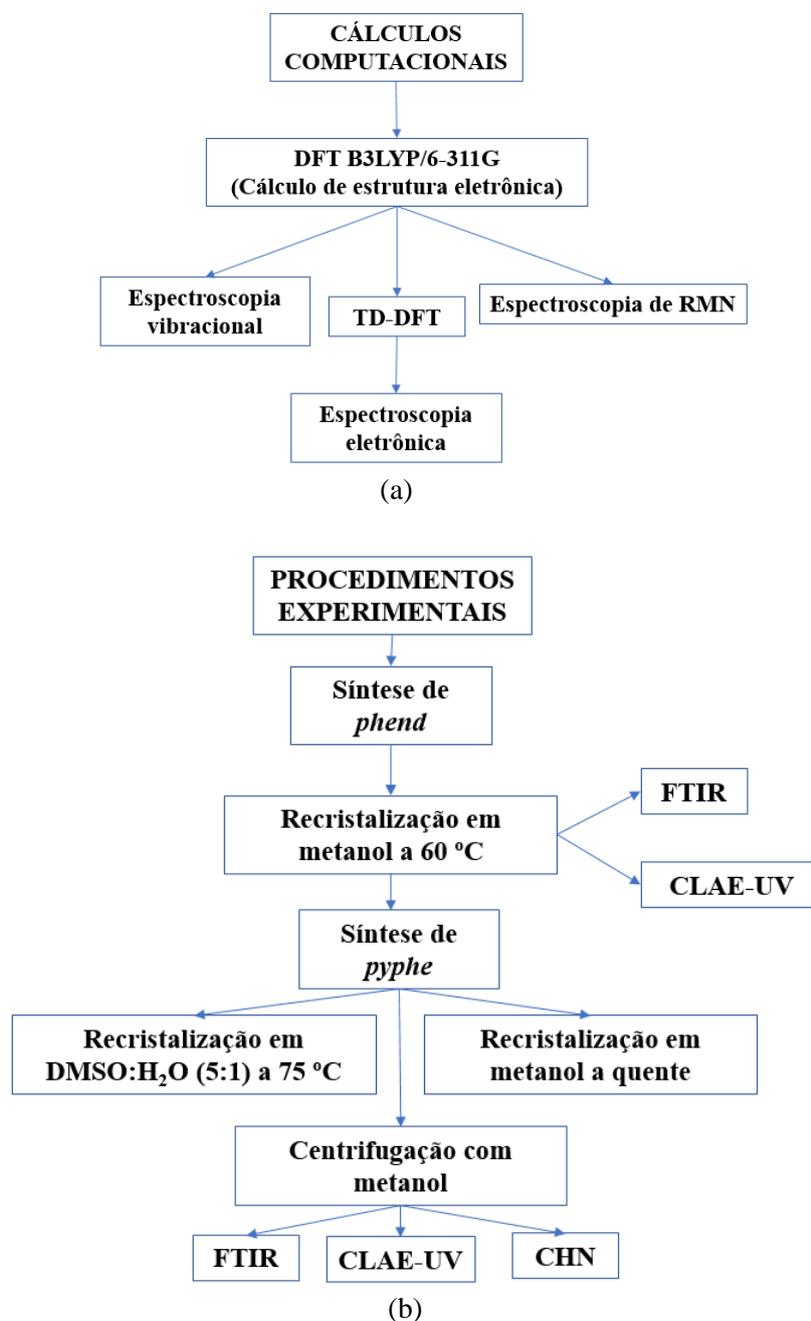
Na Equação 31 (p.16), os termos  $g_r$  e  $g_s$  correspondem às degenerescências dos níveis energéticos  $E_r$  e  $E_s$ , respectivamente.

Cálculos espectroscópicos se baseiam na estrutura eletrônica de menor energia, exceto os de transição eletrônica, conforme reportado na subitem 2.2.3 (p.8). Para que sejam consideradas as distribuições energéticas entre as moléculas, utilizam-se fatores de correção e algumas aproximações matemáticas baseadas em distribuições gaussianas para simular os espectros (GROUP, 2016).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 3 são apresentados dois fluxogramas que indicam as etapas realizadas neste trabalho. Em (a) é apresentado o fluxograma dos procedimentos realizados para os cálculos e em (b) aqueles realizados para a obtenção, purificação, identificação e caracterização da base de Schiff estudada.

**Figura 3.** Fluxogramas que indicam as etapas realizadas neste trabalho. Em (a) são apresentadas as etapas dos cálculos computacionais e em (b) são apresentadas realizadas para a obtenção, purificação, identificação e caracterização de *pyphe*.



Fonte: Autoria própria.

A seguir, as etapas apresentadas na Figura 3 (p.18) serão descritas com maiores detalhes.

### 3.1. Cálculos computacionais

Todos os cálculos computacionais foram realizados utilizando-se o *software* GAMESS (2018).

#### 3.1.1. Cálculo de estrutura eletrônica

A estrutura da base de Schiff  $N^2, N^5$ -di(piridin-2-il)-1,10-fenantrolina-5,6-diimina (*pyphe*)<sup>3</sup> foi otimizada em fase gasosa, utilizando-se o método DFT com o uso do funcional troca-correlação B3LYP e do conjunto de funções de base 6-311G.

#### 3.1.2. Cálculos de transições eletrônicas

As transições eletrônicas da molécula otimizada foram obtidas a partir do método TD-DFT com uso do funcional de troca-correlação B3LYP, tendo sido consideradas as 50 primeiras transições verticais. Para o cálculo foram considerados os efeitos de solvatação dos seguintes solventes: água, do metanol, dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF) e clorofórmio.

#### 3.1.3. Cálculos de frequências vibracionais

As frequências vibracionais da molécula otimizada foram obtidas a partir do método DFT com uso do funcional de troca-correlação B3LYP e do conjunto de funções de base 6-311G.

#### 3.1.4. Cálculo de ressonância magnética nuclear

Os deslocamentos químicos referentes aos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  da molécula otimizada foram obtidos por meio do método DFT utilizando o funcional de troca-correlação B3LYP e do conjunto de funções de base 6-311G.

---

<sup>3</sup> A fim de facilitar a descrição deste composto nesta monografia, optou-se por denominá-lo *pyphe*, que é a combinação dos prefixos dos termos em inglês para piridil (*pyridyl*) e fenantrolina (*phenantroline*).

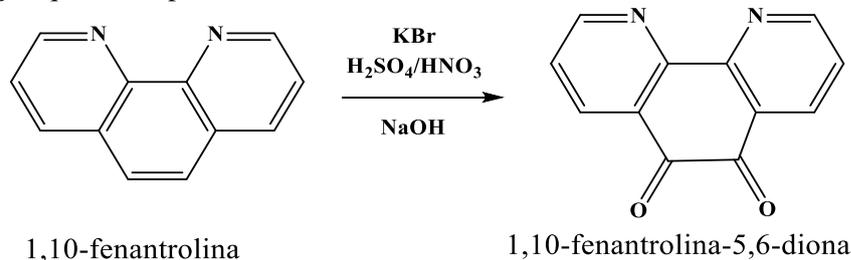
Foram calculados também os deslocamentos químicos referentes aos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  da molécula otimizada de TMS, utilizada como referência para os cálculos de deslocamento da base de Schiff.

### 3.2. Síntese de 1,10-fenantrolina-5,6-diona (*phend*)

A síntese do composto *phend* foi adaptada de SILVA (2013) e iniciou-se por meio de uma lenta adição de 1,10-fenantrolina 97% (10 g, 55,5 mmol), marca Sigma-Aldrich, a uma solução composta por 150 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% e 75 mL de  $\text{HNO}_3$  65% (ambos da marca Neon), tendo sido esta solução acondicionada em um balão de fundo redondo de 500 mL. Em seguida, adicionou-se KBr 99% (11,3 g, 9,5 mmol), marca Sigma-Aldrich, à reação, a qual foi mantida em refluxo por 4 horas a  $85\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>4</sup> A montagem do sistema de refluxo foi feita com a utilização de um condensador de bolas. Como fonte de aquecimento do sistema, utilizou-se um banho de glicerina, no qual o balão de fundo redondo foi acondicionado.

Na Figura 4 é representada a equação química que descreve a reação de obtenção de *phend*.

**Figura 4.** Equação química representando a síntese de 1,10-fenantrolina-5,6-diona.



Fonte: Adaptado de SILVA (2013).

Decorrido este tempo, elevou-se o pH da solução para 2 utilizando-se aproximadamente 400 mL de solução de NaOH  $5,0\text{ mol L}^{-1}$ . Adicionou-se  $\text{NaHCO}_3$  99% anidro, marca Sigma-Aldrich, na forma de sólido à solução ajustando-se o pH do meio reacional para 6. Houve precipitação de um sólido amarelo, que foi filtrado e lavado com água destilada e posteriormente recristalizado em metanol para recuperação do produto não precipitado.

<sup>4</sup> Durante a reação, realizou-se a retirada dos gases formados,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Br}_2$  e  $\text{HBr}$ , com fluxo constante para favorecer o deslocamento do equilíbrio químico em direção ao produto de interesse.

### 3.3. Caracterizações do composto *phend*

#### 3.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de absorção na região do infravermelho (IV) de *phend* foi obtido utilizando-se refletância total atenuada (RTA). As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR spectrum GX do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). Os espectros foram adquiridos entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  com média de 32 scans.

#### 3.3.2. Cromatografia líquida de alta eficiência

A identificação de *phend* foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Utilizou-se o cromatógrafo LC-2030C 3D PLUS com detector UV do IntechLab (CEFET-MG). Foi utilizada uma coluna Luna C18 (150 mm x 4,60 mm x 5 $\mu\text{m}$ ) para a separação cromatográfica.

As condições cromatográficas foram adaptadas de Shabir e Forrow (2003). A temperatura da coluna foi fixada em 40 °C; a fase móvel utilizada foi metanol/água grau HPLC 1:1; o fluxo utilizado foi de 0,8  $\text{mL min}^{-1}$  com um tempo de corrida de 6 min; o comprimento de onda selecionado foi de 254 nm.

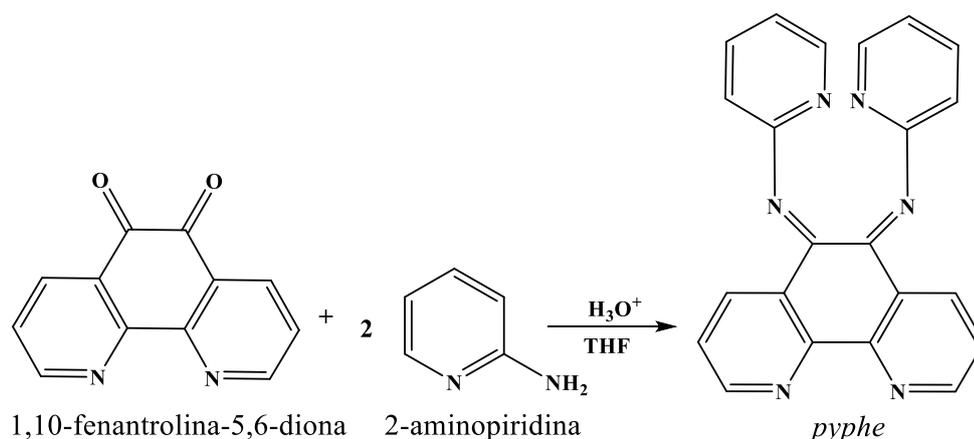
Para a análise, foi utilizada uma solução de 200 ppm de *phend* solubilizada em metanol grau HPLC.

### 3.4. Síntese do composto *pyphe*

*Phend* (1 g, 9,3 mmol) e 2-aminopiridina 99% (1,66 g, 17,6 mmol), marca Sigma-Aldrich, foram separadamente solubilizados em 20 mL de THF anidro. À solução de *phend*, adicionou-se uma gota de ácido sulfúrico 98%.

A solução de *phend* foi transferida para um balão de fundo redondo, e, em seguida, adicionou-se lentamente a solução de 2-aminopiridina. O sistema foi mantido em refluxo por doze horas, com montagem semelhante à descrita em 3.2 (p.20). Na Figura 5 (p.22) está representada a reação de obtenção de *pyphe*.

**Figura 5.** Representação da síntese de *pyphe*.



Fonte: Autoria própria.

Parte do sólido obtido foi solubilizada em uma solução 5:1 de DMSO e água a 75 °C. A solução foi mantida em uma placa de Petri a temperatura ambiente a fim de promover a recristalização do composto. Outra parte do sólido foi lavada em metanol por meio de centrifugação e o sólido obtido foi acondicionado em dessecador.

O composto ainda foi submetido a outros procedimentos de recristalização. Para tanto, foram utilizados dois sistemas: no primeiro, 5 mg da amostra foram solubilizados em 15 mL de metanol a 60 °C – a solução resultante foi transferida para uma placa de Petri, posteriormente mantida sob refrigeração; no segundo sistema, uma solução da amostra de 200 ppm preparada em DMSO (200 ppm) foi disposta em um béquer de 10 mL, que foi acondicionado dentro de um segundo béquer (100 mL) contendo etanol – o volume de etanol após a montagem do sistema correspondia a 2/3 da altura do béquer de 10 mL. O segundo sistema foi vedado com Parafilm® para evitar a evaporação de solvente.

O primeiro sistema foi utilizado para promover a lenta concentração da solução por meio da evaporação do solvente. Este processo tende a favorecer a formação de monocristais (do PIM, 2016). Já o segundo tinha por objetivo promover a adição de um solvente, no qual a amostra apresentasse solubilidade desprezível (*e.g.* etanol), à solução presente no béquer de 10 mL a fim de favorecer a cristalização. No entanto, os sólidos obtidos pelos procedimentos não foram analisados até o momento. Ambos os sistemas foram monitorados, inicialmente, por aproximadamente um mês. Após esse período, os laboratórios foram fechados devido à pandemia de coronavírus.

### 3.5. Caracterizações do composto *pyphe*

Utilizaram-se três técnicas instrumentais para identificar o composto *pyphe*: espectroscopia de absorção na região do IV [conforme descrito em 3.3.1 (p.21)], CLAE [mesmas condições cromatográficas que as descritas em 3.3.2 (p.21)] e por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

A análise elementar CHN do composto *pyphe* foi realizada em um analisador Perkin Elmer modelo 2400, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando-se 200 mg de amostra. O resultado obtido pela análise foi comparado com a simulação realizada pelo *software* ChemDraw Professional 16.0.

### 3.6. Estudo de absorção na região do UV

O estudo de absorção na região do UV foi realizado utilizando-se a técnica de CLAE para análise dos compostos *phend*, 2-aminopiridina e *pyphe*, tendo sido preparadas três soluções metanólicas (metanol grau HPLC, marca Merck) de 200 ppm, uma para cada composto. Foram realizadas corridas variando-se o comprimento de onda em 5 nm, tendo sido utilizados os seguintes: 220, 225, 230, 235, 240, 245, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280 e 285 nm.

As corridas cromatográficas dos compostos foram realizadas separadamente, de tal forma que a cada mudança de comprimento de onda eram realizadas quatro corridas – uma referente ao metanol (branco analítico) e três referentes aos compostos (2-aminopiridina, *phend* e *pyphe*). Portanto, para cada comprimento de onda, foram realizadas quatro corridas cromatográficas, tendo sido utilizados quatro *vials* que permaneceram na parte interna do equipamento. As injeções das amostras ocorreram de forma automática por meio de programação de método.

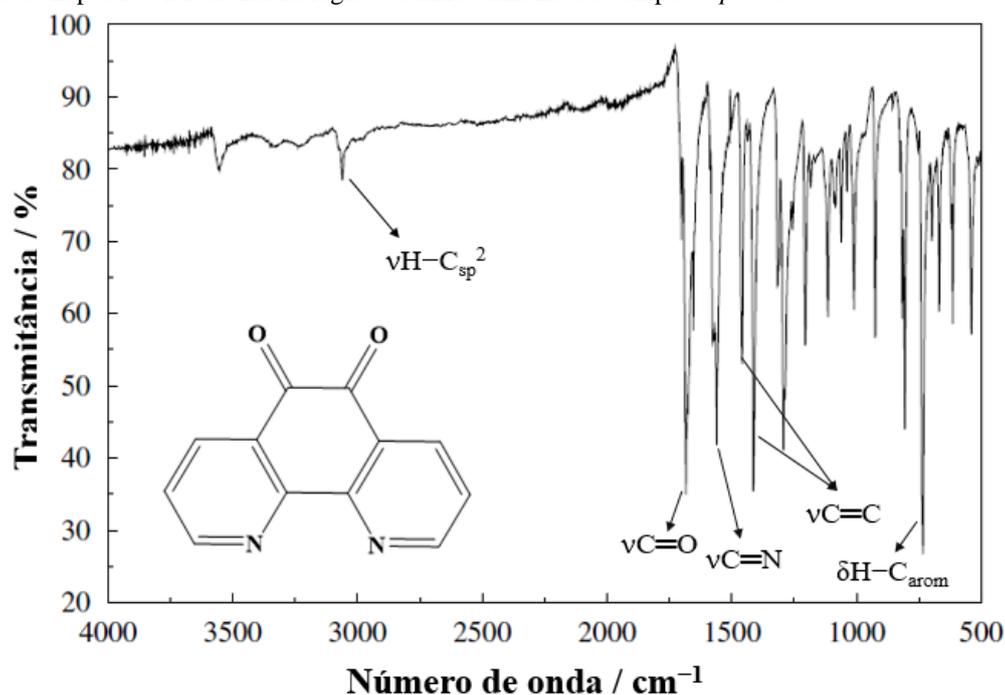
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do composto 1,10-fenantrolina-5,6-diona (*phend*)

Como resultado da síntese de *phend*, obteve-se um sólido amarelo conforme relatado na literatura (SILVA, 2013). Foram isolados 7,4 g (35,2 mmol) do composto, o que corresponde a 70% de rendimento. Após processo de recristalização do sólido, foram obtidos policristais de *phend* em formato de agulhas amareladas.

O espectro obtido na região do IV para o composto *phend* está representado na Figura 6.

**Figura 6.** Espectro vibracional na região do infravermelho do composto *phend*.



Fonte: Autoria própria; *software* Gnuplot (2019).

Pode-se observar a presença de uma banda intensa centrada em 1684 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento νC=O. Bandas características de sistemas aromáticos também podem ser observadas, como as centradas em 1458 e 1413 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento νC=C, e a localizada em 1575 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento νC=N. Esses valores estão de acordo com os descritos por Jothi e Alexander (2017) e por Song *et al.* (2015). As atribuições mais completas dos modos vibracionais são apresentadas na Tabela 1 (p.25).

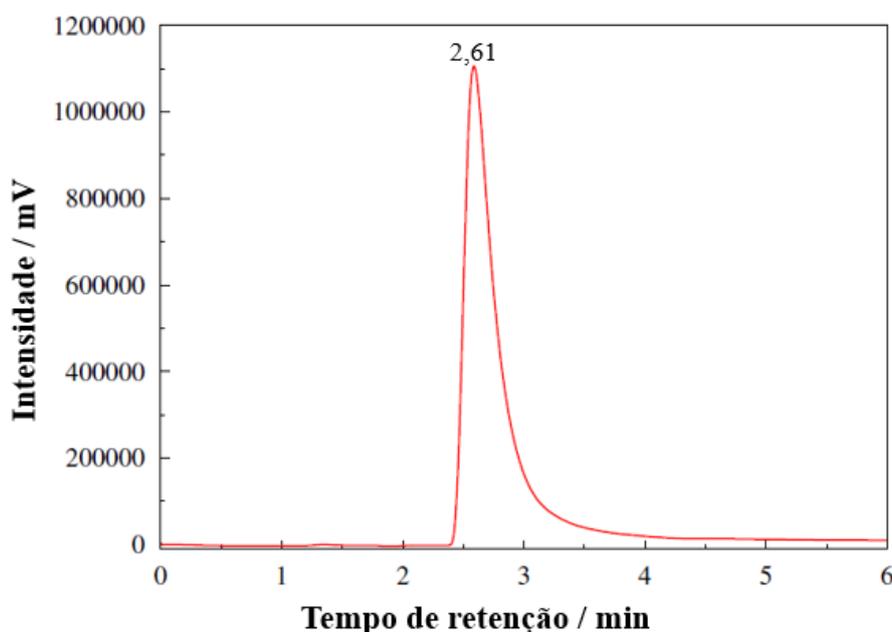
**Tabela 1.** Comparação entre os modos vibracionais identificados neste trabalho com os descritos por Jothi e Alexander (2017) e Song *et al.* (2015).

Atribuições	Neste trabalho	Song <i>et al.</i> (2015)	Jothi e Alexander (2017)
	Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	Número de onda / $\text{cm}^{-1}$
$\nu\text{C}=\text{O}$	1684	1689	1685
$\nu\text{C}=\text{C}$	1458 e 1413	1460 e 1415	1460 e 1414
$\nu\text{C}=\text{N}$	1575	1559	1575
$\nu\text{H}-\text{C}_{\text{sp}^2}$	3061	-	3061
$\delta\text{H}-\text{C}_{\text{arom}}$ fora do plano	736 e 698	736 e 671	739 e 697

Estiramento ( $\nu$ ); deformação angular ( $\delta$ ).

Para confirmar a obtenção do produto desejado, optou-se por utilizar a CLAE, adotando-se, para tanto, um método adaptado de Shabir e Forrow (2003). O cromatograma obtido para o composto *phend* está representado na Figura 7.

**Figura 7.** Cromatograma do composto *phend* obtido por método adaptado de Shabir e Forrow (2003).



Fonte: Autoria própria; *software* Gnuplot (2019).

A análise mostrou a presença de um único pico, o que pode ser um indicativo de pureza do composto obtido. Como a análise por CLAE do substrato 1,10-fenantrolina não

foi realizada, não se sabe se a amostra de *phend* continha apenas o produto de interesse. No entanto, como foram obtidos policristais em forma de agulhas, é provável que o substrato não tenha coeluído com o produto de interesse ou que esta coeluição tenha carregado uma quantidade pouco significativa de 1,10-fenantrolina.

A diferença no tempo de retenção de 2,61 min (neste estudo) para o descrito na literatura (2,75 min) se deve à adição de 1% em volume de trietilamina à fase móvel no estudo publicado. As demais condições cromatográficas foram reproduzidas conforme descritas por Shabir e Forrow (2003).

#### 4.2. Caracterização do composto *pyphe*

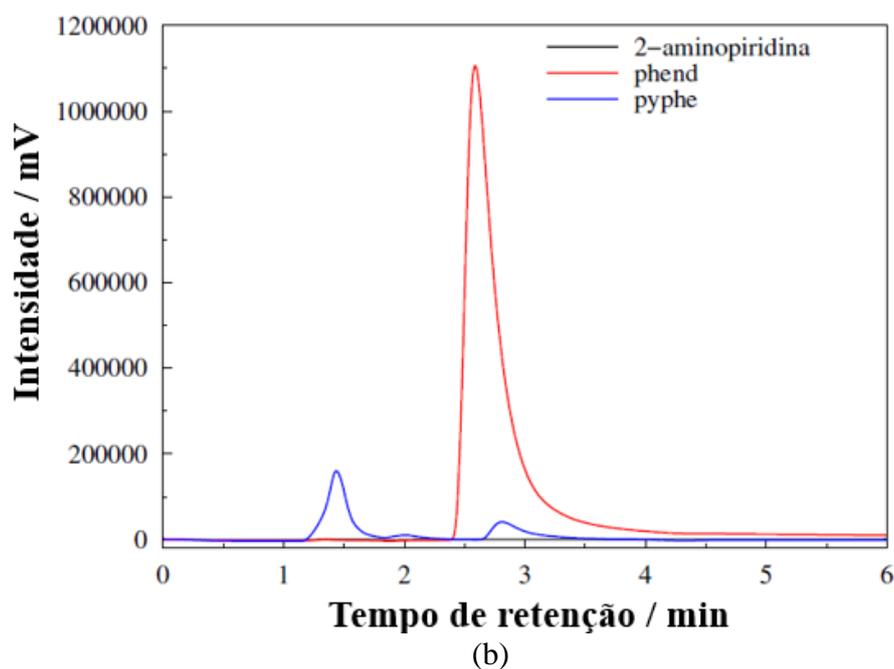
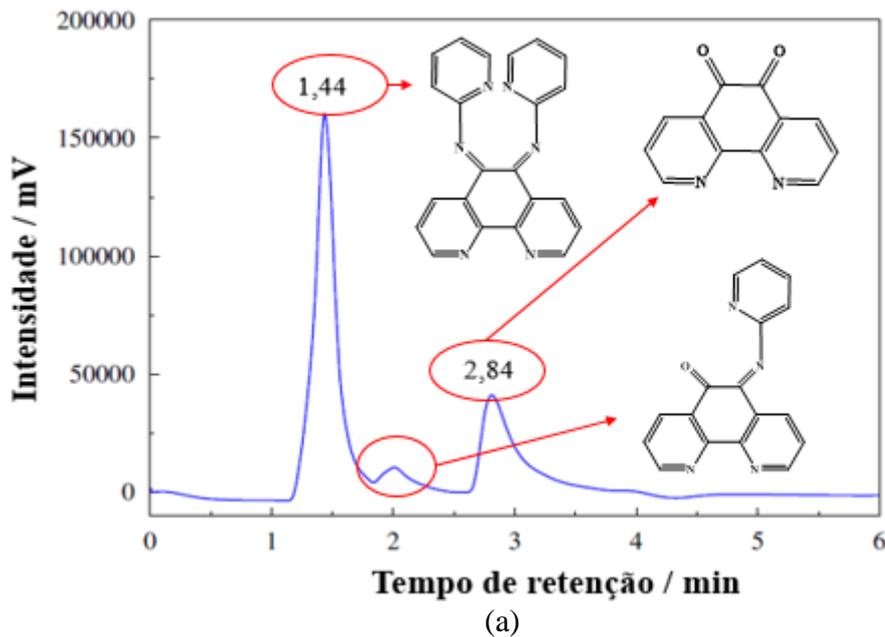
Como resultado da síntese de *pyphe*, obteve-se 1,4 g de um sólido de coloração castanha, o que corresponde a 42% de rendimento. Foram obtidos monocristais alaranjados após o processo de recristalização, mas estes, até o momento, não foram analisados por difração de raios X por monocristal. A otimização para obtenção de maior quantidade de monocristais do composto não permitiu a realização das demais caracterizações (CLAE e absorção nas regiões do IV e UV) usando esta amostra de elevada pureza, tendo sido utilizado o sólido oriundo do processo de centrifugação com metanol para tal fim.

Como a molécula em estudo não possui registro na literatura, seu cromatograma foi comparado com os cromatogramas obtidos para os precursores *phend* e 2-aminopiridina [Figura 8b (p.27)], tendo sido o efeito do solvente descontado por meio de tratamento matemático efetuado pelo *software* LabSolution. Na Figura 8a (p.27) está representado o cromatograma obtido para *pyphe* com as possíveis associações entre os picos obtidos e os compostos utilizados e gerados na síntese.

Analisando-se a Figura 8, observa-se a presença de um pico em 1,44 min que pode ser atribuído ao composto *pyphe*, visto que o cromatograma de 2-aminopiridina não apresentou nenhum pico e que o tempo de retenção de *phend* foi superior a 2 min [Figura 7 (p.25)]. Já o pico em 2,84 min pode ser atribuído ao composto *phend*, conforme o comparativo apresentado na Figura 8b. Além disso, pela reação descrita em 3.4 (p.21), nota-se que o composto *phend* foi adicionado em excesso na reação, o que explica a presença do pico em 2,84 min. O pico próximo a 2 min pode ser atribuído à forma monocondensada da base Schiff, haja vista que os anéis piridínicos são grupos volumosos, e, durante a reação, há a possibilidade de o impedimento estérico ter

dificultado o ataque nucleofílico à segunda carbonila, e, com isso, ter possibilitado a formação do produto monocondensado, conforme representado na Figura 9 (p.28).

**Figura 8.** Em (a) é representado o cromatograma referente ao composto *pyphe* obtido por método adaptado de Shabir e Forrow (2003) e em (b) a comparação entre os cromatogramas de *pyphe* (azul), *phend* (vermelho) e 2-aminopiridina (preto) obtida utilizando-se o mesmo método.



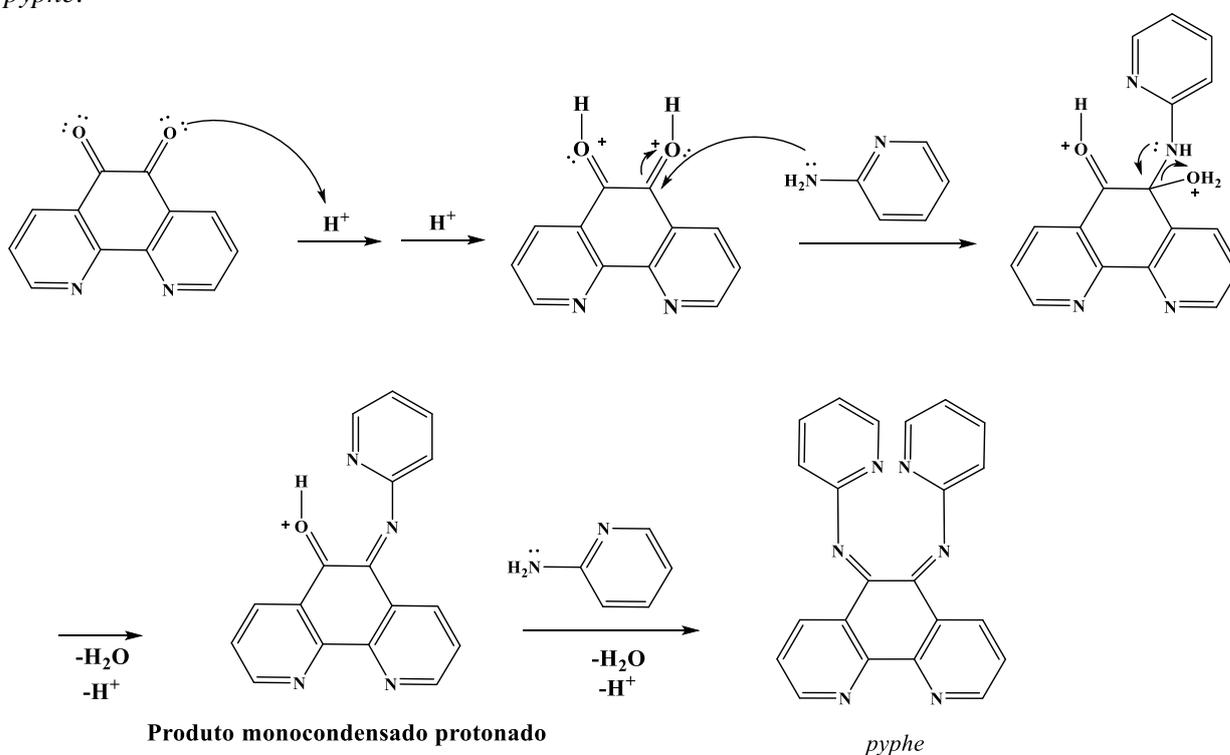
Fonte: Autoria própria; *software* Gnuplot (2019).

A presença de um catalisador ácido na reação serve para acelerar a obtenção da base de Schiff, contribuindo para o ataque nucleofílico por parte da amina primária presente no composto 2-aminopiridina e para a posterior saída de água como subproduto.

No entanto, o pH deve estar entre 4 e 5, uma vez que em meio ácido com pH próximo a zero, o excesso de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  iria ‘inativar’ a amina responsável pelo ataque nucleofílico à carbonila, haja vista que a protonação do nitrogênio indisponibilizaria o par de elétrons livre.

Na Figura 9 é representada uma proposta de mecanismo de obtenção de *pyphe*. Pelo mecanismo, observa-se que há a possibilidade de obter um produto monocondensado protonado devido ao impedimento estérico do grupo aminopiridil, que dificulta o ataque nucleofílico na segunda carbonila.

**Figura 9.** Representação das possíveis etapas de formação (mecanismo de reação) do composto *pyphe*.



Fonte: Autoria própria.

A presença do pico referente a *phend* no cromatograma da Figura 8 (p.27) indica que o método de lavagem utilizado para o sólido obtido não foi capaz de separar toda a fração desse composto do produto obtido, fato corroborado pelos resultados obtidos por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, conforme a Tabela 2 (p.29). Nela, observa-se que os valores esperados não correspondem aos obtidos pela análise, com variação superior a 3% para todos os elementos.

**Tabela 2.** Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio do composto *pyphe*.

C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> MM = 362,40 g mol <sup>-1</sup>		%C	%H	%N
	Calculado	72,92	3,89	23,19
Experimental	64,04	4,48	15,41	

A variação dos percentuais observada na Tabela 2 pode possuir uma contribuição do produto monocondensado, conforme descrito anteriormente, além da presença de minoritária de algum solvente (THF ou metanol, por exemplo), bem como de umidade que pode não ter sido completamente eliminada.

A fim de determinar qual a quantidade de *phend* presente na solução de *pyphe* analisada por CLAE, construiu-se uma curva analítica que correlacionava a concentração de *phend*, em ppm, e a área sob a curva do pico cromatográfico. As concentrações utilizadas foram: 20, 40, 60, 80 e 100.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido foi de 0,9468. A leitura da amostra foi realizada em triplicata e como resultado foi obtida uma concentração de 32,97 ppm de *phend* presente na solução de *pyphe* analisada por CLAE, com desvio padrão relacionado à concentração<sup>5</sup>,  $S_{\hat{x}_0}$ , de 7,33 ppm, correspondendo a aproximadamente 16,5% em massa da amostra analisada.

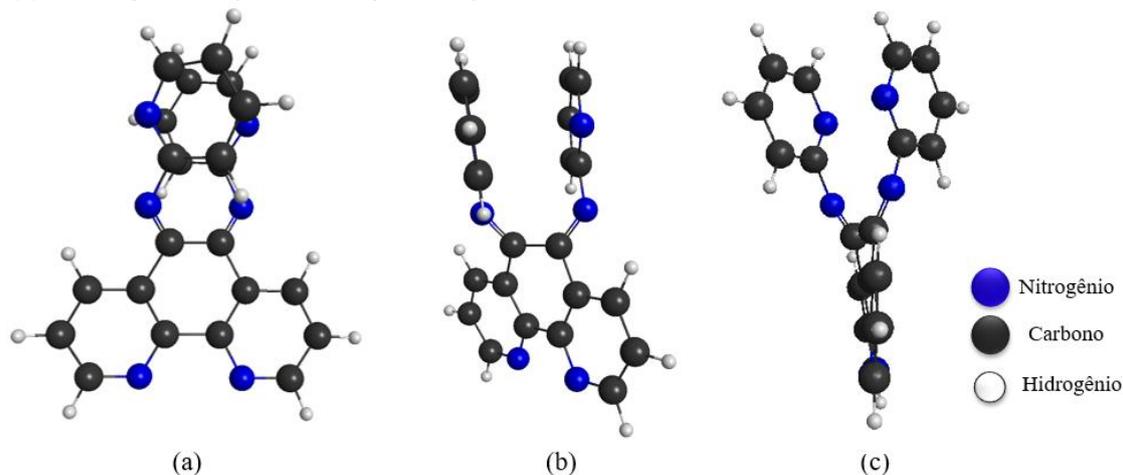
### 4.3. Estudos de estrutura e das propriedades espectroscópicas do composto *pyphe*

#### 4.3.1. Cálculo de estrutura eletrônica

Na Figura 10 (p.30) está representada, em três perspectivas, a estrutura molecular otimizada para o composto *pyphe*. Os átomos de nitrogênio, oxigênio e hidrogênio foram representados em azul, preto e branco, respectivamente. Por meio da análise estrutural, observa-se que os dois anéis piridínicos oriundos de 2-aminopiridina realizam interação do tipo  $\pi-\pi$ , amplamente descrita pelo termo em inglês  $\pi-\pi$  *stacking*, que tem por objetivo estabilizar a geometria da molécula. Observa-se ainda que os nitrogênios desses anéis se encontram dispostos em lados opostos devido à repulsão eletrônica.

<sup>5</sup> O desvio padrão da concentração,  $S_{\hat{x}_0}$ , foi estimado para três amostras conforme tratamento estatístico descrito por Hibbert e Gooding (2005).

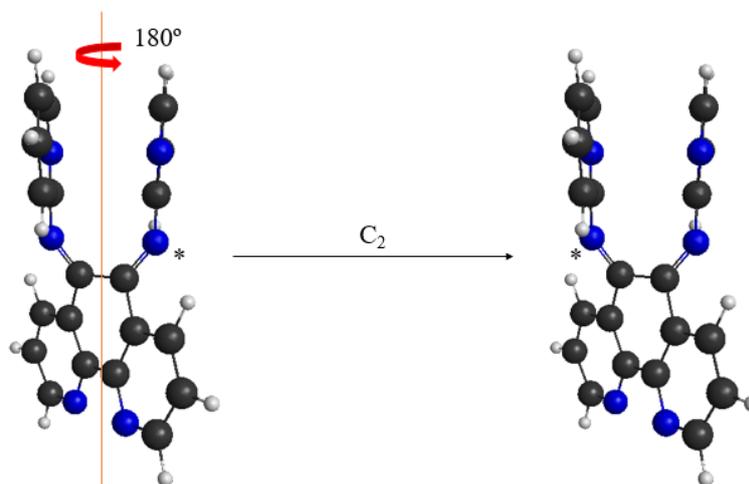
**Figura 10.** Representação, em três perspectivas, da estrutura molecular do composto *pyphe*, em que (a) é uma representação frontal, (b) uma representação após rotação de aproximadamente 45° e (c) uma representação lateral após rotação de 90°.



Fonte: Autoria própria; *software* wxMacMolPlt (2016).

O grupo pontual do composto é  $C_2$ , indicando que após uma rotação de 180°, a molécula mantém uma disposição espacial dos átomos equivalente à anterior, conforme representado na Figura 11.

**Figura 11.** Operação de simetria  $C_2$  aplicada ao composto *pyphe*.

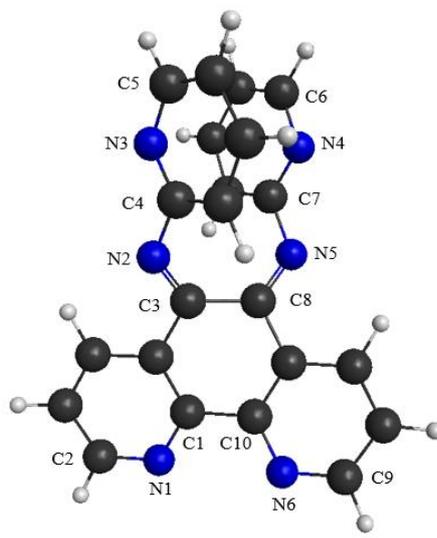


Fonte: Autoria própria; *software* wxMacMolPlt (2016).

O símbolo (\*) indica a posição do nitrogênio de um dos anéis piridínicos para indicar sua localização após rotação. Ainda que a base de Schiff apresente um eixo principal de rotação ( $C_2$ ), ela não possui plano de simetria. Além disso, a molécula não é superponível à sua imagem especular.

Na Figura 12 são representados os números correspondentes aos átomos de carbono e nitrogênio e na Tabela 3 são representados os principais comprimentos de ligações, em Å, observados para a estrutura otimizada de *pyphe*.

**Figura 12.** Esquema simbólico/numérico da distribuição espacial dos átomos.



Fonte: Autoria própria; *software* wxMacMolPlt (2016).

**Tabela 3.** Ligações selecionadas entre carbono e nitrogênio e seus respectivos comprimentos em Å.

Ligação	Comprimento calculado (Å)
N1–C1	1,341
N1–C2	1,343
N2=C3	1,276
N2–C4	1,416
N3–C4	1,337
N3–C5	1,345
N4–C7	1,337
N4–C6	1,345
N5=C8	1,276
N5–C7	1,416
N6–C10	1,341
N6–C9	1,343

Ainda que não haja estudos publicados envolvendo a base de Schiff *pyphe*, é possível comparar os comprimentos de ligações apresentados na Tabela 3 com estruturas

que apresentam ligações similares. Para tanto, há que se considerar os efeitos que as diferenças estruturais promovem sobre os comprimentos de ligações.

Utilizando difração de raios-X por monocristal, Golovnev e colaboradores (2018) demonstraram que, ao se coordenar ao íon níquel(II), a molécula de 1,10-fenantrolina (precursora do composto *phend*) apresenta comprimento médio de ligação N–C de 1,360 Å. Comparando-se com a estrutura calculada de *pyphe*, tem-se, para a mesma ligação (N1–C1/N6–C10), uma variação de 0,019 Å. Em outro estudo, Barone e colaboradores (2012) demonstraram que, quando coordenada a um íon platina(II), o comprimento médio observado para N–C foi de 1,364 Å, 0,023 Å a mais do que o calculado para as ligações N1–C1/N6–C10. Já para a ligação correspondente a N1–C2/N6–C9, foi obtido um valor médio de 1,323 Å, 0,020 Å maior que o observado no cálculo.

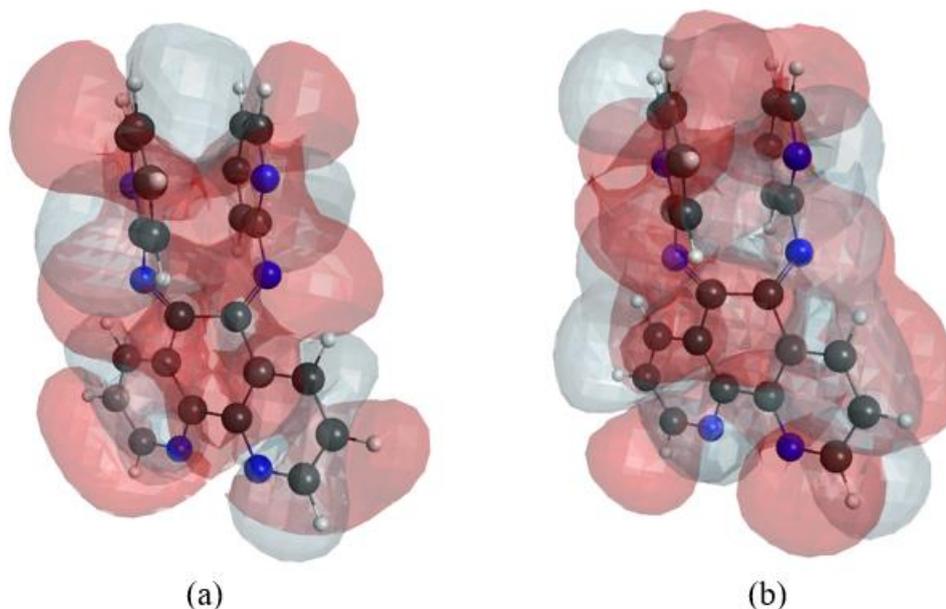
Paulovicova e colaboradores (2001) demonstraram que o comprimento médio de ligação N=C de uma base de Schiff com substituintes aromáticos coordenada ao íon cobre(II) é de 1,285 Å. Comparando-se este valor com os obtidos para N2=C3/N5=C8, observa-se uma diferença de 0,009 Å. Já para a ligação N–C correspondente aos pares N2–C4/N5–C7, os pesquisadores observaram um comprimento médio de 1,446 Å, 0,030 Å maior que o calculado.

Com base nos dados apresentados, infere-se que o funcional e o conjunto de funções de base utilizados no cálculo de otimização foram adequadamente escolhidos para descrever o sistema, uma vez que alguns estudos experimentais demonstraram haver proximidade entre os valores obtidos por difração de raios-X por monocristal e pelo cálculo realizado neste trabalho, ainda que para sistemas diferentes.

#### 4.3.2. Espectroscopia eletrônica

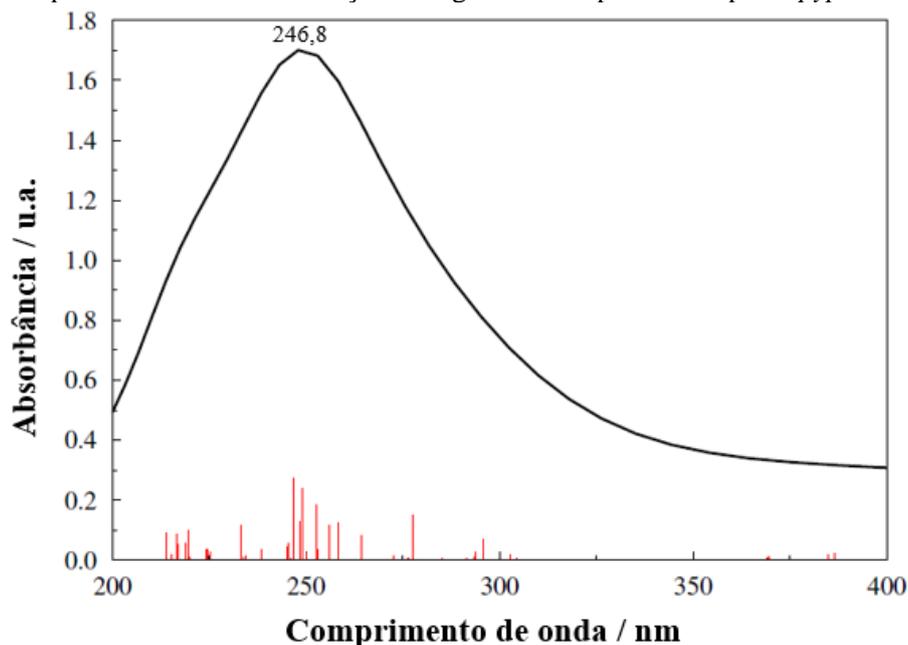
Ao término do cálculo de estrutura eletrônica, foram obtidos os orbitais moleculares do composto *pyphe*, sendo os orbitais HOMO e LUMO representados na Figura 13 (p.33). Por meio das representações, observa-se que os orbitais se distribuem por toda a molécula devido à presença de insaturações no sistema. As energias associadas aos orbitais HOMO e LUMO são, respectivamente, –6,37 eV e –2,97 eV, correspondendo a um *gap* de 3,40 eV.

**Figura 13.** Representação dos orbitais HOMO (a) e LUMO (b) do composto *pyphe*.



Fonte: Autoria própria; *software* wxMacMolPlt (2016).

Incluindo o efeito de solvatação do metanol, as energias desses orbitais são ligeiramente reduzidas para  $-6,56$  eV para o orbital HOMO e  $-3,13$  eV para o orbital LUMO, com um *gap* correspondente de  $3,43$  eV. As mesmas energias são observadas quando o composto é solvatado por moléculas de água. Esse *gap* energético corresponde a um comprimento de onda de  $361$  nm, que apresentou baixa intensidade de absorção no espectro simulado da Figura 14 (p.34). O máximo de absorção ocorre em  $246,8$  nm. No estado gasoso, a absorção máxima ocorre em  $245$  nm, demonstrando que a solvatação pelo metanol promove um deslocamento batocrômico, ou seja, um deslocamento para comprimentos de onda maiores. Este efeito está associado à estabilização dos orbitais  $\pi^*$  pelo solvente, fazendo com que haja redução das energias de transição de  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ .

**Figura 14.** Espectro simulado de absorção na região do UV para o composto *pyphe* em metanol.

Fonte: Autoria própria; *software* Gnuplot (2019).

Para fins de comparação, são apresentados na Tabela 4 os valores das máximas absorções ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) em diferentes solventes, bem como os tipos de efeito sobre a intensidade de absorção e de deslocamento observados quando comparados ao estado gasoso.

**Tabela 4.** Comprimentos de máxima absorção, em nm, do composto *pyphe* sob efeito de solvatação de alguns solventes, tipo de deslocamento associado e efeito sobre a intensidade de absorção.

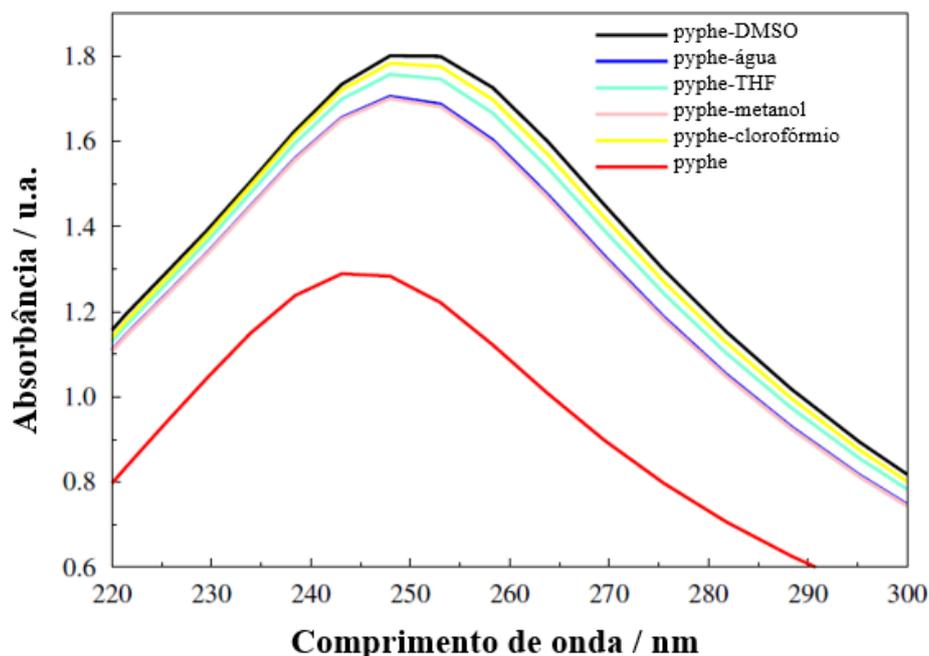
<b>Solvente</b>	<b><math>\lambda_{\text{máx}}</math> / nm</b>	<b>Tipo de deslocamento</b>	<b>Efeito sobre a intensidade</b>
<b>Água</b>	246,7	Batocrômico	Hipercrômico
<b>Metanol</b>	246,8	Batocrômico	Hipercrômico
<b>DMSO</b>	249,6	Batocrômico	Hipercrômico
<b>THF</b>	249,5	Batocrômico	Hipercrômico
<b>Clorofórmio</b>	249,7	Batocrômico	Hipercrômico

Analisando-se a Tabela 4, observa-se que água e metanol foram os solventes que proporcionaram os menores deslocamentos batocrômicos, estando os comprimentos de onda muito próximos. Para todos os casos houve aumento dos comprimentos de onda quando comparados ao estado gasoso.

Na Figura 15 (p.35) estão representados os espectros de absorção na região do UV do composto *pyphe* em estado gasoso e sob os efeitos de solvatação dos solventes

elencados na Tabela 4 (p.34), demonstrando o aumento de intensidade de absorção em todos os casos (efeito hiperacrômico) em comparação com o estado gasoso.

**Figura 15.** Comparativo entre os espectros de absorção na região do UV do composto *pyphe* sob a influência de diferentes solventes.

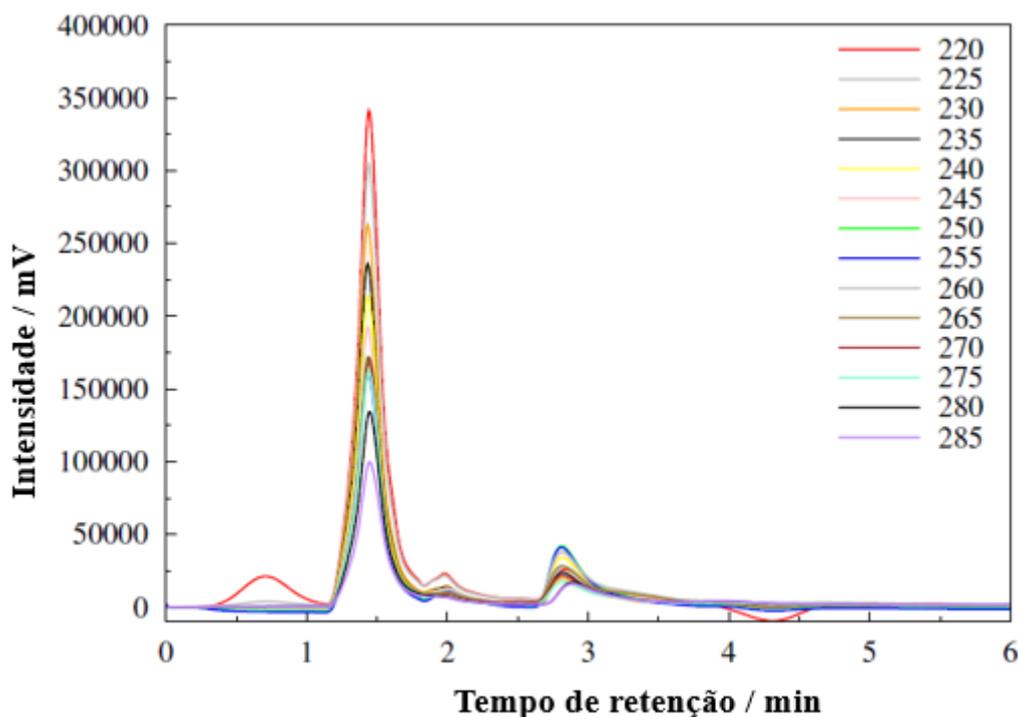


Fonte: Autoria própria; *software* Gnuplot (2019).

Analisando-se a Figura 15, tem-se que a ordem crescente de intensidade absorção com relação aos solventes é: metanol < água < THF < clorofórmio < DMSO. Água e metanol apresentaram intensidades de absorção parecidas, mas inferiores aos demais solventes.

A fim de comparar os resultados obtidos por meio de cálculos e compreender melhor o sistema, procurou-se realizar ensaios de absorção molecular. Para tanto, optou-se por utilizar a CLAE, visto que a amostra analisada continha pequena concentração do precursor *phend*, conforme descrito em 4.2 (p.26), que poderia interferir no resultado. Na Figura 16 (p.36) é representado o cromatograma de *pyphe* obtido em diferentes comprimentos de onda utilizando-se metanol e água, na proporção 1:1, como fase móvel.

**Figura 16.** Cromatograma do composto *pyphe* obtido utilizando uma faixa de absorção no UV de 220 a 285 nm.



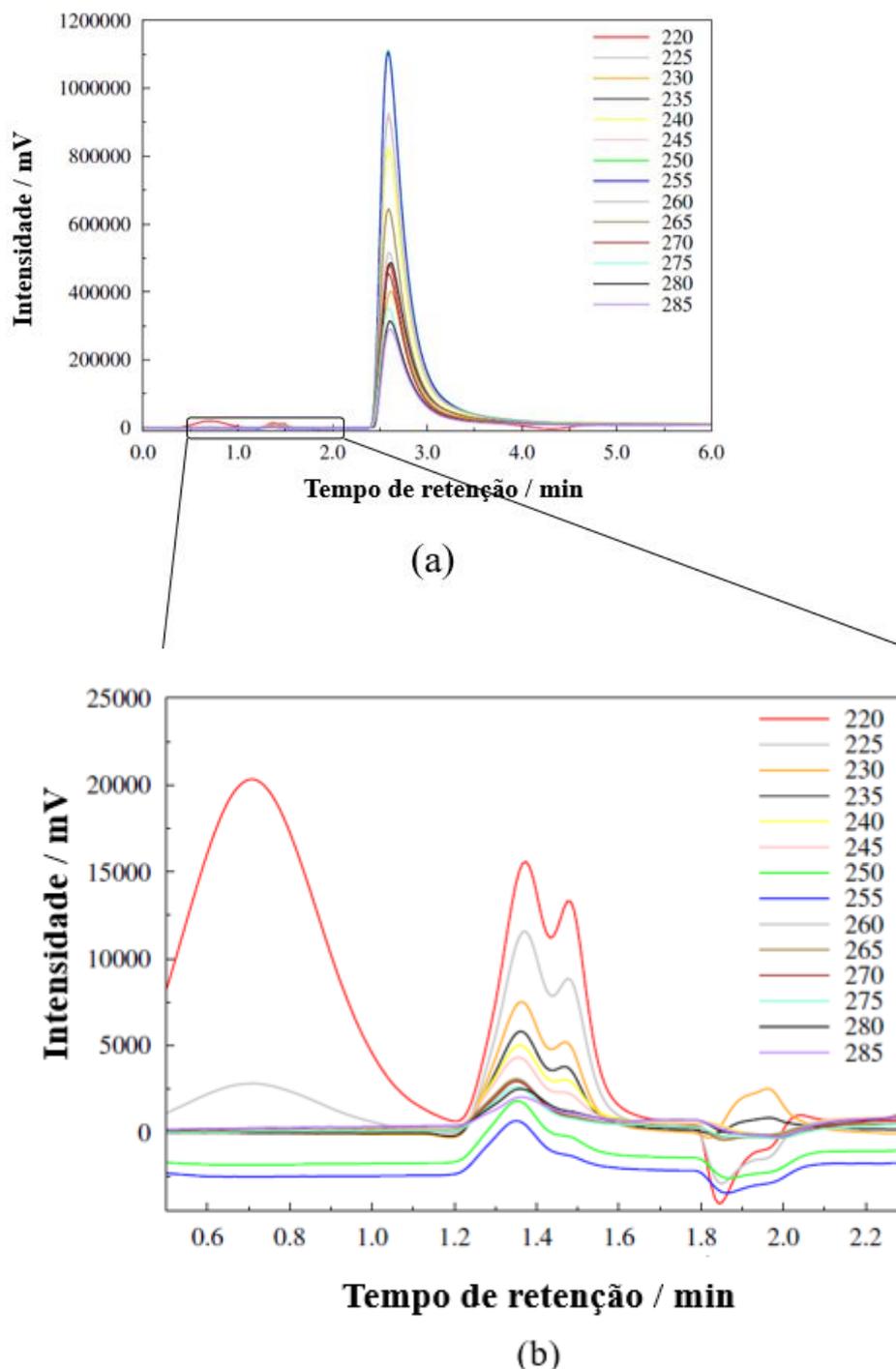
Fonte: Autoria própria; *software* Gnuplot (2019).

Por este estudo, observa-se uma tendência de diminuição da área do pico cromatográfico à medida que o comprimento de onda aumenta, conforme constata-se na curva de 285 nm. Essa tendência é condizente com a previsão teórica apresentada, que indica que a absorção molecular reduz com o aumento do comprimento de onda (vide Figura 14, p.34).

Não foi possível observar o máximo de absorção no cromatograma, pois à medida que se reduz o comprimento de onda ocorre um aumento da área do pico. Este fato está associado à absorção de radiação pela fase móvel<sup>6</sup>, pois analisando-se os cromatogramas de *phend* representados na Figura 17b (p.37), na faixa de 1,20 a 1,60 min (região na qual aparece o pico de *pyphe* no cromatograma da Figura 16), observa-se que, a partir de 245 nm, a intensidade de absorção torna-se inversamente proporcional ao comprimento de onda, o que não ocorre com o pico de *phend* em 2,61 min [Figura 17a (p.37)], que possui máxima absorção em 255 nm (curva azul).

<sup>6</sup> Os pontos de corte para metanol e água são, respectivamente, 205 nm e 190 nm (PAVIA, 2010).

**Figura 17.** Em (a) é apresentado o cromatograma do composto *phend* obtido utilizando uma faixa de absorção no UV de 220 a 285 nm e em (b) uma ampliação da faixa de 0,5 a 2,3 min.



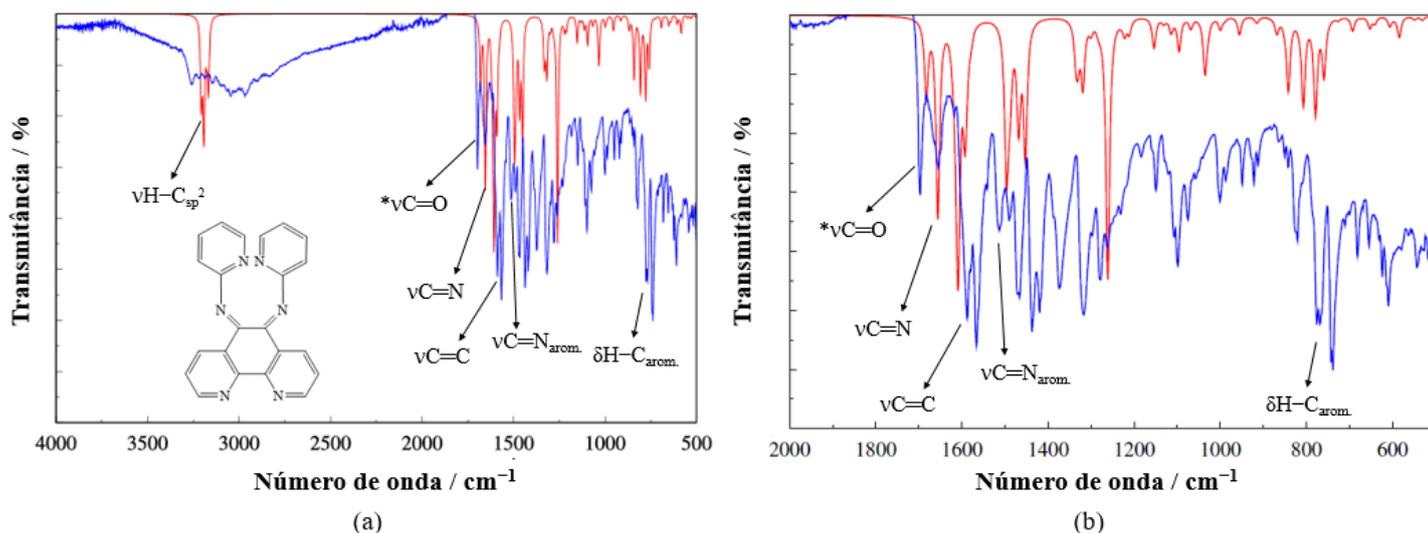
Fonte: Autoria própria; *software* Gnuplot (2019).

A análise do pico em 0,70 min em (b) corrobora o que fora tratado anteriormente, demonstrando que em 220 nm (curva vermelha) a absorção de solvente torna a intensidade de absorção quase nove vezes maior que a observada em 225 nm (curva cinza).

### 4.3.3. Espectroscopia vibracional

Os espectros de absorção calculado e experimental na região do IV para o composto *pyphe* estão representados na Figura 18.

**Figura 18.** Espectro de absorção calculado (em vermelho) e experimental (em azul) na região do IV para o composto *pyphe*. Em (a) é representada a faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  e em (b) a faixa de 2000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Autoria própria; *software* Gnuplot (2019).

Analisando-se o espectro experimental da Figura 18, percebe-se a presença de um estiramento  $\nu\text{C=O}$  de baixa intensidade em  $1697 \text{ cm}^{-1}$ . Isso se deve à presença do precursor *phend* na amostra, conforme discutido em 4.2 (p.26).

As bandas relativas ao estiramento  $\nu\text{H-C}_{\text{sp}^2}$  foram suprimidas no espectro experimental, o que pode ser devido à presença de banda referente ao estiramento  $\nu\text{O-H}$ . A possível presença dessa banda pode estar associada à absorção de umidade pela amostra, o que teria promovido uma sobreposição parcial da banda.

O estiramento simétrico  $\nu\text{C=N}$  calculado referente ao grupo imina foi observado experimentalmente na mesma frequência,  $1654 \text{ cm}^{-1}$ , apresentando média intensidade de absorção. Já o estiramento assimétrico não foi observado experimentalmente, pois houve um possível recobrimento da banda devido ao estiramento  $\nu\text{C=O}$  do composto *phend*.

Houve pequena variação nos estiramentos teórico e calculado de  $\nu\text{C-N}$  em sistema aromático, tendo sido obtida uma frequência calculada de  $1495 \text{ cm}^{-1}$  e uma experimental de  $1505 \text{ cm}^{-1}$  com fraca intensidade. Do mesmo modo, houve pequena variação entre os valores calculado e experimental para o estiramento  $\nu\text{C=C}$  em sistema

aromático, tendo sido o valor teórico de  $1609\text{ cm}^{-1}$  e o analisado de  $1595\text{ cm}^{-1}$ , apresentando forte intensidade.

A região de deformação C–H em sistema aromático prevista teoricamente foi observada no espectro experimental, variando de  $788$  a  $778\text{ cm}^{-1}$ , apresentando forte intensidade de absorção.

Na Tabela 5 são apresentadas as principais atribuições, as frequências em  $\text{cm}^{-1}$  e as intensidades relativas das bandas observadas via cálculo e experimentalmente.

**Tabela 5.** Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas e calculadas com intensidades relativas e atribuições para o composto *pyphe*.

Atribuições	Frequência calculada / $\text{cm}^{-1}$	Frequência experimental <sup>a</sup> / $\text{cm}^{-1}$
$\nu\text{C}=\text{N}$ simétrico	1654	1654(m)
$\nu\text{C}=\text{N}$ assimétrico	1681	-
$\nu\text{C}=\text{N}$ aromático	1495	1505(f)
$\nu\text{C}=\text{C}$ aromático	1609	1595(F)
$\nu\text{H}-\text{C}_{\text{sp}^2}$	3208-3167	-
$\delta\text{H}-\text{C}_{\text{arom}}$ fora do plano	788-778	788-778(F)

<sup>a</sup>Intensidade vibracional: f-fracá, m-média e F-forte.

Com base nos dados apresentados, observa-se que os valores obtidos teórica e experimentalmente tiveram considerável concordância, apresentando frequências características de alguns grupos funcionais próximos, assim como as observadas na região de *fingerprint*.

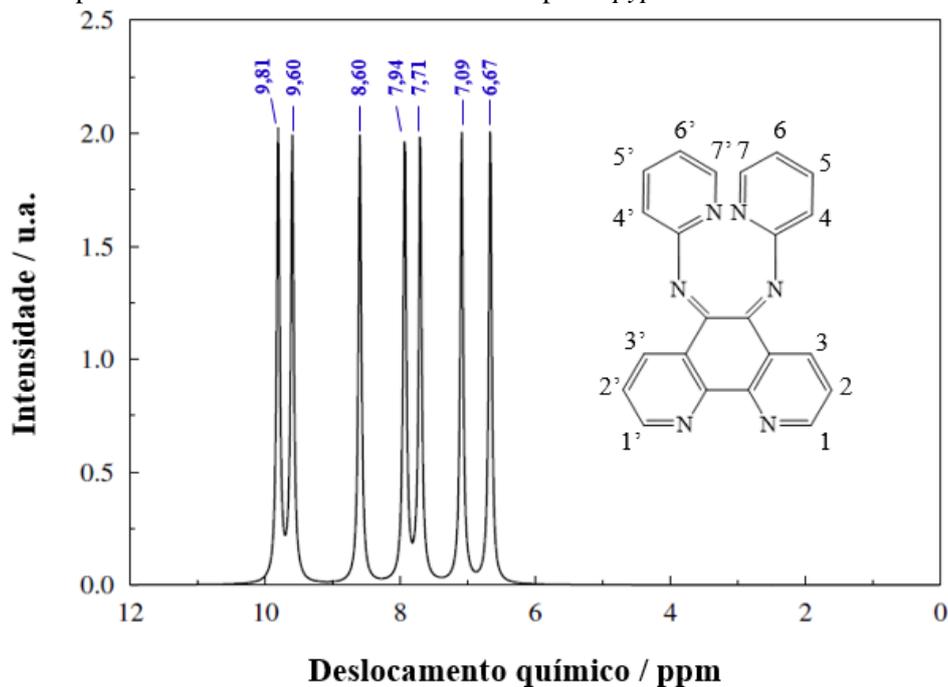
Os ruídos observados no espectro experimental são provavelmente devidos a alguns fatores, tais como: preparo da amostra, presença de solvente, método de análise (neste caso, utilizou-se RTA), temperatura do ambiente e calibração do equipamento.

#### 4.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Na Figura 19 (p.40) é apresentado o espectro simulado de RMN de  $^1\text{H}$ . Os sinais representados no espectro foram gerados por meio de um *script* que levou em consideração os deslocamentos químicos obtidos para cada próton, não tendo sido representados os dupletos e tripletos associados. Ademais, as intensidades correspondem à soma das intensidades unitárias dos sinais de prótons semelhantes, não correspondendo,

em escala, àquelas que porventura venham a ser obtidas experimentalmente<sup>7</sup>. O mesmo se aplica ao espectro simulado de <sup>13</sup>C (Figura 20, p.42).

**Figura 19.** Espectro simulado de RMN de <sup>1</sup>H do composto *pyphe*.



Fonte: Autoria própria; *software* Gnuplot (2019).

Na Tabela 6 são apresentadas as atribuições dos sinais do espectro da Figura 19.

**Tabela 6.** Atribuições dos sinais do espectro de RMN de <sup>1</sup>H de *pyphe*.

$\delta_H$ / ppm	Atribuição
6,67	H4 e H4'
7,09	H6 e H6'
7,71	H2 e H2'
7,94	H5 e H5'
8,60	H7 e H7'
9,60	H3 e H3'
9,81	H1 e H1'

Todos os prótons da molécula apresentam deslocamento químico superior a 6,50 ppm, o que era esperado, visto que eles fazem parte de sistemas aromáticos, os quais

<sup>7</sup> Esses parâmetros – intensidade e multiplicidade de sinal – são obtidos por meio de cálculos de acoplamento *spin-spin*, que não foram realizados neste trabalho.

são influenciados pelo efeito anisotrópico que promove a desblindagem dos núcleos de hidrogênio, aumentando, assim, o deslocamento químico (PAVIA, 2010).

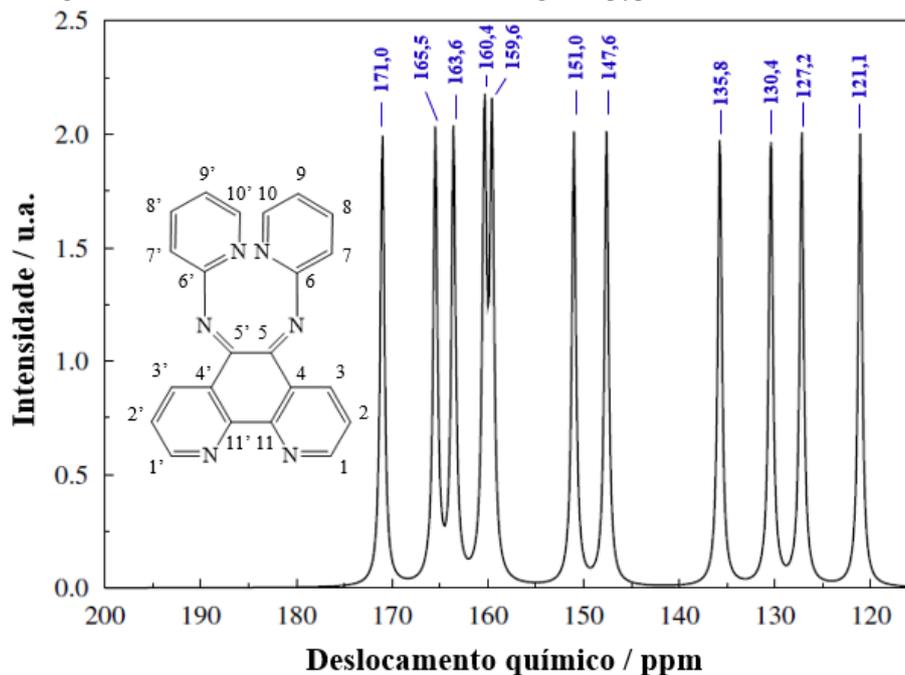
Os prótons H1 e H1' apresentaram o maior deslocamento químico ( $\delta_H$  9,81 ppm), pois os prótons estão ligados a carbonos adjacentes a átomos de nitrogênio. Quanto mais próximo de um grupo eletronegativo, maior será o efeito de desblindagem do núcleo, e, por conseguinte, maior será o deslocamento químico.

O segundo maior deslocamento químico ( $\delta_H$  9,60 ppm) é associado aos prótons H3 e H3', pois estes hidrogênios encontram-se paralelamente dispostos em relação aos átomos de nitrogênio imínicos a uma distância de 2,534 Å, conforme representações da Figura 10 (p.30). Já o terceiro maior deslocamento ( $\delta_H$  8,60 ppm) refere-se aos prótons H7 e H7', e ocorre devido ao efeito de desblindagem promovido pelos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos.

Comparados aos pares H6/H6' ( $\delta_H$  7,09 ppm) e H4/H4' ( $\delta_H$  6,67 ppm), os prótons H5 e H5' apresentam maior deslocamento químico ( $\delta_H$  7,94 ppm). Isso está relacionado à disposição espacial dos átomos promovida pela interação  $\pi$ - $\pi$  *stacking* dos anéis piridínicos. Analisando-se as representações da Figura 10 (p.30), percebe-se que os referidos hidrogênios estão ligados a carbonos dispostos frontalmente a átomos de nitrogênio – cada qual pertencente ao anel oposto –, o que promove maior efeito de desblindagem. A distância entre hidrogênio e nitrogênio é de 4,108 Å.

Na Figura 20 (p.42) é apresentado o espectro simulado de RMN de  $^{13}\text{C}$  e as atribuições dos sinais do espectro são apresentados na Tabela 7 (p.42). Todos os núcleos de  $^{13}\text{C}$  presentes na molécula apresentam deslocamento químico superior a 120 ppm, o que é condizente aos valores de carbonos pertencentes a sistemas aromáticos. O par C5/C5' é o único que não faz parte do sistema aromático, mas apresenta deslocamento químico de  $\delta_C$  160,4 ppm, visto se tratar de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  pertencentes aos grupos imina da molécula.

O maior deslocamento observado ( $\delta_C$  171,0 ppm) foi o referente aos núcleos C6 e C6'. Este fato está associado às ligações dos carbonos a dois átomos de nitrogênio, um imínico e outro piridínico, que promovem a desblindagem dos núcleos.

**Figura 20.** Espectro simulado de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto *pyphe*.

Fonte: Autoria própria; *software* Gnuplot (2019).

**Tabela 7.** Atribuições dos sinais do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de *pyphe*.

$\delta_c$ / ppm	Atribuição
121,1	C7 e C7'
127,2	C9 e C9'
130,4	C2 e C2'
135,8	C4 e C4'
147,6	C3 e C3'
151,0	C8 e C8'
159,6	C11 e C11'
160,4	C5 e C5'
163,6	C10 e C10'
165,5	C1 e C1'
171,0	C6 e C6'

Os pares C1/C1' e C10/C10' tiveram deslocamentos próximos ( $\delta_c$  165,5 ppm e  $\delta_c$  163,6 ppm, respectivamente), sendo ambos associados ao fato de serem núcleos adjacentes a átomos de nitrogênio. O quinto maior deslocamento ( $\delta_c$  159,6 ppm) também se deve às ligações adjacentes entre C11/C11' e átomos de nitrogênio.

Assim como observado no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , o efeito promovido pela interação  $\pi$ - $\pi$  *stacking* também influenciou no deslocamento químico do par C8/C8' ( $\delta_{\text{C}}$  151,0 ppm), visto que esses núcleos estão posicionados frontalmente a átomos de nitrogênio – cada qual pertencente ao anel oposto – a uma distância de 3,533 Å. Em comparação, os pares adjacentes a esse par (C7/C7' e C9/C9') apresentaram deslocamentos consideravelmente inferiores ( $\delta_{\text{C}}$  121,1 ppm e  $\delta_{\text{C}}$  127,2 ppm, respectivamente).

A utilização de métodos computacionais para a predição/explicação de deslocamentos químicos tem se mostrado eficiente de acordo com trabalhos publicados. Como exemplo, Santana (2002), utilizando o método DFT B3LYP/6-311G com aproximação simplesmente densa<sup>8</sup>, obteve uma raiz quadrada do erro-médio (*rms*, do inglês *root mean square*) de 0,32 ppm para os deslocamentos de  $^1\text{H}$  no sistema estudado. Já para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ , o autor observou um erro *rms* de 5,6 ppm.

Muñoz e Joseph-Nathan (2009) obtiveram erros *rms* de 0,23-0,40 ppm e 5,3-5,4 ppm para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Para tanto, utilizaram o método DFT B3LYP/6-311++G(d,p), no qual há a implementação de funções difusas<sup>9</sup> nos orbitais *s* do átomo de H e de polarização nos orbitais *d* e *p*.

Como o método escolhido neste trabalho descreve de forma satisfatória sistemas orgânicos, infere-se que os resultados obtidos para os deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  contribuem para a compreensão do comportamento do composto *pyphe* frente a estudos experimentais.

---

<sup>8</sup> Uma aproximação simplesmente densa ocorre quando a base estendida é utilizada apenas no átomo de interesse, de tal modo que os demais átomos da molécula são descritos pelo método B3LYP/6-311G (SANTANA, 2002).

<sup>9</sup> As funções difusas têm por objetivo corrigir erros de energia e de outras propriedades moleculares quando o elétron se encontra distante da densidade remanescente. São geralmente utilizadas para cálculos dos orbitais moleculares de ânions, de estados eletrônicos altamente excitados e de complexos supramoleculares livres (MARINGOLO, 2014).

## 5. CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho foi possível estudar algumas propriedades espectroscópicas do composto *pyphe*, sendo elas: modos vibracionais (espectroscopia de absorção no IV), absorção na região do UV (espectroscopia eletrônica) e deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (ressonância magnética nuclear).

Apenas a espectroscopia de RMN não foi estudada experimentalmente. As demais espectroscopias foram realizadas utilizando-se o sólido castanho obtido após a centrifugação deste com metanol. Esse sólido continha pequena concentração do precursor *phend*, demonstrando que não foi possível isolar o produto por meio de centrifugação. Os monocristais obtidos por cristalização não foram analisados até o momento, e por terem sido obtidos em pequena quantidade, não foram utilizados nas análises espectroscópicas.

Os estudos teórico e experimental relacionados à espectroscopia vibracional demonstraram concordância, indicando que o método utilizado (B3LYP/6-311G) para os cálculos vibracionais conseguiu descrever o sistema de forma satisfatória. Isso se deve também ao resultado obtido pelo cálculo de estrutura eletrônica, visto que os modos vibracionais só são encontrados com exatidão se a molécula estiver com a sua configuração eletrônica no mínimo de energia.

Os modos vibracionais que tiveram grande concordância entre cálculo e experimento foram o estiramento simétrico  $\nu\text{C}=\text{N}$  ( $1654\text{ cm}^{-1}$ ) e a deformação C-H em sistema aromático ( $788\text{-}778\text{ cm}^{-1}$ ). Os demais modos também apresentaram valores próximos, mas com pequenas variações entre os obtidos teórica e experimentalmente.

Já o estudo teórico de espectroscopia eletrônica demonstrou que a região máxima de absorção do composto *pyphe* está centrada na faixa de 245 a 250 nm a depender do solvente utilizado para a análise. Experimentalmente não foi possível observar a máxima absorção, mas isto se deve à absorção de radiação pela fase móvel da CLAE na região do cromatograma em que o composto analisado aparece, 1,44 min.

Por meio dos cálculos de RMN, pôde-se determinar os deslocamentos químicos referentes aos núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Comparando-se com a literatura, demonstrou-se que a variação entre resultados teóricos e experimentais, expressa pelo erro *rms*, para o método utilizado é relativamente baixa e permite concluir que ele, o método, traz boas contribuições para a compreensão de espectros obtidos experimentalmente. Ademais, a análise da estrutura molecular otimizada permitiu explicar o porquê de determinadas

variações de deslocamentos químicos observadas para determinados núcleos, em especial para aqueles oriundos de 2-aminopiridina.

Com isso, conclui-se que a aplicação de estudos teóricos-experimentais contribui significativamente para a compreensão de sistemas químicos, permitindo associar com mais acurácia os resultados obtidos com os possíveis fenômenos associados.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras para este trabalho, pretende-se:

- Aplicar novas metodologias a fim de permitir uma separação mais eficaz dos compostos *pyphe* e *phend*;
- Realizar o estudo de absorção na região do UV-Vis por meio da utilização de um espectrofotômetro que permita a varredura espectral;
- Aplicar novas metodologias para a obtenção de novos monocristais de *pyphe* e otimizar a que foi utilizada neste trabalho;
- Com o composto já purificado, realizar a análise de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ;
- Realizar cálculos de acoplamento *spin-spin* para a estrutura otimizada de *pyphe*, conforme metodologias descritas na literatura;
- Utilizar o composto *pyphe* como ligante flexível para aplicação na química de coordenação.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (United States of America) (org.). **Computational Chemistry**. 201-. Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/careers/college-to-career/chemistry-careers/computational-chemistry.html>. Acesso em: 16 set. 2020.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Físico-Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 589 p.

BARONE, Carmen R. *et al.* Activation of ketones by electrophilic metal complexes: synthesis of some ketonyl platinum(II) complexes and x-ray crystal structure of  $[\text{PtCl}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}(1,10\text{-phenanthroline})] \cdot 1/2\text{y}$  ( $\text{y}=\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 383, p. 13-19, mar. 2012.

CHALMARDI, G. B. *et al.* A new Schiff-base as fluorescent chemosensor for selective detection of  $\text{Cr}^{3+}$ : An experimental and theoretical study. **Tetrahedron**, v. 74, n. 18, p. 2251–2260, 2018.

CHENG, Gui-Juan *et al.* Computational Organic Chemistry: bridging theory and experiment in establishing the mechanisms of chemical reactions. **Journal of the American Chemical Society**, [S.L.], v. 137, n. 5, p. 1706-1725, 27 jan. 2015.

CHRISTOFANI, Taís. **Estudo Teórico da Estrutura Molecular e Propriedades Espectroscópicas de Complexos Polipiridínicos de Ru(II)**. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p.68. 2015.

ELROBY, S. A. *et al.* Substituent effects on the absorption and vibrational spectra of some 2-hydroxy Schiff bases: DFT/TDDFT, natural bond orbital and experimental study. **Journal of Structural Chemistry**, [S.L.], v. 56, n. 3, p. 414-427, jun. 2015.

ESTEVEZ-SOUZA, A. *et al.* Estudo experimental e teórico da redução de bases de schiff derivadas da 3,3-difenilpropilamina. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 72–75, 2004.

FENG, E. *et al.* A fluorescent sensor for  $\text{Al}^{3+}$  based on a photochromic diarylethene with a hydrazinobenzothiazole Schiff base unit. **Tetrahedron Letters**, v. 58, n. 14, p. 1390 – 1394, 2017.

FIEDLER, Adam T. *et al.* Spectroscopic and Computational Studies of  $(\mu\text{-Oxo})(\mu\text{-}1,2\text{-peroxo})\text{diiron(III)}$  Complexes of Relevance to Nonheme Diiron Oxygenase Intermediates. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S.L.], v. 112, n. 50, p. 13037-13044, 18 dez. 2008.

GAMESS. Version 2018. Gordon Research Group, Iowa State University, 1977. Disponível em: <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/download.html>. Acesso em: 13 set. 2020.

GEORGIEVA, Ivelina; DANCHOVA, Nina; GUTZOV, Stoyan; TRENDAFILOVA, Natasha. DFT modeling, UV-Vis and IR spectroscopic study of acetylacetone-modified

zirconia sol-gel materials. **Journal of Molecular Modeling**, [S.L.], v. 18, n. 6, p. 2409-2422, 12 out. 2011.

GOLOVNEV, Nicolay N. *et al.* Two novel mixed-ligand Ni(II) and Co(II) complexes with 1,10-phenanthroline: synthesis, structural characterization, and thermal stability. **Chemical Physics Letters**, [S.L.], v. 708, p. 11-16, set. 2018.

GOMES, L. M. F. **Bases de Schiff com potenciais aplicações no tratamento da doença de Alzheimer e de Osteoporose**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, p.124. 2013.

Gnuplot. Versão 5.2.8. [S. L.]: Tatsuro Matsuoka, 2019.

GROUP, Mark Gordon'S Quantum Theory. **GAMESS Documentation**: Section 2 - Input Description. 2016. Disponível em: [https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/GAMESS\\_Manual/input.pdf](https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/GAMESS_Manual/input.pdf). Acesso em: 05 set. 2020.

JARAÍZ, Martín *et al.* A DFT-Based Computational-Experimental Methodology for Synthetic Chemistry: example of application to the catalytic opening of epoxides by titanocene. **The Journal of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 82, n. 7, p. 3760-3766, 28 mar. 2017.

JOTHI, A. Irudaya; ALEXANDER, V. Organic NLO material with H-bonded 1D helical self-assembly: synthesis, x-ray crystal structure, DFT calculations, SHG measurements and thermal studies of (5z,6e)-1,10-phenanthroline-5,6-dione dioxime. **Crystengcomm**, [S.L.], v. 19, n. 35, p. 5251-5258, 2017.

LEVINE, Ira N. **Physical Chemistry**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011. 1013 p.

LEVINE, Ira N. **Quantum Chemistry**. 7. ed. New York: Pearson, 2014. 1598 p.

LINO, André Alves. **Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Nanoestruturas de Dióxido de Titânio por Primeiros Princípios**. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p.92. 2013.

MIELCAREK, J.; NOWAK, D.M.; PAJZDERSKA, A.; PEPLIŃSKA, B.; WAŚICKI, J. A hybrid method for estimation of molecular dynamics of diazepam-density functional theory combined with NMR and FT-IR spectroscopy. **International Journal of Pharmaceutics**, [S.L.], v. 404, n. 1-2, p. 19-26, fev. 2011.

MARINGOLO, Milena Palhares. **Um estudo sobre o emprego de funções de base gaussianas geradas pelo método da coordenada geradora em cálculos de propriedades eletrônicas de átomos e moléculas**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Carlos, p.69. 2014.

MORGON, Nelson H. Estudo teórico das transições eletrônicas usando métodos simples e sofisticados. **Química Nova**, [S.L.], v. 36, n. 4, p. 593-599, 2013.

MUÑOZ, Marcelo A.; JOSEPH-NATHAN, Pedro. DFT-GIAO  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR prediction of chemical shifts for the configurational assignment of 6 $\beta$ -hydroxyhyoscyamine diastereoisomers. **Magnetic Resonance In Chemistry**, [S.L.], v. 47, n. 7, p. 578-584, 16 abr. 2009.

ORTEGA-CASTRO, J. *et al.* DFT Studies on Schiff Base Formation of Vitamin B6 Analogues. Reaction between a Pyridoxamine-Analogue and Carbonyl Compounds. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S.L.], v. 114, n. 13, p. 4634-4640, 8 abr. 2010.

ORTOLAN, Alexandre Osmar. **Apostila de práticas de química computacional**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, p.88. 2014.

PAULOVICOVA, Adriana *et al.* Mixed-Ligand Copper(II) Complexes with the Rigid Bidentate Bis(N-arylimino)acenaphthene Ligand: Synthesis, Spectroscopic-, and X-ray Structural Characterization. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 2001, n. 10, p. 2641-2646, 20 ago. 2001.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. [S.L.]: Cengage Learning, 2010. 700 p.

do PIM, Wallace Doti. **Complexos à base de ligantes do tipo oxamato: estratégia metalossupramolecular no desenvolvimento de materiais moleculares e híbridos contendo nanotubos de carbono de poucas paredes**. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p.178. 2016.

SANTANA, Sidney Ramos de. **Funções de bases localmente densas em cálculos *ab initio* de deslocamento químico de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$** . Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p.92. 2002.

SHABIR, Ghulam A.; FORROW, Nigel J. Validation of a reversed-phase HPLC method for 1,10-phenanthroline-5,6-dione and analysis of its impurities by HPLC–MS. **Journal of Pharmaceutical And Biomedical Analysis**, [S.L.], v. 33, n. 2, p. 219-230, set. 2003.

SHERRILL, C. David. **An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory**. 2000. Disponível em: <  
[https://pdfs.semanticscholar.org/5050/ccb9a451e5b2c2d1a57d97560c4c11dfa3df.pdf?\\_ga=2.206419795.1938015185.1599067447-1573524374.1598922386](https://pdfs.semanticscholar.org/5050/ccb9a451e5b2c2d1a57d97560c4c11dfa3df.pdf?_ga=2.206419795.1938015185.1599067447-1573524374.1598922386)> Acesso em: 02 set. 2020.

SILVA, Priscila Pereira. **Síntese, caracterização físico-química e estudo da atividade antitumoral de complexos ternários de Cu(II) com um antibiótico e uma  $\alpha$ ,  $\alpha$ -diamina e de Ru(II) com  $\alpha$ ,  $\alpha$ -diaminas**. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p.184. 2013.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7. ed. [S.L.]: Cengage Learning, 2017. 992 p.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.;SNYDER, Scott A. **Organic Chemistry**. 12. ed. [S.L.]: Wiley, 2015. 1200 p.

TANTILLO, Dean J. Questions in natural products synthesis research that can (and cannot) be answered using computational chemistry. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 47, n. 21, p. 7845-7850, 2018.

União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). **Schiff bases (Schiff's bases)**. 1995. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/terms/view/S05498>. Acesso em: 19 ago. 2020.

VESSECCHI, Ricardo *et al.* Aplicação da química quântica computacional no estudo de processos químicos envolvidos em espectrometria de massas. **Química Nova**, [S.L.], v. 31, n. 4, p. 840-853, 2008.

WU, Jia-Ning *et al.* New application for aromatic Schiff base: high efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 336, p. 622-632, mar. 2018.

wxMacMolPlt. Versão 7.7. [S. L.]: Brett Bode, 2016.