

Dímeros de corantes catiônicos: um estudo teórico partindo de estruturas cristalográficas.

Paula Homem-de-Mello (PG)^{1*} e Albérico B. F. da Silva (PQ)¹

¹ Grupo de Química Quântica, IQSC, USP, C.P. 780, CEP 13560-790 São Carlos, SP.

*e-mail: paulahmello@gmail.com

Palavras Chave: corantes catiônicos, dímeros, Zindo.

Introdução

Os corantes catiônicos azul de metileno (AM), laranja de acridina (LA) e proflavina (PF) têm sido utilizados como sondas de sistemas microheterogêneos e de sistemas biológicos (argilas, micelas, microemulsões, DNA, etc.), uma vez que suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas dependem do meio em que se encontram.

O espectro de absorção desses corantes é caracterizado por uma banda intensa (AM = 665 nm, LA = 492 nm e PF = 445 nm), que, ao passo em que a concentração do corante é aumentada, é gradualmente substituída por uma outra banda em comprimentos de onda menores (AM = 605 nm, LA = 470 nm e PF ≈ 420 nm). Este comportamento metacromático é atribuído à agregação das moléculas do corante. Em sistemas microheterogêneos, a metacromasia é observada em concentrações menores de corante do que em solução homogênea.

Entretanto, não é possível obter as estruturas desses dímeros pela otimização direta, tendo em vista principalmente que as duas moléculas que compõem o dímero são positivamente carregadas.

Analisando os cristais desses corantes, verificou-se que é possível obter diferentes estruturas para os dímeros a partir de uma única cela unitária. Esses dímeros foram, então, avaliados pela comparação entre os espectros de absorção calculado e experimental.

Resultados e Discussão

As estruturas cristalográficas foram encontradas no *Cambridge Structural Database*¹. Foi possível propor quatro conformações para os dímeros de AM (duas sanduíche e duas co-planares) e três para os dímeros de LA (uma sanduíche e duas co-planares) e de PF (todas sanduíche). Os espectros de absorção dos monômeros e dos dímeros foram obtidos com o método Zindo em solução aquosa (simulada com o método IEFPCM).

Os monômeros não são totalmente planares, mas ligeiramente torcidos nas extremidades. Os comprimentos de onda obtidos estão muito próximos dos valores experimentais

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Comprimento de onda (λ , em nm) e força do oscilador (f) calculados com Zindo/IEFPCM para os monômeros

Monômero	λ (nm)	f
Mapaz	659	1,27
Mbluet	658	1,25
Cesmao	453	1,07
Cesmes	457	1,07
Proflc	428	0,87
Proflv	424	0,89

A teoria para atribuição das transições eletrônicas prevê duas transições para os dímeros, uma em energia mais alta e outra em energia mais baixa que o monômero, ou seja, há um *split* da banda do monômero. Com base nisso, apenas as estruturas Mapaz A, Mbluet A, Proflc e Proflv A (Fig. 1), todas sanduíche, podem ser consideradas como dímeros interagentes.

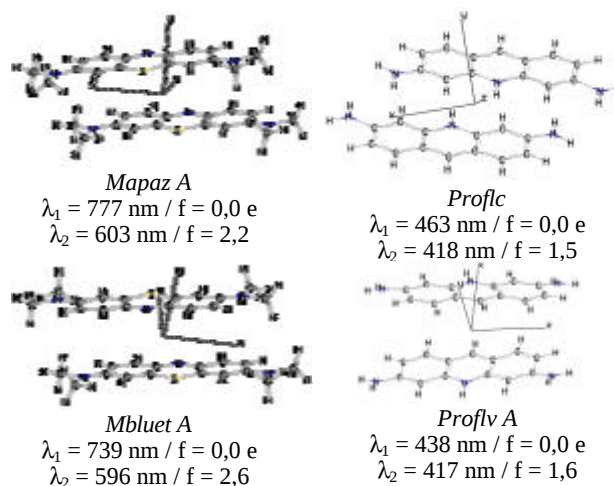


Figura 1. Estruturas que apresentaram o *split* para os dímeros.

Conclusões

Este estudo mostrou que a metodologia escolhida é adequada e prática para a proposição de estruturas para os dímeros de corantes catiônicos.

Agradecimentos

À FAPESP e à CAPES.

¹ Allen, F. H. *Acta Crystallogr. B* 2002, 58, 380.