

Estudo do efeito solvente na 1,2-diaminoantraquinona por metodologia híbrida S-MC/QM

José Guilherme S. Lopes^{1*} (PG), Sylvio Canuto² (PQ), Kaline Coutinho² (PQ) e Paulo S. Santos¹ (PQ).

¹Laboratório de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP, 05508-900; ²Instituto de Física, Universidade de São Paulo, SP, CP 66318, 05315-970. *Guilherm@iq.usp.br

Palavras Chave: 1,2-diaminoantraquinona (DAAQ), Método de Monte Carlo, Efeito solvente

Introdução

As diaminoantraquinonas foram recentemente investigadas por suas propriedades de reconhecimento molecular de ânions em solução[1,2]. Os espectros obtidos no infravermelho mostram que a interação entre o ânion e a 1,2-diaminoantraquinona (1,2-DAAQ) em solução se dá via os grupamentos amino [2]. Entretanto, a interação ânion/1,2-DAAQ é altamente dependente do solvente, como foi observado pelos deslocamentos nos espectros eletrônicos da 1,2-DAAQ em vários solventes. Neste trabalho estudamos o efeito solvente utilizando os solventes diclorometano, metanol e acetonitrila. Foi possível estudar os efeitos do solvente através da combinação seqüencial de métodos Monte Carlo (MC) e mecânica quântica (QM) [3]. Apesar do grande interesse na família das DAAQ's, não existe ainda atribuição confiável do seu espectro eletrônico.

Resultados e Discussão

Obtivemos a simulação via Monte Carlo da 1,2-DAAQ em acetonitrila, diclorometano e metanol com o software DICE. Extraímos configurações com menos de 15% de correlação estatística.

Em seguida analisamos a função de distribuição radial, $G(r)$, que leva em consideração a interação entre todos os átomos da 1,2-DAAQ e o átomo mais próximo das moléculas do solvente (figura 1). Assim, foi possível determinar as moléculas do solvente que formam a primeira camada de solvatação (como é conhecido na literatura a primeira camada de solvatação é responsável por cerca de 80-90% da energia de solvatação). Selecionamos apenas as moléculas do solvente pertencentes à primeira camada de solvatação para o cálculo das transições eletrônicas.

Na $G(r)$ do metanol é possível observarmos um ombro no lado de menor valor de r que indica a formação de ligação de hidrogênio intermolecular. Essas interações específicas foram claramente identificadas em outra $G(r)$ (entre os oxigênios do soluto e hidrogênios do solvente).

A obtenção dos valores de energia foi realizada com a média dos valores calculados sobre 50 estruturas descorrelacionadas usando o programa ZINDO. Na tabela I temos os valores obtidos para a 1,2-DAAQ nos solventes utilizados para as três transições de menor energia.

Ao compararmos os valores experimentais obtidos ($\lambda_{\text{máx}}$) com os calculados, observamos que os calculados não seguem a mesma tendência. As diferenças observadas podem estar relacionadas

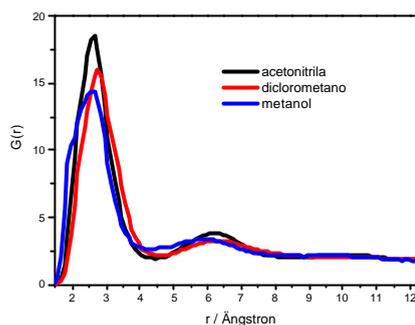


Figura 1. $G(r)$ entre os átomos do soluto e o átomo mais próximo dos solventes indicados.

Tabela I: Valores de $\lambda_{\text{máx}}$

Transição	Gas	Met (1.6D)	ACN(4D)	Dicl (~1D)
Exp.	-	530,0	500,0	478,0
Primeira	456	449,9	457,3	454,4
Segunda	427	415,1	430,2	422,2
Terceira	356	362,0	352,4	359,6

ao modelo utilizado na nossa metodologia (corpos rígidos). Ou seja, se por um lado a simulação via Monte Carlo leva em consideração a interação dipolar e as interações específicas soluto-solvente, não permite a relaxação estrutural do soluto e do solvente. Logo, os possíveis processos de redistribuição interna de carga, polarização do solvente e relaxação conformacional do soluto não são considerados.

Reconsideramos o modelo inicial visando incluir o efeito de redistribuição de carga e polarização do solvente. O efeito de relaxação conformacional não foi incluído, pois, em função da alta rigidez da estrutura antraquinônica e da ligação de hidrogênio intramolecular esse processo é minimizado.

Após as simulações envolvendo estruturas com redistribuição de carga observamos valores de deslocamento que apresentam boa correlação com os valores experimentais.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que a banda de menor energia é de natureza CT, do tipo ?? ?*.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e CAPES e aos Doutores Leonardo J. A. Siqueira e Sérgio Urahata.

-
- ¹ Miyaji, H e Sessler, J. L., *Angew. Chem. Int.* **2001**, 40, 154.
² Lopes, J. G. S. e Santos P. S., *J. Mol. Struct.* **2005**, 75-78, 744.
³ Coutinho K. e Canuto S., *Adv. Quantum Chem.* **1997**, 28, 89.