

## Estudo teórico sobre a formação de dímeros de azul de metileno

Fernanda Bettanin<sup>1</sup> (PG), Mauricio D. Coutinho-Neto<sup>1</sup> (PQ), Paula Homem-de-Mello<sup>1\*</sup>(PQ)

<sup>1</sup> ABCSim, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo Andre, SP.

\*paula.mello@ufabc.edu.br

Palavras Chave: Azul de metileno, dímeros, van del Waals, CPMD.

### Introdução

O azul de metileno (Figura 1) é um corante catiônico que tem sido utilizado em muitas aplicações como sonda de sistema microheterogêneo, inativação de micro-organismos e terapia fotodinâmica, pela sua capacidade fotossensibilizadora.

Este corante em solução diluída, assim como outros corantes catiônicos, possuem um espectro caracterizado por uma banda com alto comprimento de onda. Com o aumento da concentração, essa banda é substituída por outra com baixo comprimento de onda. Esta característica metacromática é atribuída à agregação das moléculas do corante<sup>1</sup>.

Por ser uma molécula carregada, o estudo de sua dimerização utilizando métodos de mecânica quântica não é trivial uma vez que é necessário expressar interações de dispersão e avaliar o papel do solvente no processo.

Neste trabalho foram realizados cálculos utilizando o método DFT (*Density Functional Theory*), com o funcional BLYP corrigido para reproduzir interações de dispersão (DCACP's)<sup>2</sup> com o programa CPMD.

### Resultados e Discussão

As geometrias da molécula de azul de metileno (Fig 1) e de 5 conformações de dímeros desta molécula (obtidas por cristalografia de raios-x, Fig. 2), foram otimizadas em fase gasosa.

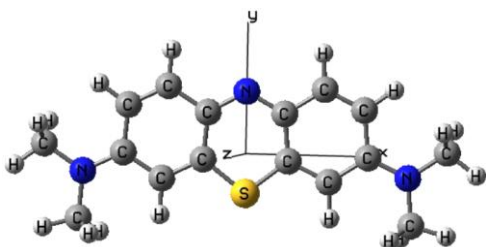


Figura 1. Molécula de azul de metileno.

Sem utilizar as DCACP's, nenhum dímero se formou (ou seja, a otimização em fase gasosa fez com que os monômeros se separassem a mais de 6 Å), entretanto com essa correção todos os dímeros se formaram. As distâncias médias entre os monômeros nos dímeros estão na Tabela 1.

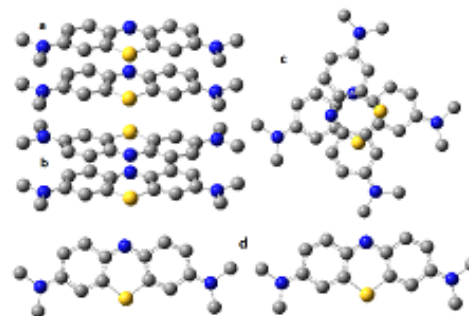


Figura 2. Conformações dos dímeros analisados (os átomos de hidrogênio foram omitidos).

A energia de cada dímero foi comparada à energia do monômero (-140,4061 multiplicada por 2. Na Tabela 1 são apresentados os valores em fase gasosa. Os dímeros apresentaram energia ligeiramente maior do que o dobro da energia do monômero.

**Tabela 1.** Energia do dímero, diferença de energia total ( $\Delta E$ ) entre cada dímero e a energia total do monômero multiplicada por 2 em fase gasosa e distância entre cada dímero.

Dímero	E dímero (Kcal/mol)	$\Delta E$ (Kcal/mol)	Distância (Å)
a	-281,75681	0,05542	1,22
b	-281,76262	0,04961	2,36
c	-281,76112	0,05111	3,11
d	-281,76782	0,04441	1,45

### Conclusões

As correções DCACP's foram importantes para obter geometrias otimizadas para os dímeros. Entretanto a energia é ligeiramente repulsiva. Para verificar o papel do solvente nesta interação, estão em andamento cálculos de energia em solução aquosa, solução de etanol e solução de dimetil-eter para as conformações estáveis dos dímeros, soluções estas simuladas com modelo contínuo (IEFPCM) conforme implementado no Gaussian 09.

### Agradecimentos

Fapesp e Universidade Federal do ABC

<sup>1</sup> Homem-de-Mello,P.; Mennucci, B.; Tomasi, J. e da Silva, A. B. F., *Theor. Chem. Acc.* **2007**

<sup>2</sup> I-Chun Lin et al., *Physical Review B*, **2007**, 75, 205131