

ESTUDO TEÓRICO DO ESPECTRO ULTRAVIOLETA VISÍVEL DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS CHALCONA ANTRACENO-INDOL E CHALCONA ANTRACENO-DIMETILAMINO-NAFTALENO

Yasmin Xavier Cordeiro Dias de Almeida, Graduanda em Licenciatura em Física, UEG/CET, yasminx610@aluno.ueg.br

Renato Medeiros, Doutor, UEG/CET, renato.medeiros@ueg.br

Resumo: As chalconas são cetonas α,β -insaturadas pertencentes à classe dos flavonoides. Elas são amplamente estudadas devido às suas propriedades químicas e biológicas, incluindo atividades anticancerígena, anti-inflamatória e leishmanicida. Além dessas propriedades farmacológicas, as chalconas também apresentam características ópticas de interesse, especialmente nos fenômenos não lineares. Este estudo realiza uma análise teórica das propriedades eletro-ópticas de duas estruturas cristalinas derivadas de chalconas: (E)-1-(antracen-9-il)-3-(3H-indol-2-il)prop-2-en-1-ona (Estrutura I) e (E)-1-(antracen-9-il)-3-[4-(dimetilamino)naftalen-1-il]prop-2-en-1-ona (Estrutura II). O objetivo é compreender como suas características estruturais influenciam suas respostas ópticas lineares e não lineares, contribuindo para potenciais aplicações tecnológicas em fotônica e optoeletrônica.

Palavras-chave: Chalconas, estruturas cristalinas, propriedades eletro-ópticas, fotônica e optoeletrônica.

INTRODUÇÃO

As chalconas são compostos orgânicos pertencentes a classe dos flavonoides presente em diversas espécies vegetais. São cetonas α,β -insaturadas com propriedades bioativas e eletro-ópticas relevantes (CARLOS, 2023). O presente estudo tratará das estruturas cristalinas (E)-1-(antracen-9-il)-3-(3H-indol-2-il)prop-2-en-1-ona (Estrutura I) e (E)-1-(antracen-9-il)-3-[4-(dimetilamino)naftalen-1-il]prop-2-en-1-ona (Estrutura II). Em cada caso, o sistema de anéis aromáticos de antraceno e pendentos estão quase perpendiculares entre si (ângulos diedros = $75,57^\circ$ e $70,26^\circ$ respectivamente) (ZAINURI; RAZAK; ARSHAD, 2018). Esses ângulos influenciam diretamente as propriedades ópticas das estruturas cristalinas abordadas, afetando a polarizabilidade e as transições eletrônicas. As Figuras 1 e 2, são apresentadas as formas moleculares das estruturas cristalinas em estudo:

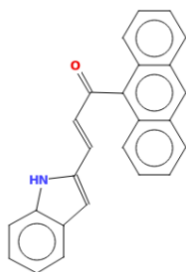


Figura 1. Estrutura I

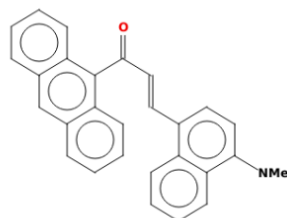


Figura 2. Estrutura II

Cristais iônicos orgânicos não lineares montados por atrações de Coulomb são materiais atraentes para aplicações ópticas não lineares de segunda ordem (MEDEIROS, 2023; VALVERDE, 2023).

Esse estudo possui foco nas propriedades ópticas lineares e não lineares, essenciais para aplicações em geração de harmônicos e óptica não linear. As análises espectroscópicas (IR e UV-Vis) fornecem uma compreensão sobre as vibrações moleculares e transições eletrônicas, ao decorrer do estudo pretende-se realizar cálculos de HOMO-LUMO, que revelam gaps de energia relacionados à transferência de carga. Superfícies de Hirshfeld e QTAIM são utilizadas para mapear interações intermoleculares e densidade eletrônica, fundamentais para entender e otimizar a resposta óptica não linear, como hiperpolarizabilidade, em materiais para dispositivos fotônicos.

Até o momento, as análises IR e UV-Vis foram conduzidas, e os resultados preliminares indicam a relevância das interações intermoleculares na modulação das propriedades ópticas. Estudos complementares estão em andamento para aprofundar a compreensão desses efeitos e avaliar seu potencial para aplicações tecnológicas.

PROCEDIMENTOS DE TRABALHO

O presente estudo teve como objetivo aprofundar o conhecimento sobre estruturas cristalinas por meio de uma abordagem teórica e computacional, com foco na análise espectroscópica UV-Vis. Devido à escassez de trabalhos disponíveis sobre essas estruturas, a pesquisa se concentrou na obtenção e interpretação de espectros eletrônicos, visando ampliar o entendimento sobre essas estruturas. Para isso, foi realizada uma revisão bibliográfica e encontros regulares na Universidade Estadual de Goiás (UEG), envolvendo o orientador e os orientandos, essenciais para a troca de conhecimentos e ajustes metodológicos.

A pesquisa utilizou diversos softwares especializados para modelagem e análise dos dados. O Chemcraft foi empregado para visualizar estruturas moleculares e verificar frequências vibracionais negativas, garantindo a estabilidade dos modelos. O OriginPro permitiu a manipulação e representação gráfica dos dados. O Multiwfn auxiliou na análise e plotagem dos espectros UV-Vis, fornecendo informações detalhadas sobre as transições eletrônicas. O Gaussian 16 foi a principal ferramenta para os cálculos computacionais, possibilitando a predição de propriedades moleculares com alta precisão.

Os cálculos foram conduzidos utilizando o Método Hartree-Fock (HF) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), empregando diferentes funcionais e funções de base. A função de base 6-311++G(d,p) foi escolhida por sua capacidade de fornecer uma descrição detalhada da densidade eletrônica. A aug-cc-pVDZ foi utilizada para melhorar a modelagem de transições eletrônicas, enquanto a Def2TZVP foi empregada para cálculos de alta precisão.

Os funcionais CAM-B3LYP, M06, LC-wPBE, wB97XD e B3LYP foram selecionados para avaliar as propriedades eletrônicas das moléculas. O CAM-B3LYP foi utilizado para cálculos de espectroscopia UV-Vis devido à sua precisão na descrição de estados excitados. O M06 foi escolhido por seu bom desempenho em interações não ligantes. O LC-wPBE melhorou a descrição de propriedades ópticas, enquanto o wB97XD foi empregado para modelagem de interações dispersivas. O B3LYP, amplamente utilizado na literatura, serviu como referência.

A escolha dessas metodologias garantiu equilíbrio entre precisão e custo computacional. A comparação entre diferentes funcionais permitiu avaliar quais modelos melhor descrevem as propriedades eletrônicas das moléculas estudadas.

RESULTADOS

Os espectros de absorção UV-Vis obtidos para diferentes combinações de funcionais e bases de cálculo apresentam variações nos comprimentos de onda e intensidades das bandas. No primeiro gráfico, os métodos LC-wPBE/aug-cc-pVDZ e B3LYP/Def2TZVP exibem bandas próximas, com máximos entre 200 e 300 nm. O funcional M06/6-311++G(2d,2p) apresenta uma banda deslocada para comprimentos de onda mais elevados e maior intensidade. O CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) mostra menor absorção. Como pode-se observar no gráfico 1:

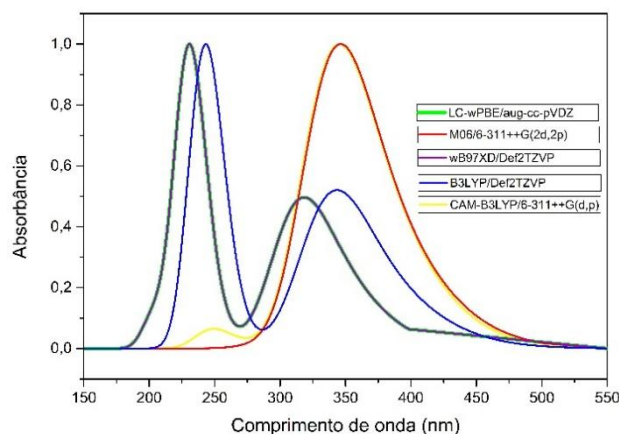


Gráfico 1 – Absorbância da Estrutura I

No segundo gráfico, padrões semelhantes são observados, com pequenas variações nas intensidades e deslocamentos nos máximos de absorção. O funcional wB97XD/Def2TZVP apresenta bandas diferenciadas, com menor intensidade em algumas regiões. O método CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) exibe um pico definido entre 350-400 nm, enquanto LC-wPBE/aug-cc-pVDZ e M06/6-311++G(2d,2p) mantêm padrões consistentes. Como pode-se observar no gráfico 2:

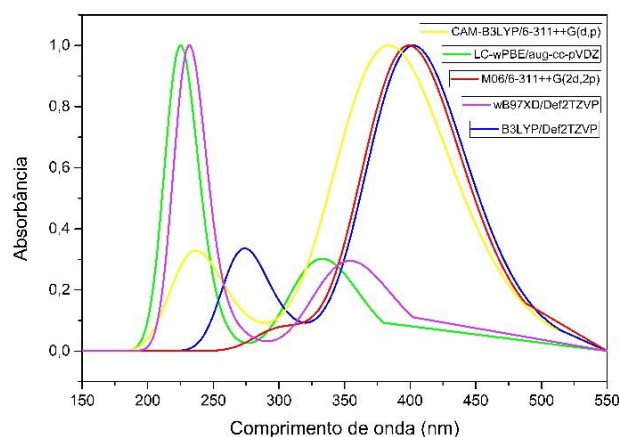


Gráfico 2 – Absorbância da Estrutura II

DISCUSSÃO

O presente estudo buscou avaliar a influência de diferentes funcionais e bases na predição do espectro de absorção UV-Vis, investigando a correspondência entre os cálculos teóricos e os dados experimentais. A hipótese era que a escolha metodológica afetaria a posição e a intensidade dos máximos de absorção, o que foi confirmado pelos resultados obtidos.

Os espectros teóricos apresentaram variações dependendo do método utilizado, com deslocamentos nos picos de absorção em relação ao espectro experimental. Enquanto os dados experimentais indicam máximos em 257 nm, 374 nm, 392 nm e 411 nm, os cálculos teóricos mostraram desvios, principalmente devido à ausência de solvente explícito e às limitações dos funcionais na descrição eletrônica do sistema. A seguir o gráfico experimental:

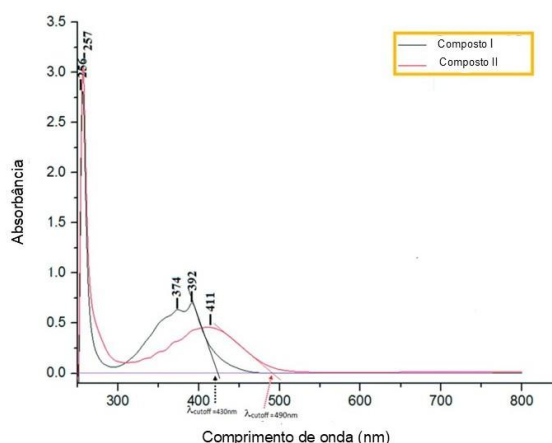


Gráfico 3 – Absorbância das estruturas (I) e (II) de acordo com o estudo de ZAINURI, RAZAK e ARSHAD.

O objetivo foi alcançado parcialmente, pois a influência das metodologias foi identificada, mas a precisão dos cálculos em relação ao experimento ainda será aprimorado. A metodologia foi adequada para a comparação, mas futuras investigações podendo incluir efeitos de solvente e metodologias mais sofisticadas para reduzir discrepâncias.

As principais limitações envolveram o alto custo computacional de métodos mais avançados e a necessidade de ajustes para melhor concordância com os dados experimentais. Como desdobramento, sugere-se a aplicação de correções de solvatação e a validação experimental com mais pontos espectrais.

CONCLUSÕES

O estudo demonstrou que diferentes funcionais e bases impactam significativamente a predição dos espectros UV-Vis, com alguns métodos apresentando concordância com os dados experimentais. Os resultados reforçam a validade das abordagens computacionais na química teórica e sugerem aprimoramentos para aumentar a precisão. Futuras investigações irão incluir efeitos de solvente.

REFERÊNCIAS

1. CARLOS, Mariana; ECHEVARRIA Aurea. **As chalconas no ensino da química orgânica experimental contexto da química verde**. ORCID, 2023. <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20240007>> Acesso em 04 Out. 2024.
2. MEDEIROS, Renato; VALVERDE, Clodoaldo; FAIZI, Md. Serajul Haque; JAMAL, Asif; OSÓRIO, Francisco. **First principles study of nonlinear optical properties of a quinoline derivative**. *International Journal Of Quantum Chemistry*, 2023.
3. VALVERDE, Clodoaldo; MEDEIROS, Renato; FRANCO, Leandro; OSÓRIO, Francisco, CATRO, Marcos; FONSECA, Tertius. **Theoretical investigation on the linear and nonlinear optical Properties of DAPSH crystal**. *Scientific Reports*, vol. 13, 2023.
4. ZAINURI, Dian; RAZAK, Ibrahim; ARSHAD, Suhana. **Crystal structures, DFT studies and UV visible absorption spectra of two anthracenyl chalcone derivatives**. *Acta Cryst*, Malásia, 2018.
5. FIGURA 1 e 2 – Disponíveis em: <<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Ccdcid=CCDC%201824549&DatabaseToSearch=Published>>. Acesso em: 30 jan. 2025.
6. Gráfico 3 - ZAINURI, Dian; RAZAK, Ibrahim; ARSHAD, Suhana. **Crystal structures, DFT studies and UV visible absorption spectra of two anthracenyl chalcone derivatives**. *Acta Cryst*, Malásia, 2018.