



UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA

Sofia Silva Sousa Braz

**ESTUDOS ESTRUTURAIS, FÍSICO-QUÍMICOS  
E DE COMPLEXAÇÃO COM METAIS  
DIVALENTES DE COMPOSTOS DA FAMÍLIA  
DO ÍNDIGO**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, área de especialização em Química Avançada e Industrial orientada pelo Professor Doutor Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço e coorientada pela Doutora Licínia de Lurdes Gomes Justino Simões e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2023

Sofia Silva Sousa Braz

**ESTUDOS ESTRUTURAIS, FÍSICO-QUÍMICOS E DE  
COMPLEXAÇÃO COM METAIS DIVALENTES DE  
COMPOSTOS DA FAMÍLIA DO ÍNDIGO**

Dissertação apresentada para provas do Mestrado em Química,  
área de especialização em Química Avançada e Industrial

Orientação:  
Professor Doutor Rui Fausto  
Doutora Licínia Justino

Setembro 2023  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra



# Agradecimentos

A elaboração desta dissertação foi um grande desafio que exigiu muito esforço e não teria sido possível sem a intervenção de várias pessoas, às quais quero expressar o meu agradecimento.

Primeiramente gostaria de agradecer ao Prof. Doutor Rui Fausto, líder do grupo de investigação do Laboratório de Crio-espectroscopia e Bioespectroscopia Moleculares (LMCB) do Departamento de Química da Universidade de Coimbra, a oportunidade de realizar a minha tese de mestrado no seu grupo. Agradeço toda a orientação e ensinamentos constantes, assim como toda a confiança que depositou em mim.

Um especial agradecimento à Doutora Licínia Justino, que me orientou a cada passo deste projeto, por toda a sua ajuda, transmissão de conhecimentos que contribuíram para o meu enriquecimento académico e palavras de incentivo ao longo destes anos.

À Doutora Susy Lopes agradeço toda a ajuda na realização das experiências em matrizes. Ao Doutor Timur Nikitin agradeço a disponibilidade e colaboração nas experiências de Raman. À Doutora Luísa Ramos agradeço o seu apoio incansável na parte de RMN deste trabalho. Ao Doutor Mário Túlio agradeço a orientação na realização da parte de DSC. À Doutora Telma Costa agradeço a disponibilidade e apoio na realização das experiências de UV/Vis. Ao Prof. Doutor Sérgio Seixas de Melo agradeço o apoio prestado à concretização de alguns dos trabalhos realizados no decurso desta tese.

Um abraço apertado às minhas amigas do laboratório, a Maria Carvalho e a Anna Brito, obrigada por todo o carinho e amizade.

Aos restantes colegas do LMCB, agradeço toda a disponibilidade para me ajudarem a ultrapassar algumas das dificuldades com que fui confrontada ao longo deste trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Computação Avançada da Universidade de Coimbra por ter fornecido recursos de computação que contribuíram para os resultados de investigação apresentados nesta tese: URL: <https://www.uc.pt/lca>.



# Índice

	Pág.
Índice	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	vi
Abreviaturas	ix
Resumo	xi
Abstract	xiii
Capítulo 1: Introdução	1
1.1. Introdução	1
1.2. Bibliografia	8
Capítulo 2: Métodos Experimentais e Computacionais	11
2.1. Espectroscopia de infravermelho	11
2.1.1 Espectroscopia de infravermelho com refletância total atenuada	12
2.1.2 Espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes	12
2.2. Espectroscopia de Raman	13
2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	14
2.4. Espectroscopia de absorção no ultravioleta/visível	14
2.5. Métodos computacionais	15
2.5.1. Cálculos baseados na teoria dos funcionais da densidade (DFT)	16
2.5.2. Funcionais de troca e correlação	16
2.5.3. Bases de funções	17
2.5.4. Superfícies de Hirshfeld	18
2.6. Materiais, condições experimentais e detalhes computacionais	19
2.6.1. Reagentes e preparação de amostras	19
2.6.2. Espectroscopia de infravermelho com refletância total atenuada	20
2.6.3. Espectroscopia de infravermelho com isolamento em matriz	20
2.6.4. Espectroscopia de Raman	21
2.6.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	21
2.6.6. Espectroscopia de absorção no ultravioleta/visível	22
2.6.7. Detalhes computacionais	23
2.7. Bibliografia	23
Capítulo 3: Resultados e Discussão	26
3.1. Estrutura e energética das moléculas isoladas e barreiras para rotação interna	26
3.2. Análise vibracional das moléculas isoladas	41
3.3. Investigação fotoquímica das moléculas isoladas	50
3.4. Estudos dos compostos em fase sólida pura	53
3.5. Complexos de índigo-carmim	67
3.5.1. Caracterização do índigo-carmim	67
3.5.2. Complexos de Cu(II) e índigo-carmim	75
3.5.3. Complexos de Ni(II) e Zn(II) com índigo-carmim	93
3.6. Bibliografia	108
Capítulo 4: Conclusões e perspectivas futuras	111
Apêndice	117

# Lista de Figuras

	Pág.
<b>Figura 1.1.</b> Estrutura molecular do índigo.	1
<b>Figura 1.2.</b> Estrutura molecular do tioíndigo.	2
<b>Figura 1.3.</b> Estrutura molecular do ciba blue 2b.	3
<b>Figura 1.4.</b> Estrutura do índigo-carmim (omitem-se os dois íões Na <sup>+</sup> )	4
<b>Figura 3.1.</b> Esquema de numeração dos átomos da molécula de índigo utilizado na discussão dos resultados.	26
<b>Figura 3.2.</b> Estruturas otimizadas dos isómeros e tautómeros do índigo calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).	27
<b>Figura 3.3.</b> Perfil da energia potencial da molécula de índigo calculado (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) para a rotação definida pelo ângulo diedro C7-C8-C19-C16.	29
<b>Figura 3.4.</b> Esquema de numeração dos átomos da molécula de tioíndigo utilizado na discussão dos resultados.	30
<b>Figura 3.5.</b> Estruturas otimizadas dos isómeros do tioíndigo calculados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).	30
<b>Figura 3.6.</b> Perfil da energia potencial da molécula de tioíndigo calculado (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) para a rotação definida pelo ângulo diedro S28-C8-C19-S27.	32
<b>Figura 3.7.</b> Esquema de numeração dos átomos da molécula de ciba blue 2b utilizado na discussão dos resultados.	33
<b>Figura 3.8.</b> Estruturas otimizadas dos isómeros e tautómeros mais estáveis do ciba blue 2b calculados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).	34
<b>Figura 3.9.</b> Perfil da energia potencial da molécula de ciba blue 2b calculado (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) para a rotação definida pelo ângulo diedro C7-C8-C18-C15.	36
<b>Figura 3.10.</b> Esquema de numeração dos átomos da molécula de índigo-carmim utilizado na discussão dos resultados.	37
<b>Figura 3.11.</b> Estruturas otimizadas dos isómeros e tautómeros mais estáveis do índigo-carmim calculados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), considerando os efeitos do solvente H <sub>2</sub> O.	38
<b>Figura 3.12.</b> Perfil da energia potencial da molécula de índigo-carmim calculado (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)/IEFPCM(H <sub>2</sub> O)) para a rotação definida pelo ângulo diedro C7-C8-C19-C16.	40
<b>Figura 3.13.</b> Espectro de FTIR (3600-3050/1800-400 cm <sup>-1</sup> ) do índigo isolado numa matriz de árgon a 10 K (espectro superior) e espectro calculado para a molécula de índigo <i>trans</i> em fase gasosa (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.	42
<b>Figura 3.14.</b> Espectro de FTIR (3300-3000/1800-400 cm <sup>-1</sup> ) do tioíndigo isolado numa matriz de árgon a 11 K (espectro superior) e espectro calculado para a molécula de tioíndigo <i>trans</i> em fase gasosa (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.	45
<b>Figura 3.15.</b> Espectro de FTIR (3600-3000/1700-400 cm <sup>-1</sup> ) do ciba blue 2b isolado numa matriz de árgon a 11 K (espectro superior) e espectro calculado para a molécula ciba blue 2b <i>trans</i> isolada (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.	47
<b>Figura 3.16.</b> Perfil da energia potencial da molécula de índigo calculado no estado fundamental (B3LYP/6-311++G(d,p)) e nos 6 primeiros estados excitados (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) para a rotação definida pelo ângulo diedro C7-C8-C19-C16.	51
<b>Figura 3.17.</b> Gráfico $d_{norm}$ de superfície de Hirshfeld tridimensional do cristal de índigo, apresentando também as moléculas vizinhas envolvidas nas interações mais fortes (contactos mais curtos).	51
<b>Figura 3.18.</b> Gráfico bidimensional da impressão digital do cristal de índigo ( $d_e$ vs. $d_i$ ).	54
<b>Figura 3.19.</b> Gráficos $d_{norm}$ de superfície de Hirshfeld tridimensional dos tipos de interações moleculares mais relevantes presentes no cristal de índigo e gráficos bidimensionais	54

	das impressões digitais das interações do cristal de índigo ( $d_e$ vs. $d_i$ ), correspondendo a cada gráfico de superfície de Hirshfeld apresentado em cima.	
<b>Figura 3.20.</b>	Espectro de Raman (1800-400 $\text{cm}^{-1}$ ) do índigo sólido (excitação a 532 nm, objetiva 100x, abertura de 600 $\mu\text{m}$ , tempo de aquisição de 10 s e 70 acumulações; espectro superior) e espectro calculado para a molécula de índigo <i>trans</i> isolada (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978. As intensidades de Raman calculadas foram normalizadas relativamente à banda a 1602 $\text{cm}^{-1}$ .	<b>57</b>
<b>Figura 3.21.</b>	Espectro de FTIR-ATR (3600-2800/1800-400 $\text{cm}^{-1}$ ) do índigo sólido.	<b>57</b>
<b>Figura 3.22.</b>	Gráfico $d_{norm}$ de superfície de Hirshfeld tridimensional do cristal de tioíndigo, apresentando também as moléculas vizinhas envolvidas nas interações mais fortes (contactos mais curtos).	<b>58</b>
<b>Figura 3.23.</b>	Gráfico bidimensional da impressão digital do cristal de tioíndigo ( $d_e$ vs. $d_i$ ).	<b>59</b>
<b>Figura 3.24.</b>	Gráficos $d_{norm}$ de superfície de Hirshfeld tridimensional dos tipos de interações moleculares mais relevantes presentes no cristal de tioíndigo e gráficos bidimensionais das impressões digitais das interações do cristal de tioíndigo ( $d_e$ vs. $d_i$ ), correspondendo a cada gráfico de superfície de Hirshfeld apresentado em cima.	<b>59</b>
<b>Figura 3.25.</b>	Espectro de Raman (1800-400 $\text{cm}^{-1}$ ) do tioíndigo sólido (excitação a 786 nm, objetiva 100x, abertura de 600 $\mu\text{m}$ , tempo de aquisição de 10 s e 80 acumulações; espectro superior) e espectro calculado para a molécula de tioíndigo <i>trans</i> isolada (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978. As intensidades de Raman calculadas foram normalizadas relativamente à banda a 1527 $\text{cm}^{-1}$ .	<b>60</b>
<b>Figura 3.26.</b>	Espectro de FTIR-ATR (3300-3000/1800-400 $\text{cm}^{-1}$ ) do tioíndigo sólido.	<b>62</b>
<b>Figura 3.27.</b>	Espectro de Raman (3650-3000/1800-400 $\text{cm}^{-1}$ ) do ciba blue 2B sólido (excitação a 532 nm, objetiva 100x, abertura de 600 $\mu\text{m}$ , tempo de aquisição de 10 s e 70 acumulações; espectro superior) e espectro calculado para a molécula de ciba blue 2b <i>trans</i> isolada (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978. As intensidades de Raman calculadas foram normalizadas relativamente à banda a 1595 $\text{cm}^{-1}$ .	<b>64</b>
<b>Figura 3.28.</b>	Espectro de FTIR-ATR (3600-3000/1700-400 $\text{cm}^{-1}$ ) do ciba blue 2b sólido.	<b>66</b>
<b>Figura 3.29.</b>	Espectros de FTIR-ATR (1800-400 $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções aquosas de IC 0,05 $\text{mol dm}^{-3}$ para pH 9,95 e 4,13 (espectro superior e central superior), espectro de FTIR-ATR do IC comercial (espectro central inferior) e espectro de infravermelho calculado para o IC considerando os efeitos do solvente $\text{H}_2\text{O}$ (IEFPCM) (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,984.	<b>68</b>
<b>Figura 3.30.</b>	Curva de DSC da amostra obtida por evaporação de uma solução aquosa de IC, no sentido do aquecimento. $ \beta  = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	<b>69</b>
<b>Figura 3.31.</b>	Espectros RMN de (a) $^1\text{H}$ e (b) $^{13}\text{C}$ de uma solução em $\text{D}_2\text{O}$ de IC 5 $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH* 8,05, Temp. 298K.	<b>71</b>
<b>Figura 3.32.</b>	Espectro RMN-2D HSQC de uma solução em $\text{D}_2\text{O}$ de IC 5 $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH* 8,05, Temp. 298K.	<b>71</b>
<b>Figura 3.33.</b>	Espectro RMN-2D HMBC de uma solução em $\text{D}_2\text{O}$ de IC 5 $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH* 8,05, Temp. 298K.	<b>72</b>
<b>Figura 3.34.</b>	Espectros de absorvância de uma solução aquosa de IC $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , a pH 5, 6, 7 e 8.	<b>73</b>
<b>Figura 3.35.</b>	a) Espectros de absorvância de uma solução aquosa de IC $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ; b) Espectro de UV/Vis calculado ao nível TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p) em $\text{H}_2\text{O}$ (IEFPCM) do IC <i>trans</i> .	<b>73</b>
<b>Figura 3.36.</b>	Principal transição que contribui para o estado excitado $S_1$ do ligando IC, correspondente à banda experimental observada a 610 nm (TD-DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p), IEFPCM ( $\text{H}_2\text{O}$ )).	<b>74</b>
<b>Figura 3.37.</b>	Espectros de FTIR-ATR (1800-400 $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir das soluções aquosas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ a pH 8,17, de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}:\text{IC}$ 10:5 $\text{mmol dm}^{-3}$ a pH 8,13, de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{IC}$ 10:10 $\text{mmol dm}^{-3}$ a pH 9,94, de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a pH 10,11 e do ligando IC a pH 8,07.	<b>76</b>
<b>Figura 3.38.</b>	Espectros de FTIR-ATR (1800-400 $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de	<b>77</b>

	soluções de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a pH 10,11 (espectro superior), $\text{Cu(II):IC}$ 0,010:0,010 mol $\text{dm}^{-3}$ , a pH 9,95 (espectro central) e do IC, a pH 9,95 (espectro inferior).	
<b>Figura 3.39.</b>	Espectros de FTIR-ATR ( $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O:IC}$ 10:10, 5:10 e 10:5 mmol $\text{dm}^{-3}$ , a pH 8,11; 7,95 e 8,00, respectivamente.	<b>78</b>
<b>Figura 3.40.</b>	a) Espectros de absorvância no UV/Vis de uma solução aquosa de $\text{IC:Cu(II)}$ $1 \times 10^{-5}:1 \times 10^{-4}$ mol $\text{dm}^{-3}$ a pH 2,08; 4,13; 6,13; 6,97; 7,84; 8,99 e 9,97; b) Gráfico da intensidade das bandas de absorção a 610 e 707 nm em função do pH.	<b>79</b>
<b>Figura 3.41.</b>	a) Espectros de absorvância no UV/Vis de uma solução de IC ( $5 \times 10^{-5}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) com sucessivas adições de uma solução de Cu(II) em função do comprimento de onda, a pH 6,2; b) Gráfico da intensidade das bandas de absorção a 610 e 707 nm em função da $[\text{Cu(II)}]$ , a pH 6,2.	<b>80</b>
<b>Figura 3.42.</b>	Gráfico de Job obtido a partir dos valores da absorvância a 707 nm nos espectros de UV/Vis de soluções de fração molar $\text{Cu(II):IC}$ variável e concentração total $1 \times 10^{-4}$ mol $\text{dm}^{-3}$ , a pH 6,2.	<b>82</b>
<b>Figura 3.43.</b>	Espectros de RMN de $^1\text{H}$ de soluções em $\text{D}_2\text{O}$ de: a) IC 5,0 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH* 8,05; b) $\text{CuCl}_2:\text{IC}$ 2,5:5,0 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH* 5,95; c) $\text{Cu(NO}_3)_2:\text{IC}$ 10:5,0 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH* 7,60; d) $\text{CuCl}_2:\text{IC}$ 20:5,0 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH* 8,05; e) $\text{Cu(NO}_3)_2:\text{IC}$ 20:5,0 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH* 8,11; f) $\text{CuCl}_2:\text{IC}$ 5,0:5,0 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH* 8,10; g) $\text{Cu(NO}_3)_2:\text{IC}$ 2,5:5,0 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH 8,04; h) $\text{CuCl}_2:\text{IC}$ 2,5:5,0 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH* 8,10; Temperatura = 298 K.	<b>83</b>
<b>Figura 3.44.</b>	Estruturas consideradas na determinação das geometrias mais estáveis dos complexos 1:1, 1:2 e 2:1 do sistema $\text{Cu(II)/IC}$ . Estruturas otimizadas ao nível B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), considerando os efeitos do solvente $\text{H}_2\text{O}$ através do modelo IEFPCM.	<b>85</b>
<b>Figura 3.45.</b>	a) Espectros de absorvância no UV/Vis de uma solução de IC ( $5 \times 10^{-5}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) com sucessivas adições de uma solução de Cu(II) em função do comprimento de onda, a pH 6,2; b) Espectros de UV/Vis calculados ao nível TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), em $\text{H}_2\text{O}$ (IEFPCM) para o IC livre e estruturas 1:2 e 2:1 ( $\text{Cu(II):IC}$ ).	<b>86</b>
<b>Figura 3.46.</b>	Espectros de IR ( $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) calculados para as estruturas 1:1 e 1:2 $\text{Cu(II):IC}$ , em comparação com o espectro experimental de FTIR-ATR da amostra sólida obtida de uma solução de $\text{Cu(II):IC}$ 5:10 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH 8 (espectro inferior); as frequências calculadas foram escaladas com os fatores 0,976 e 0,986, para as estruturas 1:1 e 1:2, respectivamente.	<b>88</b>
<b>Figura 3.47.</b>	Espectros de IR ( $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) calculados para as estruturas 2:1 <i>sgl</i> e <i>trp</i> $\text{Cu(II):IC}$ , em comparação com o espectro experimental de FTIR-ATR da amostra sólida obtida de uma solução de $\text{Cu(II):IC}$ 5:10 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH 8 (espectro inferior); as frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,986.	<b>88</b>
<b>Figura 3.48.</b>	Espectros de IR ( $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) calculados para a estrutura 1:2 e para o ligando IC, em comparação com os espectros experimentais de FTIR-ATR da amostra sólida obtida de uma solução de $\text{Cu(II):IC}$ 5:10 mmol $\text{dm}^{-3}$ , pH 8 e da solução aquosa de IC 0,05 mol $\text{dm}^{-3}$ , pH 8,07.	<b>89</b>
<b>Figura 3.49.</b>	Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 592 nm do complexo $\text{Cu(II):IC}$ 1:2 (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM ( $\text{H}_2\text{O}$ )).	<b>91</b>
<b>Figura 3.50.</b>	Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 694 nm do complexo $\text{Cu(II):IC}$ 2:1 <i>trp</i> (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM ( $\text{H}_2\text{O}$ )).	<b>92</b>
<b>Figura 3.51.</b>	a) Espectros de absorvância no UV/Vis de uma solução aquosa de $\text{IC:Ni(II)}$ $1 \times 10^{-5}:1 \times 10^{-4}$ mol $\text{dm}^{-3}$ a pH 2,10; 4,07; 5,88; 6,95; 8,04; 9,14 e 9,96; b) gráfico da intensidade das bandas de absorção a 610 e 754 nm em função do pH.	<b>94</b>
<b>Figura 3.52.</b>	a) Espectros de absorvância no UV/Vis de uma solução aquosa de $\text{IC:Ni(II)}$ $5 \times 10^{-5}:2 \times 10^{-4}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ao longo do tempo, em minutos, e indicação de reajustes de pH; b) gráfico da intensidade das bandas de absorção a 610 e 754 nm em função do tempo, em minutos.	<b>95</b>
<b>Figura 3.53.</b>	a) Espectros de absorvância no UV/Vis de uma solução de IC ( $5 \times 10^{-5}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) com sucessivas adições de uma solução de Ni(II), a pH 9,5; b) Gráfico da intensidade das bandas de absorção a 610 e 754 nm em função da $[\text{Ni(II)}]$ , a pH	<b>96</b>

	9,5.	
<b>Figura 3.54.</b>	Gráfico de Job obtido a partir dos valores da absorvância a 754 nm nos espectros de UV/Vis de soluções de fração molar Ni(II):IC variável e concentração total $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , a pH 9,5.	<b>97</b>
<b>Figura 3.55.</b>	Espectros de RMN de $^1\text{H}$ de soluções em $\text{D}_2\text{O}$ de: a) IC $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ , pH* 7,74; b) IC $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ , pH* 8,05; c) Ni(II):IC 20:5,0 $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH* 8,08; d) Ni(II):IC 10:5,0 $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH* 7,55; e) Ni(II):IC 2,5:5,0 $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH* 8,05; f) Ni(II):IC 2,5:5,0 $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH* 9,50; para uma melhor visualização dos sinais dos complexos, foram inseridas expansões com maior escala vertical dos espectros c) – d). Temperatura = 298 K.	<b>98</b>
<b>Figura 3.56.</b>	Espectros de FTIR-ATR ( $1800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir da solução de Ni(II), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a pH 10,11 (espectro superior), e das soluções de Ni(II):IC 5:10 e 10:5 $\text{mmol dm}^{-3}$ , a pH 7,93 e 9,56, respectivamente (espectros centrais), e do ligando IC a pH 9,95 (espectro inferior).	<b>100</b>
<b>Figura 3.57.</b>	Estruturas consideradas na determinação das estruturas mais estáveis dos complexos 1:1, 1:2 e 2:1 do sistema Ni(II)/IC. Estruturas otimizadas ao nível B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), considerando os efeitos do solvente $\text{H}_2\text{O}$ através do modelo IEFPCM.	<b>101</b>
<b>Figura 3.58.</b>	Espectro de FTIR-ATR ( $1800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ) da amostra sólida obtida de uma solução de Ni(II):IC 5:10 $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 8 (espectro superior), em comparação com espectros de IR calculados para as estruturas 1:1, 1:2, 2:1 sgl e qnt Ni(II):IC. As frequências calculadas para as estruturas 1:1 e 2:1 foram escaladas com o fator 0,986 e as da estrutura 1:2 com o fator 0,976.	<b>102</b>
<b>Figura 3.59.</b>	a) Espectros de absorvância no UV/Vis de uma solução de IC ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) com sucessivas adições de uma solução de Ni(II), a pH 9,5; b) Espectros de UV/Vis calculados ao nível TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), em $\text{H}_2\text{O}$ (IEFPCM) para o IC livre e estruturas de estequiometria 1:1, 1:2 e 2:1 (Ni(II):IC).	<b>103</b>
<b>Figura 3.60.</b>	Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 602 nm do complexo 1:1 Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM ( $\text{H}_2\text{O}$ )).	<b>105</b>
<b>Figura 3.61.</b>	Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 569 nm do complexo 1:2 Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM ( $\text{H}_2\text{O}$ )).	<b>106</b>
<b>Figura 3.62.</b>	Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 720 nm da estrutura 2:1 sgl Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM ( $\text{H}_2\text{O}$ )).	<b>107</b>
<b>Figura 3.63.</b>	Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 736 nm da estrutura 2:1 qnt Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM ( $\text{H}_2\text{O}$ )).	<b>107</b>

# Lista de Tabelas

	Pág.
<b>Tabela 3.1.</b> Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) a 298,15 K ( $\Delta G_{298\text{K}}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{298\text{K}}$ ), calculadas para os isômeros do índigo (B3LYP/6-311++G(d,p)).	27
<b>Tabela 3.2.</b> Parâmetros estruturais relevantes (comprimentos de ligação, Å, e ângulos de ligação, graus) dos isômeros e tautômeros mais estáveis do índigo, calculados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), em comparação com parâmetros estruturais de raios-X do índigo $\beta$ .	28
<b>Tabela 3.3.</b> Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) a 298,15 K ( $\Delta G_{298\text{K}}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{298\text{K}}$ ), calculadas para os isômeros do tioíndigo (B3LYP/6-311++G(d,p)).	30
<b>Tabela 3.4.</b> Parâmetros estruturais relevantes (comprimentos de ligação, Å, e ângulos de ligação, graus) calculados para os isômeros do tioíndigo ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), em comparação com parâmetros estruturais de raios-X do tioíndigo.	31
<b>Tabela 3.5.</b> Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) a 298,15 K ( $\Delta G_{298\text{K}}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{298\text{K}}$ ), calculadas para os isômeros do ciba blue 2B (B3LYP/6-311++G(d,p)).	33
<b>Tabela 3.6.</b> Parâmetros estruturais relevantes (comprimentos de ligação, Å, e ângulos de ligação, graus) calculados para os isômeros e tautômeros mais estáveis do ciba blue 2b ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).	35
<b>Tabela 3.7.</b> Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) a 298,15 K ( $\Delta G_{298\text{K}}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{298\text{K}}$ ), calculadas para os isômeros do índigo-carmim (B3LYP/6-11++G(d,p)), considerando os efeitos do solvente $\text{H}_2\text{O}$ .	37
<b>Tabela 3.8.</b> Parâmetros estruturais relevantes (comprimentos de ligação, Å, e ângulos de ligação, graus) calculados para os conformeros e tautômeros mais estáveis do índigo-carmim ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).	39
<b>Tabela 3.9.</b> Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) à temperatura de deposição ( $\Delta G_{466\text{K}}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{466\text{K}}$ ), calculadas para os isômeros e tautômeros mais estáveis do índigo (B3LYP/6-311++G(d,p)).	41
<b>Tabela 3.10.</b> Atribuição aproximada do espectro de infravermelho do índigo isolado em matriz de argon ( $T=10\text{ K}$ ) e frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.	43
<b>Tabela 3.11.</b> Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) à temperatura de deposição ( $\Delta G_{443\text{K}}$ ), e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{443\text{K}}$ ), calculadas para os isômeros do tioíndigo (B3LYP/6-311++G(d,p)).	44
<b>Tabela 3.12.</b> Atribuição aproximada do espectro de infravermelho do tioíndigo isolado em matriz de argon ( $T=11\text{ K}$ ) e frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.	46
<b>Tabela 3.13.</b> Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) à temperatura de deposição ( $\Delta G_{483\text{K}}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{483\text{K}}$ ), calculadas para os isômeros e tautômeros mais estáveis do ciba blue 2b (B3LYP/6-311++G(d,p)).	47
<b>Tabela 3.14.</b> Atribuição aproximada do espectro de infravermelho do ciba blue 2b isolado	48

	em matriz de árgon ( $\Gamma=11$ K) e frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.	
<b>Tabela 3.15.</b>	Atribuição aproximada do espectro de Raman do índigo na fase de sólido puro, frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.	<b>56</b>
<b>Tabela 3.16.</b>	Atribuição aproximada do espectro de Raman do tioíndigo na fase de sólido puro, frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.	<b>61</b>
<b>Tabela 3.17.</b>	Atribuição aproximada do espectro de Raman do ciba blue 2b na fase de sólido puro, frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.	<b>65</b>
<b>Tabela 3.18.</b>	Desvios químicos RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\delta/\text{ppm}$ ) experimentais (em $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ) e calculados (em solução aquosa ao nível B3LYP/GIAO/6-311++G(d,p)) para o ligando livre IC (a numeração dos átomos é a indicada na Figura 1.4).	<b>72</b>
<b>Tabela 3.19.</b>	Desvios químicos RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\delta/\text{ppm}$ ) experimentais (em $\text{D}_2\text{O}$ ) para os complexos a, b e c (a numeração dos átomos é a indicada na Figura 1.4).	<b>83</b>
<b>Tabela 3.20.</b>	Energias de excitação vertical, forças de oscilador ( $f$ ), comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e principais contribuições calculadas para estados excitados do ligando IC e dos complexos Cu(II):IC 1:2 e 2:1 trp (TD-DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)).	<b>90</b>
<b>Tabela 3.21.</b>	Energias de excitação vertical, forças de oscilador ( $f$ ), comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e principais contribuições calculadas para estados excitados do ligando IC e das estruturas Ni(II):IC 1:1, 1:2, 2:1 slg e 2:1 trp (TD-DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)).	<b>104</b>



# Abreviaturas

$\Delta E$  – variação de energia  
 $\rho$  – densidade eletrônica  
ATR – refletância total atenuada  
DFT – teoria dos funcionais da densidade  
 $d_{\text{norm}}$  – distância normalizada  
DZ – duplo- $\zeta$   
ESPT – transferência de próton no estado excitado  
 $E^J$  e  $E^V$  – energia potencial  
 $E^T$  – energia cinética  
 $E^{\text{xc}}$  – energia de troca e correlação  
FIR – infravermelho longínquo  
FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier  
GGA – aproximação generalizada do gradiente  
GTOs – orbitais do tipo Gaussianas  
IC – índigo-carmim  
IR – infravermelho  
HF – Hartree-Fock  
HOMO – orbital ocupada de mais alta energia  
LDA – aproximação da densidade local  
LUMO – orbital desocupada de mais baixa energia  
MIR – infravermelho médio  
NIR – infravermelho próximo  
OAs – orbitais atômicas  
OMs – orbitais moleculares  
RMN – ressonância magnética nuclear  
STOs – orbitais do tipo Slater  
TD-DFT – extensão dependente do tempo da DFT  
TZ – triplo- $\zeta$   
UV/Vis – ultravioleta/visível



# Resumo

Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural e vibracional e o estudo fotoquímico do índigo e três dos seus derivados: o tioíndigo, o ciba blue 2b e o índigo-carmim. Na primeira parte deste estudo, apresentam-se resultados de cálculos teóricos de DFT que revelaram que as conformações mais estáveis das quatro moléculas correspondem às formas *trans* de simetria  $C_{2h}$ . Os espectros de IR obtidos para os compostos isolados em matrizes criogénicas apresentaram-se concordantes com a existência de uma forma estável dominante das moléculas no estado fundamental. A investigação da fotoquímica dos compostos isolados, induzida por radiação UV ( $\lambda \geq 235$  nm) não permitiu observar alterações conformacionais nas moléculas, confirmando a fotoestabilidade do índigo e dos seus derivados. Estudos na fase sólida (FTIR-ATR e Raman), complementados com a análise de Hirshfeld e a previsão dos espectros de Raman por DFT, permitiram concluir que as interações intermoleculares nos cristais estudados são relativamente fracas e pouco afetam o potencial intramolecular.

O objetivo da segunda parte desta dissertação foi a caracterização estrutural detalhada de complexos metálicos de cobre(II), níquel(II) e zinco(II) com o ligando índigo-carmim, realizada utilizando métodos espectroscópicos e cálculos de DFT e TD-DFT. Estudos de RMN e de espectroscopia de absorção no UV/Vis do ligando na presença dos metais apresentam alterações compatíveis com complexação. Os resultados sugerem a formação de vários complexos Cu(II)/IC e Ni(II)/IC de estequiometrias 1:1, 1:2 e 2:1 (metal:ligando) em solução aquosa, em que os complexos Cu(II)/IC são favorecidos a pH 6-7 e os complexos Ni(II) a pH 9-10. Os complexos com Cu(II) mostraram ser os mais estáveis, enquanto os complexos com Ni(II) são instáveis, decompondo-se ao longo do tempo. Resultados de FTIR-ATR mostram que no estado sólido o complexo 1:2 Cu(II):IC é favorecido. Contudo, não foi possível observar a ocorrência de complexação nas experiências com Ni(II) no estado sólido. Cálculos de DFT permitiram propor que a coordenação do metal ao ligando ocorre pelos grupos carbonilo e amina adjacentes. A complexação com Zn(II) é muito fraca, não tendo permitido efetuar uma caracterização estrutural exaustiva. Estes resultados são relevantes no contexto do uso do IC como corante alimentar, tendo importância para a compreensão das interações entre o corante e os vários metais presentes no organismo humano.



# Abstract

In this work, the structural and vibrational characterization and the photochemical study of indigo and three of its derivatives, thioindigo, ciba blue 2b and indigo-carmin, were carried out. In the first part of this work, DFT theoretical calculations were performed, indicating that the most stable conformations of the four molecules correspond to the *trans* forms with  $C_{2h}$  symmetry. The obtained IR spectra of the compounds isolated in cryogenic matrices are consistent with the existence of a dominant stable form of the molecules in the ground state. The photochemical investigation of the isolated compounds induced by UV radiation ( $\lambda \geq 235$  nm) did not allow to observe conformational changes in the molecules, confirming that indigo and its derivatives are quite photostable. Spectroscopic studies undertaken in the solid phase (FTIR-ATR and Raman), complemented with the Hirshfeld analysis and the prediction of Raman spectra by DFT led to the conclusion that the intermolecular interactions in the crystals are relatively weak and have little effect on the intramolecular potential.

In the second part of this dissertation, a detailed structural characterization of metallic complexes of copper(II), nickel(II) and zinc(II) with the indigo-carmin ligand was performed using spectroscopic methods and DFT and TD-DFT calculations. NMR and UV/Vis absorption spectroscopy studies of the ligand in the presence of metals show changes compatible with complexation. The results suggest the formation of several Cu(II)/IC and Ni(II)/IC complexes of 1:1, 1:2 and 2:1 (metal:ligand) stoichiometry in aqueous solution, in which the Cu(II)/IC complexes are favored at pH 6-7 and Ni(II) complexes at pH 9-10. Complexes with Cu(II) proved to be the most stable, while complexes with Ni(II) are unstable over time. FTIR-ATR results show that a dominant 1:2 Cu(II):IC complex is favored in the solid state, however, it was not possible to observe the occurrence of complexation in the experiments performed with Ni(II) in the solid state. DFT calculations allowed us to propose that the coordination of the metal to the ligand occurs through the adjacent carbonyl and amine groups. The complexation with Zn(II) is very weak, not allowing an exhaustive structural characterization of the complexes. These results are relevant in the context of the use of IC as a food dye, being important for understanding the interactions between the dye and the various metals present in the human body.

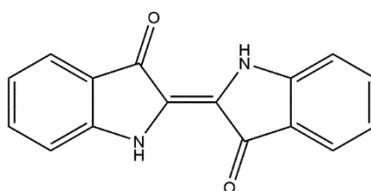


# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Introdução

O índigo (Figura 1.1) é um dos corantes mais antigos, apresentando características estruturais únicas que fazem dele um corante relevante, usado ainda atualmente na indústria, por exemplo no tingimento de ganga azul.<sup>1</sup> Historicamente, foi o único corante industrialmente importante a acompanhar a evolução e a fazer a transição de corante natural para corante sintético.<sup>2</sup> A primeira tentativa de caracterização da sua estrutura foi apresentada por Baeyer, no século XIX, que sugeriu uma configuração Z-(cis).<sup>3</sup> Em 1928, Reis e Schneider determinaram a estrutura cristalina por raios-X confirmando que o índigo existe como E-(trans).<sup>4</sup>



**Figura 1.1.** Estrutura molecular do índigo (forma E-(trans)).

A natureza dos grupos dador e aceitador de elétrons e a sua posição espacial podem influenciar a energia relativa da orbital ocupada de mais alta energia (HOMO) e da orbital desocupada de mais baixa energia (LUMO). No caso particular da molécula de índigo, as orientações do grupo dador de elétrons (N-H) e do grupo aceitador de elétrons (C=O) manifestam-se numa diferença energética muito pequena entre a HOMO e a LUMO, resultando numa elevada batocromicidade (desvio para maiores comprimentos de onda) da transição HOMO→LUMO, responsável pela cor azul do índigo.<sup>5-8</sup>

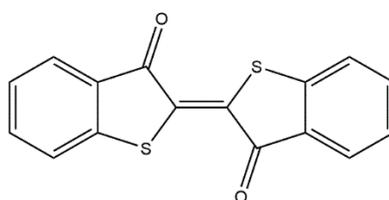
Entre as características do índigo, destacam-se a insolubilidade em água e a sua elevada fotoestabilidade. A molécula de índigo encontra-se na sua forma trans, uma configuração planar estável, nunca tendo sido verificada a ocorrência experimental da forma cis.<sup>9</sup> A inativação da isomerização *trans-cis* tem sido explicada pelas ligações de hidrogénio fortes entre os dois grupos N-H e os dois grupos carbonilo adjacentes que estabilizam a molécula de índigo na sua forma trans.<sup>10</sup> No estado sólido, o índigo possui ligações de hidrogénio bifurcadas, em que as ligações intermoleculares (N-H···O) são mais curtas que as respetivas intramoleculares.<sup>11</sup> Derivados de índigo com substituições nos anéis e que preservam os grupos N-

H e C=O partilham a não ocorrência de fotocromismo, enquanto a maioria dos restantes derivados exhibe fotocromismo.

O processo dominante na desativação do estado excitado do índigo é a conversão interna, na qual a transferência de protão no estado excitado (ESPT) via ligações de hidrogénio entre grupos N-H e grupos carbonilo adjacentes tem um papel crucial, apresentando rendimentos de fluorescência baixos.<sup>12</sup>

No presente trabalho, três derivados da molécula de índigo também foram alvo de estudo, o tioíndigo, o ciba blue 2b e o índigo-carmim.

O tioíndigo (Figura 1.2), derivado do índigo que apresenta átomos de enxofre na posição dos grupos N-H, foi reportado inicialmente por Friedländer em 1906.<sup>13</sup> Friedländer verificou que esta substituição no cromóforo do índigo com um dador mais pobre resulta numa eliminação das pontes de hidrogénio que se estabeleciam e originavam a absorção a elevados comprimentos de onda característica do índigo. Desta forma, o tioíndigo apresenta um desvio hipsocrómico do comprimento de onda de máxima absorção em relação ao índigo, justificando a alteração da cor azul do índigo (com máximo de absorção a 606 nm) para roxo no tioíndigo (com máximo de absorção a 547 nm).<sup>13,14</sup>

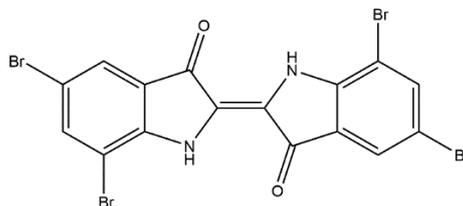


**Figura 1.2.** Estrutura molecular do tioíndigo.

A molécula de tioíndigo encontra-se, geralmente, na sua forma *trans* devido ao estabelecimento de interações eletrostáticas entre os átomos de enxofre e os oxigénios vizinhos, já que estas interações estabilizam a molécula numa estrutura rígida quase planar e previnem isomerização.<sup>15</sup> Sob irradiação pode haver alteração da estrutura de equilíbrio da molécula e o tioíndigo pode sofrer interconversão na sua forma *cis* (metaestável). A irradiação do isómero *trans* provoca um cruzamento intersistemas seguido de rotação interna (ca. de 180°) em torno da ligação dupla central.<sup>16</sup> Além da capacidade de isomerização que o tioíndigo apresenta, também se distingue do índigo pela sua elevada fluorescência.<sup>17</sup>

O ciba blue 2b (Figura 1.3), ou 5,5',7,7'-tetrabromoíndigo, é um derivado do índigo que se obtém por substituição de 4 hidrogénios nos anéis benzénicos por átomos de bromo, nas posições 5 e 7 de cada anel. Não é expectável que a introdução de substituintes nestes anéis cause efeitos pronunciados nas propriedades

espectroscópicas e fotofísicas da molécula comparativamente ao índigo, essencialmente por esta substituição se dar em anéis fora do cromóforo, e assim apresentarem um papel secundário nas características da molécula.<sup>14</sup>

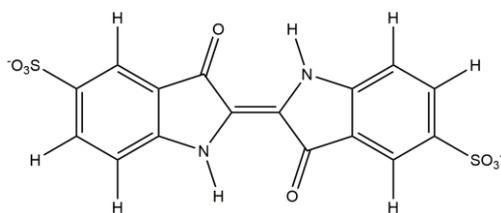


**Figura 1.3.** Estrutura molecular do ciba blue 2b.

A introdução dos átomos de bromo nas posições 5, 5', 7 e 7' aumenta a disponibilidade de eletrões para os grupos amina e, conseqüentemente, para os grupos carbonilo, pelo que o ciba blue 2B preserva a pequena diferença de energia entre a HOMO e LUMO, e, deste modo, apresenta propriedades óticas semelhantes às do índigo.<sup>18</sup> O ciba blue 2B mantém também as características associadas ao índigo de insolubilidade em água, elevada fotoestabilidade, inexistência de fotocromismo e baixa fluorescência.

As substituições nos anéis exteriores ao cromóforo podem, no entanto, afetar a associação das moléculas na fase sólida. Os átomos de bromo nas posições 7 e 7' são suficientemente grandes de forma a interferirem na formação de ligações de hidrogénio intermoleculares entre os grupos C=O e N-H de moléculas vizinhas.<sup>19</sup>

No presente estudo, a última molécula estudada foi o índigo-carmim (sal sódico do ácido 5,5'-indigodissulfónico, IC) (Figura 1.4), um derivado do índigo obtido pela introdução de dois grupos sulfonatos nos anéis fenílicos do índigo. A sua estrutura preserva o cromóforo do índigo, responsável pela característica cor azul.



**Figura 1.4.** Estrutura do índigo-carmim (omitem-se os dois iões Na<sup>+</sup>).

Dada a importância do índigo em várias áreas, este composto e os seus derivados têm sido objeto de intenso estudo. No contexto do presente trabalho, podem referir-se os estudos estruturais de Lüttke e colaboradores, que exploraram os espectros vibracionais de infravermelho do índigo, tioíndigo e ciba blue 2b, abordados neste trabalho.<sup>20</sup> O índigo e o tioíndigo foram estudados com sucesso por espectroscopia de Raman. Em particular, deve referir-se o estudo do índigo no contexto de têxteis e obras de arte, no qual as bandas de Raman foram atribuídas com base em cálculos *ab initio*.<sup>21</sup> Tatsch e Schrader estudaram teoricamente estas moléculas realizando cálculos HF/3-21G.<sup>22</sup> Recentemente, mais estudos teóricos têm vindo a ser realizados com métodos computacionais mais avançados.<sup>23</sup> Peika e Kiefer reportaram os espectros de absorção no UV/Vis, IV e Raman do índigo-carmim, em comparação com espectros simulados do IC *trans* por DFT.<sup>24</sup> Até hoje não temos conhecimento de estudos com o índigo e derivados isolados em matrizes criogénicas.

O índigo e o tioíndigo são conhecidos por apresentarem polimorfismo, com os dois compostos a apresentarem na fase sólida 2 formas polimórficas. Kettner *et al.* determinaram com rigor a estrutura da forma  $\beta$  do índigo, identificando as 2 ligações de hidrogénio intramoleculares (N-H $\cdots$ O) em cada molécula e a organização das moléculas de índigo no cristal, que se dá por interações fortes de *stacking*  $\pi$ - $\pi$  envolvendo ambos os anéis de cinco e seis membros do índigo.<sup>25</sup> O composto comercial encontra-se na forma  $\beta$  (CSD refcode INDIGO04), a forma que se julgava anteriormente ser menos estável.<sup>26</sup> 20 anos depois da determinação da estrutura cristalina do tioíndigo (polimorfo  $\alpha$ ),<sup>27</sup> Hasse-Wessel *et al.* determinaram a estrutura do polimorfo  $\beta$ . Este mantém as características ligações intramoleculares do tioíndigo  $\alpha$  com um empacotamento significativamente diferente.<sup>28</sup> À semelhança do índigo, é o polimorfo  $\beta$  (CSD refcode SINDIG03), o considerado inicialmente mais instável, que efetivamente se encontra no tioíndigo comercial.<sup>29</sup> Na nossa pesquisa bibliográfica não encontramos informação de que tenham sido realizadas as determinações das estruturas do ciba blue 2B e do índigo-carmim por raios-X.

Neste estudo foi realizada uma investigação exhaustiva da estrutura molecular e propriedades espectroscópicas do índigo e dos três derivados deste composto acima referidos: o tioíndigo, o ciba blue 2B e o índigo-carmim. Também foi avaliada a fotoquímica unimolecular das moléculas isoladas em matrizes

criogénicas inertes. A caracterização estrutural fez-se recorrendo às técnicas de espectroscopia de infravermelho com refletância total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes, espectroscopia de Raman complementadas com métodos computacionais, com cálculos baseados na teoria dos funcionais da densidade (DFT) das estruturas de equilíbrio e previsão dos espectros de IV, Raman, RMN e UV/Vis, e análise de superfícies de Hirshfeld. A combinação destas técnicas espectroscópicas com métodos computacionais permite caracterizar detalhadamente a estrutura e propriedades espectroscópicas do índigo e dos derivados considerados.

Numa segunda parte do trabalho desenvolvido foi estudada a complexação do índigo-carmim, o derivado solúvel em água do índigo, com vários metais. O IC tem sido bastante estudado devido ao seu comportamento de complexação com diversos iões metálicos. Cromóforos como o do índigo, que apresentam os átomos dadores N e O, são adequados para coordenação a iões metálicos após desprotonação dos grupos amina do ligando.<sup>30</sup> A cor das soluções do IC depende da acidez/basicidade do meio, sendo usado como indicador de pH. A cor das suas soluções varia desde o azul, em meio ácido (grupos amina do IC na forma NH), até pH 11,4, valor a partir do qual as suas soluções adquirem a cor verde, que persiste até pH 14. Acima de pH 14, as suas soluções apresentam cor amarela, encontrando-se os grupos amina do IC totalmente desprotonados.<sup>31</sup>

O índigo-carmim é um corante pertencente à classe dos indigóides, família dos corantes do tipo vat, família de corantes derivados do índigo e das antraquinonas. O IC tem elevada relevância pela sua enorme versatilidade nas mais diversas aplicações, como indicador redox,<sup>32,33</sup> na medicina como ferramenta de diagnóstico e na indústria como corante alimentar (E132).<sup>34</sup>

O corante IC tem vindo a ser considerado um indigóide altamente tóxico.<sup>35</sup> Foi relatado que o contacto com a pele humana pode causar irritações e o contacto com os olhos pode causar lesões permanentes na córnea e na conjuntiva. Em 1978, foi relatado que a ingestão do corante poderia até ser fatal, e devido à sua natureza cancerígena foi indicado que levaria a toxicidade reprodutiva, neurológica, de desenvolvimento e aguda.<sup>36</sup> Quando administrado para tratamentos médicos por via intravenosa foi indicado estar relacionado com o aparecimento de hipertensão grave, e efeitos cardiovasculares e respiratórios nos pacientes. Contudo, os autores não identificaram as causas exatas destes efeitos secundários e consideraram o IC uma ferramenta de diagnóstico muito útil e segura.<sup>37,38</sup> Recentemente, a Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar, EFSA (do inglês, *European Food Safety Authority*) emitiu uma opinião científica atualizada acerca da toxicidade do IC.<sup>39</sup> O painel observou que o IC não levanta preocupações quanto à genotoxicidade toxicidade subaguda, crónica, reprodutiva ou de desenvolvimento. Também foi ressaltado que as estimativas de exposição mostram que nenhum grupo populacional excede os valores máximos recomendados. Os casos

isolados de efeitos adversos ao uso de IC relatados devem-se possivelmente às predisposições individuais dos pacientes, ao invés da toxicidade do corante.<sup>40</sup>

Estudar exaustivamente a interação de corantes alimentares com iões metálicos tem-se revelado muito importante, uma vez que, embora se considerem os corantes sintéticos como seguros para efeitos de alimentação, estes apresentam as características estruturais necessárias para complexação com metais pesados. Em elevadas concentrações, a maioria dos metais pesados é tóxico e apresenta efeitos adversos diretamente em vários processos fisiológicos e bioquímicos. Contudo, em pequenas quantidades alguns destes elementos apresentam um papel relevante em algumas funções biológicas e em muitos casos são mesmo essenciais à vida, como é o exemplo do ferro, do zinco, do cobre e do níquel, entre muitos outros metais. Interações entre corantes alimentares e iões metálicos podem alterar a sua estabilidade, toxicidade, biodisponibilidade ou outras propriedades físico-químicas do metal e do ligando. As evidências e legislação apresentam os corantes sintéticos como seguros na maioria dos países, contudo é importante para a saúde humana conhecer estas interações e complexos.<sup>41</sup>

Nos últimos anos a complexação do IC com vários iões metálicos, tais como o cobre(II), o zinco(II), o níquel(II), o cobalto(II) ou ferro(II), tem sido estudada. Contudo, não existe consenso quanto ao número nem estequiometria dos complexos formados.

Um estudo de 1984 explorou a interação entre o sal nitrato de cobre(II) com o IC tendo sido obtidos espectros de infravermelho da mistura e realizada a atribuição de bandas. Neste estudo, não foram, no entanto, obtidas conclusões acerca dos locais de interação entre o metal e o ligando.<sup>42</sup>

Em 2010, num estudo puramente fotofísico, foi investigada a complexação entre IC e vários iões metálicos em solução aquosa. Os autores propuseram a formação de complexos estáveis entre o ligando IC e os iões Cu(II), Ni(II), Co(II) e Zn(II) a pH 10, sugerindo a estequiometria 2:1 (metal:ligando). Concluíram que a complexação com o Zn(II) era significativamente mais fraca, enquanto os complexos com Cu(II) se mostraram os mais estáveis.<sup>41</sup> Este estudo carece de informação estrutural, uma vez que a única técnica utilizada foi a espectroscopia de absorção no UV/Vis.

Em 2014, foi também estudada a interação do IC com os sais cloreto de Fe(II), Ni(II) e Cu(II) em solução aquosa. Os autores sugeriram a formação de complexos com estequiometria 2:1 (metal:ligando) com o Fe(II) a pH 9,4, com o Ni(II) a pH 7,2 e com o Cu(II) a pH 5,2. Foi identificado um complexo adicional com o cobre, de estequiometria 1:1 (metal:ligando), no intervalo de pH 6,8-8,8.<sup>43</sup> As diferenças no que respeita a condições de pH, número de complexos formados e estequiometrias determinadas podem dever-se a diferenças nos reagentes utilizados, uma vez que o estudo de 2014 indica o uso dos metais na forma de sal

de cloreto, enquanto o estudo de 2010 não divulga em que forma se encontravam os metais, podendo assim os autores dos diferentes estudos ter obtido complexos de IC diferentes.

Já em 2017, outro estudo propõe, mais uma vez, que a complexação do IC com Cu(II) se dá numa estequiometria 2:1 (metal:ligando), na gama de pH 7,5-10. Este estudo apresenta conclusões acerca da estrutura dos complexos e locais de coordenação, sugerindo que a coordenação do metal ao ligando se dá através dos grupos N-H e C=O.<sup>44</sup> Este trabalho, contrariamente aos referidos atrás, não utiliza H<sub>2</sub>O como solvente, mas sim uma mistura de solventes, H<sub>2</sub>O/DMSO (4:1 v/v). É de notar que a utilização de diferentes solventes pode promover a formação de espécies diferentes.

A fraca concordância entre os resultados de complexação do IC encontrados na literatura torna necessária uma caracterização mais exaustiva, um estudo mais aprofundado de caracterização estrutural que permita esclarecer o número, estequiometrias e locais de coordenação destes complexos. Na presente dissertação pretendeu-se caracterizar estruturalmente os complexos de IC com os iões metálicos Cu(II), Ni(II) e Zn(II) formados em solução aquosa e estado sólido. A caracterização estrutural fez-se recorrendo às técnicas de espectroscopia de infravermelho com refletância total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV/Vis) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), complementadas com métodos computacionais, com cálculos baseados na teoria dos funcionais da densidade (DFT) dos complexos e previsão dos espetros de IR, UV/Vis e RMN. Os espetros de FTIR-ATR e a sua comparação com os espetros calculados permitiram identificar a formação de complexos metálicos no estado sólido e prever algumas características como os pontos de coordenação do metal ao ligando. A análise dos espetros de UV/Vis (e comparação com os simulados por TD-DFT) e RMN permitiram obter informações a respeito do número de complexos formados em solução, estequiometrias e pontos de coordenação. A combinação destas técnicas espectroscópicas com métodos computacionais permitiu caracterizar com apreciável detalhe as estruturas dos complexos formados.

## 1.2 Bibliografia

- [1] J. Balfour-Paul, *Indigo, Egyptian Mummies to Blue Jeans*, British Museum Press, **2011**.
- [2] R. M. Christie, *Biotech. Histochem.*, **2007**, 82, 2, 51.
- [3] A. Baeyer e V. Drewson, *Chem. Ber.*, **1883**, 16, 2205.
- [4] A. Reis, W. Z. Shneider, *Kristall.*, **1928**, 68, 543.
- [5] M. Moreno, J. M. Ortiz-Sánchez, R. Gelabert e J. M. Lluch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 20236.
- [6] M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron*, **1963**, 19, 315.
- [7] M. Klessinger, *Angew. Chem.*, **1980**, 92, 937.
- [8] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathélet e E. A. Perpète, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 074104.
- [9] W. R. Brode, E. G. Pearson e G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 1034.
- [10] T. Kobayashi e P. M. Rentzepis, *The Journal of Chemical Physics*, **1979**, 70, 886.
- [11] P. Susse, M. Steins, e V. Kupcik, *Zeitschrift für Kristallographie*, **1988**, 184, 269.
- [12] J. S. S. Melo, R. Rondão, H. D. Burrows, M. J. Melo, S. Navaratnam, R. Edge, e G. Voss, *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, 7, 2303.
- [13] P. Friedländer, *P. Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1906**, 39, 1060.
- [14] L. Serrano-Andrés e B. O. Roos, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 5, 717.
- [15] G. S. Egerton, *Nature*, **1959**, 183.
- [16] G. M. Wyman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1487.
- [17] G. Haucke, R. Paetzold, *Nova Acta Leopoldina*, **1978**, Supplement 11.
- [18] P. W. Sadler, *J. Org. Chem.*, **1965**, 21, 316.
- [19] J. Weinstein e G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 11, 2387.
- [20] W. Lüttke e M. Klessinger, *Chem. Ber.*, **1964**, 97, 2342.
- [21] A: Baran, A. Friedler, H. Schulz e M. Baranska, *Anal. Methods*, **2010**, 2, 1372.
- [22] E. Tatsch e B. Schrader, *J. Raman Spectrosc.*, **1995**, 26, 467.
- [23] R. Giustetto, F. X. L. i Xamena, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Damin, R. Gobetto e M. R. Chierotti, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 19360.
- [24] N. Peika e W. Keifer, *J. Raman Spectrosc.*, **2008**, 39, 47.

- [25] F. Kettner, L. Hüter, J. Schäfer, K. Röder, U. Purgahn e H. Krautscheid, *Acta Crystallogr., E*, **2011**, 67, 286.
- [26] T. Salzillo, S. d'Agostino, A. Rivalta, A. Giunchi, A. Brillante, R. G. Della Valle, N. Bedoya-Martínez, E. Zojer, F. Grepioni e E. Venuti, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 18422.
- [27] Eller, V. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1955**, 1438.
- [28] W. Hasse-Wessel, M. Ohmasa e P. Süsse, *Naturwissenschaften*, **1977**, 64, 435.
- [29] A. Rivalta, A. Giunchi, L. Pandolfi, T. Salzillo, S. d'Agostinho, O. Werzer, B. Schrode, N. Demitri, M. Mas-Torrent, A. Brillante, R. G. Della Valle, *Dyes Pigments*, **2020**, 172, 107847.
- [30] W. Kain e G. K. Lahiri, *Coord. Chem. Ver.*, **2019**, 393, 1.
- [31] V. Bianda, J. Constenla, R. Haubrichs e P. Zaffalon, *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education*, **2013**, 22, 52.
- [32] A. Massoumi e H. Tavallali, *Anal. Lett.*, **1998**, 31, 193.
- [33] A. H. Gemeay, I. A. Mansour, R. G. El-Sharkawy e A. B. Azhi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 193, 109.
- [34] I. T. Shaet, B. Z. Chowdhey, M. J. Snowden e R. Withnall, *Chem. Commun.*, **2004**, 1436.
- [35] I. Othman, R. M. Mohamed, F. M. Ibrahim, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, 189, 80.
- [36] C. L. Jenkins, *Arch. Environ. Health.*, **1978**, 40, 7.
- [37] D. L. Jeffords, P. H. Lange, W. C. de Wolf, *Urology*, **1977**, 9, 180.
- [38] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, *Endoscopy*, **1982**, 14, 119.
- [39] European Food Safety Authority, *EFSA Journal*, **2014**, 12, 3768.
- [40] P. Amchova, H. Kotolova e J. Ruda-Kucerova, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **2015**, 73, 914.
- [41] T. B. Zanoni, A. A. Cardoso, M. V. B. Zanoni e A. A. P. Ferreira, *Braz. J. Pharm. Sci.*, **2010**, 46, 723.
- [42] J. M. Salas-Peregrin e J. Suarez-Varela, *J. Therm. Anal.*, **1984**, 29, 515.
- [43] I. A. Haleim e M. Abbo, *Int. J. Basic Appl. Chem. Sci.*, **2014**, 4, 1.
- [44] H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, A. Moaddeli e K. Asghari, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol.*, **2017**, 183, 319.



# Capítulo 2

## Métodos Experimentais e Computacionais

### 2.1. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. É a radiação no infravermelho médio que provoca excitação dos níveis vibracionais fundamentais de moléculas. A espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas mais poderosas para estudar a estrutura e interações intermoleculares, uma vez que os espectros vibracionais são fortemente determinados pelo ambiente químico em que se encontram as moléculas de interesse.

Uma molécula contendo  $N$  átomos no espaço tridimensional ( $x, y, z$ ) tem  $3N$  coordenadas, isto é, apresenta  $3N$  graus de liberdade. Assim, uma molécula poliatômica não linear tem  $3N-6$  modos fundamentais de vibração. Para que um modo de vibração seja ativo no infravermelho tem de haver uma alteração no momento dipolar durante a vibração. No espectro eletromagnético, a região do infravermelho subdivide-se nas regiões do infravermelho próximo (NIR,  $4000-12500\text{ cm}^{-1}$ ), do infravermelho médio (MIR,  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ) e do infravermelho longínquo (FIR,  $10 - 400\text{ cm}^{-1}$ ).

As vibrações moleculares podem ser de alongação, simétrica ou antissimétrica, ou de deformação angular, simétrica no plano (tesoura), assimétrica no plano (balanço ou varejamento), simétrica fora do plano (torção) ou assimétrica fora do plano (abano). Os modos vibracionais podem ainda ser classificados em modos vibracionais localizados, que envolvem um pequeno grupo de átomos, como por exemplo, um grupo funcional, ou modos vibracionais globais, que envolvem toda a molécula. Os primeiros são modos vibracionais com frequências características e que variam pouco de molécula para molécula, que permitem assim identificar a presença de grupos funcionais. O segundo tipo surge abaixo de  $1400\text{ cm}^{-1}$  e dá origem à chamada região de impressão digital da molécula.<sup>1</sup>

Além das interações intermoleculares, a espectroscopia de infravermelho permite estudar fenómenos como a reatividade química no geral, a agregação das moléculas ou transições de fase, por exemplo.

### 2.1.1. Espectroscopia de infravermelho com refletância total atenuada

A técnica de espectroscopia de infravermelho com refletância total atenuada (FTIR-ATR) é vantajosa uma vez que permite examinar amostras sólidas ou líquidas diretamente, sem necessidade de preparação adicional. Se for utilizada uma amostra sólida, é necessário exercer pressão sobre o cristal de modo a garantir um bom contacto entre a superfície do cristal e a amostra.

Nesta técnica, a amostra é colocada sobre um cristal de elevado índice de refração, que pode ser diamante, ZnSe, Ge ou Si. Um feixe de radiação infravermelha é emitido por uma fonte de radiação e atravessa o cristal num determinado ângulo, dando-se a reflexão total na interface entre o cristal e a amostra. Quando a radiação atinge a superfície do cristal, forma-se um campo elétrico evanescente, que se estende alguns micrómetros além da superfície do cristal e entra em contacto com a amostra. A amostra poderá assim absorver radiação e o campo elétrico evanescente será atenuado, dando origem ao espectro de infravermelho da amostra.

### 2.1.2. Espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes

A técnica de isolamento em matriz permite o isolamento da molécula alvo de estudo numa matriz inerte. A combinação desta técnica de isolamento com métodos espectroscópicos é uma ferramenta muito útil no estudo da estrutura e reatividade de pequenas moléculas. O estado isolado é garantido pelas condições experimentais de grande excesso de material hospedeiro (gás da matriz) relativamente à molécula alvo (tipicamente 1000:1), temperaturas criogénicas (4 – 20 K) e baixa pressão ( $10^{-6}$  –  $10^{-8}$  mbar) dentro do criostato.

Os materiais geralmente utilizados para construir a matriz são gases nobres (Ne, Ar, Kr e Xe), N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>. Reúnem as propriedades necessárias à formação de uma boa matriz, isto é, têm rigidez à temperatura criogénica para prevenir a difusão das moléculas em estudo e a sua agregação, transparência espectroscópica na região espectral do infravermelho, volatilidade necessária para a deposição dos seus átomos na matriz e são quimicamente inertes.<sup>2,3</sup>

Comparativamente aos espectros num sistema de FTIR sem equipamento de isolamento em matrizes criogénicas verifica-se uma forte melhoria da resolução espectral, podendo ser obtidas resoluções melhores do que 0,01 cm<sup>-1</sup>. Uma melhor resolução espectral é de grande utilidade na interpretação dos espectros uma vez

que permite distinguir facilmente bandas vibracionais que não diferem substancialmente na frequência, situação muito comum em análise conformacional.<sup>4</sup>

A técnica de isolamento em matrizes criogénicas acoplada à espectroscopia de infravermelho é muito útil na análise dos isómeros conformacionais mais estáveis de uma molécula. Quando as energias relativas dos conformeros são muito próximas e num dado equilíbrio existem populações relativas significativas das várias espécies, a sua identificação espectroscópica fica bastante dificultada, e às vezes até impossibilitada. Trabalhando em temperaturas muito baixas (alguns graus Kelvin) é muitas vezes possível selecionar o conformero mais estável de uma molécula, produzindo assim um espectro com as características desejadas para facilitar a sua identificação e caracterização espectroscópica, bem como a de outros conformeros de maior energia que possam inicialmente estar presentes no equilíbrio em fase gasosa (antes da deposição da matriz) e que possam ser observados na solução metaestável (matriz inicialmente depositada) inicialmente produzida.<sup>4</sup>

Outra das grandes vantagens da técnica de isolamento em matrizes criogénicas quando comparada com os estudos na fase gasosa ou em solução, reside no facto de a difusão molecular estar inibida, uma vez que a baixa temperatura de trabalho minimiza a energia térmica disponível. Deste modo, fragmentos de moléculas distintas formados por reação fotoquímica não podem encontrar-se, não ocorrendo, deste modo, reações cruzadas (leia-se reações entre fragmentos de moléculas diferentes), o que leva a uma grande simplificação dos processos fotoquimicamente induzidos (e dos espectros obtidos durante o curso de eventuais reações entre fragmentos produzidos a partir da mesma molécula). É possível também, numa matriz, irradiar seletivamente moléculas específicas por irradiação num comprimento de onda particular, diminuindo a gama de possíveis fotoprodutos. Esta técnica é, assim, muito vantajosa (e poderosa) para o estudo e interpretação de mecanismos de reações fotoquímicas.

## 2.2. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica espectroscópica complementar à espectroscopia de infravermelho. Nesta técnica, a amostra é irradiada com um laser (radiação monocromática) com energia superior à das transições vibracionais (usualmente radiação no visível ou infravermelho próxima). Ao contrário da espectroscopia de infravermelho, não há necessidade de a energia fornecida ser de frequência exatamente igual à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula. Após irradiação, a maior parte da energia dissipa-se elasticamente (dispersão de Rayleigh). Contudo, uma pequena parte pode interagir com os estados vibracionais da molécula, dispersando-se em frequências diferentes da frequência do feixe inicial (dispersão ou difusão de Raman).<sup>5</sup> Num espectro de Raman podem-se identificar bandas de Stokes ou

anti-Stokes, consoante haja, respetivamente, perda ou ganho de energia entre as frequências absolutas do fóton da radiação dispersa relativamente à radiação incidente. A dispersão de Raman de Stokes é um processo de troca de energia em que a molécula passa do estado vibracional inicial para um estado de maior energia, sendo, correspondentemente, o processo oposto, a dispersão de Raman de anti-Stokes. As bandas de Stokes são as mais intensas, uma vez que a intensidade é proporcional à população do estado inicial, e os estados vibracionais de menor energia de uma molécula são sempre os mais populados. Para uma vibração ser ativa em Raman tem de levar a uma alteração na polarizabilidade da molécula.

### **2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) baseia-se na absorção seletiva de radiação, no domínio das radiofrequências, pelos núcleos “ativos”, isto é, núcleos atômicos que possuem um momento magnético, como por exemplo  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ou  $^{31}\text{P}$ . Os momentos magnéticos destes núcleos, que na ausência de um campo magnético externo se encontram sem orientação específica, quando sujeitos a um campo magnético externo sofrem uma perturbação específica na sua orientação e passam a ter estados magnéticos nucleares que têm energia diferente. Os valores de variação de energia ( $\Delta E$ ) relativos às transições magnéticas nucleares são muito pequenos, e por isso a energia necessária para promover transições é da gama das radiofrequências. Após a transição, os núcleos regressam ao estado inicial, emitindo um valor característico de radiofrequência. Este valor fornece informação sobre a estrutura molecular. Núcleos do mesmo tipo em ambiente químico (eletrónico) diferente na molécula absorvem e emitem valores de energia distintos, dando origem a sinais diferentes no espectro de RMN, que se apresentam com diferentes desvios químicos em relação a um sinal de referência.<sup>6</sup>

### **2.4. Espectroscopia de absorção no ultravioleta/visível**

A espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV/Vis) é uma técnica analítica que fornece informações sobre a energia de excitação eletrónica e a natureza dos estados excitados da amostra.

A espectroscopia de absorção no UV/Vis baseia-se na medição da absorvância de amostras quando irradiadas com radiação de comprimento de onda entre 180-800 nm. Na espectroscopia de fluorescência

obtem-se o espectro da radiação emitida pela amostra depois de esta ter absorvido radiação de maior energia e dissipado parte desta, decaindo vibracional ou/e eletronicamente.

Todos os processos fotofísicos se iniciam pela absorção de um fóton pela molécula em estudo. Com a absorção deste fóton os seus elétrons podem ser excitados para níveis energéticos superiores, populando estados moleculares eletronicamente excitados. Esta molécula excitada é, então, uma nova espécie com as suas próprias características físico-químicas, como por exemplo a sua geometria, momento dipolar ou pKa. Após esta transição para um estado eletrónico excitado a molécula sofrerá desativação, regressando ao seu estado fundamental por uma variedade de processos fotofísicos de dissipação de energia eletrónica, podendo estes ocorrer por transições radiativas ou não radiativas. Os estados eletrónicos classificam-se como singlete ou tripleto com base nos seus valores de multiplicidade de spin, apresentando diferentes valores de energia, e cada estado excitado pode ser caracterizado também por um tempo de vida associado, um rendimento quântico e uma dada polarização. Introduzidos os conceitos de estado eletrónico singlete e estado eletrónico tripleto é possível fazer a distinção entre os fenómenos de fluorescência e fosforescência, transições radiativas. A fluorescência e a fosforescência correspondem a fenómenos de luminescência molecular, implicando o último uma alteração do estado de spin original, que é mantido no primeiro.

## 2.5. Métodos computacionais

A química computacional é um ramo da química desenvolvido a par com a inovação tecnológica e programação nas últimas décadas. Permite usar em programas computacionais os postulados e teoremas da mecânica quântica na resolução de problemas químicos relevantes para moléculas reais ou ainda não sintetizadas, combinando operações matemáticas com leis fundamentais da Física.<sup>7</sup> Estes modelos computacionais são muito exigentes computacionalmente, no entanto, novos avanços tecnológicos na capacidade de armazenamento e processamento de dados têm melhorado os resultados e o desempenho dos métodos computacionais, sendo, hoje em dia, quase sempre possível encontrar um método com um nível de cálculo adequado ao estudo dos sistemas ou propriedades desejadas numa quantidade de tempo aceitável.

A utilização de métodos computacionais foi essencial neste trabalho, para o cálculo das energias relativas e absolutas e previsão das estruturas de equilíbrio das moléculas, assim como no cálculo de estados de transição. Os resultados dos cálculos foram ainda fundamentais para simplificação da interpretação dos resultados obtidos experimentalmente e a sua fundamentação, nomeadamente na previsão dos espectros teóricos de infravermelho e absorção no ultravioleta/visível.

Métodos computacionais baseados na teoria dos funcionais da densidade têm sido muito utilizados nas últimas décadas na química estrutural e espectroscopia teórica. Este método computacional foi utilizado na realização de trabalho de investigação apresentado nesta tese e os seus fundamentos teóricos serão apresentados de seguida.

### 2.5.1. Cálculos baseados na teoria dos funcionais da densidade (DFT)

A DFT é uma teoria da mecânica quântica, baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn. Estes teoremas demonstram a existência de um funcional que permite determinar a energia do estado fundamental de um sistema a partir da sua densidade eletrónica,  $\rho$ .<sup>8</sup>

A DFT permite assim descrever as propriedades eletrónicas dos sistemas à escala atómica e permite substituir a complicada função de onda de  $N$  eletrões, que depende de  $4N$  variáveis (três coordenadas espaciais e uma coordenada de spin para cada eletrão), pela muito mais simples densidade eletrónica, função não negativa que depende apenas de três variáveis espaciais ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ). É um método geralmente considerado *ab initio* no qual a energia é uma função da densidade eletrónica que, por sua vez, é uma função das coordenadas espaciais. Um conjunto de orbitais é utilizado para representar a densidade eletrónica que, quando integrada em todo o espaço determina o número total de eletrões do sistema.

Um funcional da densidade eletrónica inclui vários termos: termos de energia potencial, que consideram a repulsão entre os eletrões,  $E^J$ , e a atração núcleo-eletrões,  $E^V$ , e que correspondem às componentes repulsiva e atrativa da energia potencial de Coulomb. A energia  $E^T$  (Thomas-Fermi) corresponde à energia cinética dos eletrões. O termo  $E^{XC}$  diz respeito à energia de troca e correlação, descrito com mais detalhe de seguida.

$$E(\rho) = E^T(\rho) + E^V(\rho) + E^J(\rho) + E^{XC}(\rho) \quad (2.1)$$

### 2.5.2. Funcionais de troca e correlação

Os funcionais baseados na aproximação de densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) são os mais simples, em que a energia numa dada posição espacial pode ser conhecida unicamente a partir da densidade eletrónica. Devido à não uniformidade espacial em sistemas moleculares, surgem algumas limitações aos funcionais LDA, algumas delas superadas pelos funcionais baseados na

aproximação generalizada do gradiente (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*). Os funcionais GGA são construídos adicionando um termo de correção dependente do gradiente da densidade eletrônica aos funcionais LDA. Contudo, a aproximação GGA também apresenta limitações, como a subestimação das barreiras energéticas de ativação de algumas reações. Recorre-se, assim, à hibridização dos funcionais de troca e correlação com a introdução de um termo de troca exata (Hartree-Fock).<sup>9</sup>

Um dos funcionais mais utilizados em química computacional,<sup>10,11</sup> pelos bons resultados que permite obter tanto a nível de cálculo de geometrias, como de energias de orbitais moleculares e espectros vibracionais, é o funcional híbrido B3LYP,<sup>12,13</sup> que é definido pela seguinte expressão:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (2.2)$$

O funcional B3LYP combina um funcional de troca LSDA (do inglês, *Local Spin Density Approximation*), com o funcional de troca B88 e um termo de troca exata (HF), bem como um funcional de correlação LSDA com o funcional de correlação LYP. Os 3 parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  tomam os valores 0,20, 0,72 e 0,81, respetivamente, e foram determinados por ajuste a dados experimentais.<sup>7</sup>

### 2.5.3. Funções de base

As bases de funções são usadas para a descrição matemática das orbitais moleculares (OMs), como combinações lineares de orbitais atômicas (OAs), e são utilizadas como aproximações na construção da função de onda eletrônica.

As bases de funções mais utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica molecular são as funções do tipo Slater e Gaussianas. As “Slater Type Orbitals” (STOs) apresentam a vantagem de serem fisicamente relacionadas com a solução da equação de Schrodinger para o átomo de hidrogénio, contudo o seu tratamento computacional é muito difícil uma vez que estas orbitais não são diferenciáveis nas posições dos núcleos atômicos. Hoje em dia utilizam-se contrações de funções Gaussianas, “Gaussian Type Orbitals” (GTOs) para simular STOs com a vantagem de estas serem diferenciáveis em todo o seu domínio.<sup>14</sup>

Um conjunto de orbitais atômicas infinito permitirá obter a menor energia possível para um determinado sistema, segundo o Princípio Variacional. No entanto, o uso de um conjunto infinito de funções de base é impraticável computacionalmente, sendo necessário avaliar o nível de teoria mais adequado para cada sistema. Quanto maior o tamanho da base de funções (e, conseqüentemente, da função de onda) menos restrições ao movimento dos elétrons são impostas no espaço e obtêm-se aproximações mais realistas. Num

sistema muito complexo é necessário encontrar um equilíbrio, tendo em conta a forma e distribuição da carga na molécula, entre o tamanho da função de onda e o custo computacional.

As funções de base de Pople são funções de base Gaussianas contraídas de valência desdobradas (do inglês, *split-valence basis sets*). São exemplos deste tipo as bases 3-21G, 6-21G, 6-31G ou 6-311G. Estas designações dão informações acerca do esquema de contração das funções Gaussianas que compõem a base de funções. O número antes do hífen indica o número de funções Gaussianas usadas para representar cada função de base contraída para a camada de eletrões mais interna do átomo. Apenas é utilizada uma função contraída para representar cada AO do cerne dos átomos uma vez que os eletrões mais internos são pouco flexíveis e praticamente não são afetados com alterações no ambiente químico. Os números depois do hífen indicam o número de funções Gaussianas contraídas em cada função de base de valência do átomo e, a quantidade de números indica o desdobramento, isto é, dois números correspondem a uma função de base de valência duplo- $\zeta$  (DZ), na qual existe o dobro do número mínimo de funções de base necessárias para descrever as AO de valência do átomo e, três números correspondem a triplo- $\zeta$  (TZ), etc. Existem outras funções que se podem adicionar às bases de funções para aumentar a flexibilidade e a abrangência do conjunto de bases de funções, sendo estas as funções difusas e as funções de polarização. As funções difusas são geralmente utilizadas em aniões e sistemas muito eletronegativos, em que podem existir eletrões muito distantes dos núcleos. As funções difusas são úteis na resolução desta dificuldade uma vez que são funções de expoente reduzido, que aumentam a zona do espaço de probabilidade de encontrar o eletrão. As funções difusas são designadas nas funções de Pople com um sinal “+”, em que o primeiro indica o acréscimo de funções difusas nos átomos pesados e o segundo adição de funções difusas também nos átomos de hidrogénio.<sup>15</sup> As funções de polarização são úteis na descrição da polarização da carga dos sistemas moleculares. A adição destas funções aumenta a flexibilidade das funções de base uma vez que têm menos simetria e maior momento angular, características que permitem distorcer as orbitais, polarizando-as para uma melhor descrição das ligações.<sup>16</sup>

#### 2.5.4. Superfícies de Hirshfeld

As superfícies de Hirshfeld permitem melhorar a compreensão sobre interações intermoleculares e o empacotamento das moléculas nos cristais, como se comportam os átomos de diferentes tamanhos, caracterizar distâncias de contacto intermolecular e vazios intermoleculares.<sup>17</sup> A superfície é construída calculando uma função que divide a densidade eletrónica da molécula de interesse (pro-molécula) pela densidade eletrónica do cristal (pro-cristal) em cada ponto do espaço, e é definida como a isosuperfície em que esta função tem o valor 0,5 (unidades arbitrárias). Isto é, o interior da Superfície de Hirshfeld é a região

em torno da molécula em que a contribuição da pro-molécula para a densidade eletrónica do pro-cristal excede a contribuição de todas as outras moléculas do cristal.<sup>18</sup>

O mapeamento a cores da superfície é realizado usualmente a partir do parâmetro  $d_{norm}$ , função das distâncias  $d_e$  e  $d_i$ , que correspondem às distâncias de um dado ponto na superfície ao átomo mais próximo externo e interno, respetivamente, normalizadas pelos raios de van der Waals dos respetivos átomos. Na representação usual, são usadas três cores para realizar o mapeamento de  $d_{norm}$  sobre a superfície de Hirshfeld: azul, branco e vermelho, em que o azul corresponde a zonas em que não há átomos próximos da superfície (distância entre o átomo e a superfície superior ao raio de van der Waals do átomo), o branco a zonas de proximidade média e o vermelho a zonas de elevada proximidade dos átomos à superfície (em que a distância entre o átomo e a superfície é inferior ao raio de van der Waals do átomo).<sup>19</sup> A curvatura fornece informações adicionais sobre o empacotamento no cristal.<sup>20</sup> Uma superfície plana, de baixa curvatura, pode ser indicativa de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  no cristal, ao contrário das zonas azuis escuras de elevada curvatura, em que é pouco provável empilhamento  $\pi$ - $\pi$ .<sup>21</sup>

A impressão digital a 2D permite a simplificação da informação da superfície de Hirshfeld num gráfico de  $d_e$  em função de  $d_i$ , em que cada ponto do gráfico apresenta um conjunto de coordenadas ( $d_e$ ;  $d_i$ ) com uma cor indicativa do número de pontos da superfície de Hirshfeld que se encontram nestas coordenadas. As cores azul/verde correspondem a poucos pontos, o amarelo/laranja a um número intermédio de pontos e o vermelho a muitos pontos.<sup>22</sup>

## 2.6. Materiais, condições experimentais e detalhes computacionais

### 2.6.1. Reagentes e preparação de amostras

O índigo (2-(3-hidroxi-1*H*-indol-2-il)indol-3-ona) e o tioíndigo (2E(-2-(3-oxo-1-benzotiofen-2-ilideno)-1-benzotiofen-3-ona) foram adquiridos à Aldrich, o ciba blue 2b (5,7-dibromo-2-(5,7-dibromo-3-hidroxi-1*H*-indol-2-il)indol-3-ona) foi adquirido à TCI, e o índigo-carmim (2-(3-hidroxi-5-sulfonato-1*H*-indol-2-il)-3-oxoindole-5-sulfonato dissódico) foi adquirido à Merk. O nitrato de cobre(II) pentahemihidratado foi adquirido à Sigma-Aldrich, o cloreto de cobre(II) dihidratado foi adquirido à Merk, o nitrato de níquel(II) hexahidratado foi adquirido à Riedel-de Haën e o nitrato de zinco(II) hexahidratado foi adquirido à Panreac. Todos os reagentes foram usados como recebidos.

Para as experiências de UV/Vis e FTIR-ATR, as soluções foram preparadas em H<sub>2</sub>O Milli-Q e o pH foi ajustado por adição de HClO<sub>4</sub> e NaOH. Para as experiências de RMN, as soluções foram preparadas em D<sub>2</sub>O e o pH foi ajustado por adição de DCl e NaOD. Os valores de pH indicados são as leituras diretas do medidor de pH, à temperatura ambiente (298 K), após padronização com padrões aquosos (H<sub>2</sub>O). Para as experiências de FTIR-ATR, o solvente das amostras foi evaporado à temperatura ambiente e o pó resultante em cada caso foi usado para obtenção de espectros.

### **2.6.2. Espectroscopia de infravermelho com refletância total atenuada**

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos recorrendo ao Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier da Thermoscientific – Nicolet iS5 iD7 ATR (resolução 1 cm<sup>-1</sup>), com o auxílio do programa OMNIC para a visualização dos espectros. Os modos vibracionais foram atribuídos com ajuda da visualização com o módulo de animação do programa GaussView.

### **2.6.3. Espectroscopia de infravermelho com isolamento em matriz**

As matrizes criogénicas foram preparadas por deposição simultânea do composto em estudo e do gás inerte (Ar ou outro), através de uma linha de vazio ligada ao criostato, na janela porta-amostras criogénica de CsI. Numa matriz de boa qualidade o hóspede (molécula em estudo) e hospedeiro (gás inerte) encontram-se numa razão de 1:500 até 1:2000 e com deposição de aproximadamente 30 mbar do gás inerte. O fluxo de gás inerte depositado foi controlado por uma válvula de precisão micrométrica, a partir de uma linha de volume definido, com monitorização por abaixamento de pressão medida na linha com medidor de pressão. O composto a estudar foi depositado por sublimação, através do aquecimento num forno conectado ao criostato. Este forno é constituído por um copo pequeno rodeado por uma resistência elétrica. O aquecimento do forno, por ajuste da intensidade de corrente elétrica, sublima o composto que se depositará na matriz, sendo a corrente controlada por um DC Power Supply (Vitecom 75HY-5003). Nestas experiências, a janela do criostato foi arrefecida a uma temperatura entre 10-20 K, que foi medida diretamente na janela por um sensor de diodo de silício e regulada com um controlador digital de temperatura. O arrefecimento foi realizado com um compressor de hélio em ciclo fechado (APD Cryogenics) com expansor (DE-202<sup>a</sup>). No decorrer das experiências o criostato foi mantido sob vácuo com um sistema de bombas de vazio (bomba de turbo molecular Alcatel PTR5001 e primária seca).

Os espectros de infravermelho, das matrizes criogénicas foram obtidos com os sistemas criogénicos 1 e 2 do LMCB. De forma a minimizar as interferências de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> ambiente nos espectros, o sistema foi continuamente purgado por um fluxo de ar seco e ao qual foi retirado CO<sub>2</sub> por filtração. Os espectros foram obtidos na região 4000-400 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 0,5 cm<sup>-1</sup>.

Os criostatos têm acoplados um espectrómetro FTIR Nicolet 6700, equipado com um detetor de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) e um divisor de feixe Ge/KBr.

Também foram realizadas experiências de irradiação das matrizes, recorrendo a radiação UV de banda larga ( $\lambda \geq 235$  nm), emitida por uma lâmpada de arco Hg(Xe) 300 W (Oriel, Newport, Spectra-Physics 66142). Entre a janela de quartzo e a lâmpada de xénon posicionou-se um filtro de água, que absorve radiação no infravermelho evitando o aquecimento e degradação da matriz. Para irradiação no criostato 1, foi necessário elevar o criostato e rodá-lo cerca de 90° para fora do espectrómetro de infravermelho. Nestas condições é possível alinhar a janela de quartzo exterior e a janela interior da matriz com o feixe de luz. O criostato 2 exige um movimento horizontal do criostato para fora do espectrómetro de infravermelho, de modo a alinhar o feixe de luz com a janela exterior de KBr. Após irradiação o criostato volta a ser alinhado na posição inicial, permitindo a obtenção de espectros de infravermelho e o estudo das alterações relativamente ao espectro de infravermelho anteriormente adquirido.

#### **2.6.4. Espectroscopia de Raman**

Os espectros de Raman na região 4000-400 cm<sup>-1</sup> foram obtidos num sistema micro-Raman HR Evolution com excitação de lasers de díodo no estado sólido (532 nm e 785 nm), objetiva 100x LWD (“Long Working Distance”), abertura de 600 µm, tempo de aquisição de 10 segundos e entre 70-80 acumulações.

#### **2.6.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C foram obtidos num espectrómetro Bruker Advance 500 NMR. O espectro de <sup>13</sup>C foi obtido usando a técnica de desacoplamento de prótons (Waltz-16). O sinal dos prótons metílicos do álcool terc-butílico foi usado como referência para <sup>1</sup>H (d 1,3) e <sup>13</sup>C (d 31,2), relativamente ao TMS.

## 2.6.6. Espectroscopia de absorção no ultravioleta/visível

Os espectros de absorção no UV/Vis foram obtidos recorrendo ao espectrômetro de absorção Shimadzu UV-2100.

## 2.6.7. Detalhes computacionais

As geometrias dos confórmeros e tautómeros do índigo e dos seus derivados foram otimizadas por DFT, utilizando o funcional B3LYP<sup>12</sup> e o conjunto de bases 6-311++G(d,p).<sup>23</sup> A análise das frequências vibracionais permitiu verificar a natureza dos estados estacionários, isto é, a ausência de frequências negativas permitiu confirmar que se tratam de mínimos na superfície de energia potencial. Os perfis de energia potencial foram obtidos por varredura dos ângulos diedros conformacionalmente relevantes e com otimização dos parâmetros estruturais restantes. As frequências vibracionais calculadas foram escaladas com o fator 0,978 (fator de escala padrão utilizado para o método de cálculo e base de funções considerados, que permite corrigir limitações da base de funções utilizada, e também o tratamento incompleto da correlação eletrônica e a anarmonicidade vibracional).<sup>24-26</sup> Foram igualmente otimizadas as estruturas dos complexos Cu(II)/IC e Ni(II)/IC. Nas otimizações das estruturas dos complexos foi usado o funcional B3LYP, o pseudopotencial LanL2DZ<sup>27,28</sup> e a base de valência associada para o Cu e o Ni e a base de funções 6-311++G(d,p) para os restantes átomos. A extensão dependente do tempo da DFT, o método TD-DFT (do inglês, *time dependent DFT*), foi utilizada para calcular os espectros de absorção no UV/Vis do índigo e dos seus derivados, utilizando o funcional CAM-B3LYP.<sup>29</sup> Este funcional permite obter valores bastante próximos dos experimentais para energias verticais de excitação (isto é, das energias das transições eletrônicas considerando que ocorrem sem alteração das coordenadas dos núcleos) para uma grande variedade de moléculas orgânicas.<sup>30</sup> Nos cálculos de TD-DFT foi utilizado o conjunto de bases 6-311++G(d,p). Os espectros de Raman foram simulados com funções Lorentzianas, e o software Chemcraft<sup>31</sup> foi usado para transformar as atividades Raman nas intensidades teóricas das bandas obtidas com os lasers usados e à temperatura a que foram realizadas as experiências.

Os cálculos de DFT foram realizados com o programa de química quântica Gaussian 16<sup>32</sup> e o programa GaussView 6.0 foi utilizado para visualização das estruturas e orbitais moleculares.

As superfícies de Hirshfeld, as correspondentes impressões digitais dos cristais foram obtidas com o programa CrystalExplorer a partir dos arquivos Crystallographic Information File (CIF) depositados no Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).<sup>33</sup>

## 2.7. Bibliografia

- [1] C. N. Banwell, *Fundamentals of molecular spectroscopy*, 2ª Edição, McGraw-Hill, **1972**.
- [2] E. D. Becker, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 25, 224.
- [3] I. R. Dunkin, *Chem. Soc. Ver.*, **1980**, 9, 1.
- [4] R. Fausto, E. M. S. Maçôas, A. Kulbida, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 480, 83.
- [5] C. Raman e N. Krishnan, *Nature*, **1928**, 121, 501.
- [6] V. M. S. Gil, C. F. G. C. Geraldês, *Ressonância Magnética Nuclear*, Fundação Calouste Gulbenkian, **1987**.
- [7] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2ª Edição, John Wiley & Sons Ltd, **2006**.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1964**, 136.
- [9] J. L. Durant, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, 595.
- [10] T. M. Mc Cormick, C. R. Bridges, E. I. Carrera, P. M. DiCarmino, G. L. Gobson, J. Hollinger, L. M. Kozycz, D. S: Seferos, *Macromolecules*, **2013**, 46, 3879.
- [11] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 10439.
- [12] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- [13] C. Lee, W. Wang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Matter. Phys.*, **1988**, 37, 785.
- [14] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2ª Edição, John Wiley & Sons, Ltd, **1961**.
- [15] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel e P. v R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*, **1983**, 4, 3, 294.
- [16] M. J. Frish, J. A. People, J. S: Binkley, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 7, 3265.
- [17] M. J. Turner, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackmann, *Cryst. Eng. Comm.*, **2011**, 13, 1804.
- [18] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka e M. A. Spackmann, *Chem. Comm.*, **2007**, 3814.
- [19] M. A. Spackmann, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.*, **2008**, 10, 377.
- [20] J. J. Koendrink e A. J. van Doorn, *Image and Vis. Comput.*, **1992**, 10, 557.
- [21] S. L. Tan, M. M. Jotani e E. R. T. Tiekink, *Acta Cris. E*, **2019**, 75, 308.
- [22] M. A. Spackman e J. J. McKinnon, *Cryst. Growth Des.*, **2002**, 4, 378.
- [23] A. D. McLean e G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 5639.
- [24] G. O. Ildiz, J. Konarska e R. Fausto, *J. Chem. Phys.*, **2019**, 151, 104303.

- [25] L. Cluyts, A. Sharma, N. Kuş, K. Schoone e R. Fausto, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2017**, 171, 207.
- [26] N. Kuş, A. Sharma, e R. Fausto, *Tetrahedron*, **2016**, 72, 5914.
- [27] P. J. Hay e W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.
- [28] P. J. Hay e W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 299.
- [29] T. Yanai, D. P. Tew e N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 393, 51.
- [30] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini e C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, 4, 123.
- [31] Chemcraft – Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations, versão 1.8, buil 654, 338.
- [32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone,, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, et al, Gaussian 16, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2016**.
- [33] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnom, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka e M. A. Spackman, *J. Appl. Cryst.*, **2021**, 54, 3, 1006.



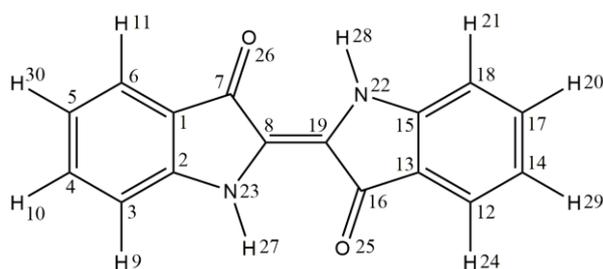
# Capítulo 3

## Resultados e Discussão

### 3.1. Estrutura e energética das moléculas isoladas e barreiras para a rotação interna

#### Índigo

O índigo (Figura 3.1) é constituído por dois fragmentos 3-indolinona unidos por uma ligação C=C formada pelos carbonos da posição 3 dos anéis heterocíclicos. Duas configurações possíveis para a estrutura do índigo são as formas *trans* e *cis* em torno da ligação C=C central. Além destes dois isómeros, o índigo pode ainda apresentar tautomerismo envolvendo transferência de átomos de hidrogénio entre os grupos amina e carbonilo.



**Figura 3.1.** Esquema de numeração dos átomos da molécula de índigo utilizado na discussão dos resultados.

Com o objetivo de caracterizar estruturalmente a molécula de índigo, foram otimizadas por DFT, ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), as estruturas dos seus isómeros e tautómeros. A Figura 3.2 apresenta as estruturas otimizadas, e a Tabela 3.1 apresenta as suas energias de Gibbs relativas e as respetivas populações de equilíbrio na fase gasosa a 298,15 K. As populações de equilíbrio foram estimadas a partir da equação de Boltzman e das energias de Gibbs relativas calculadas.

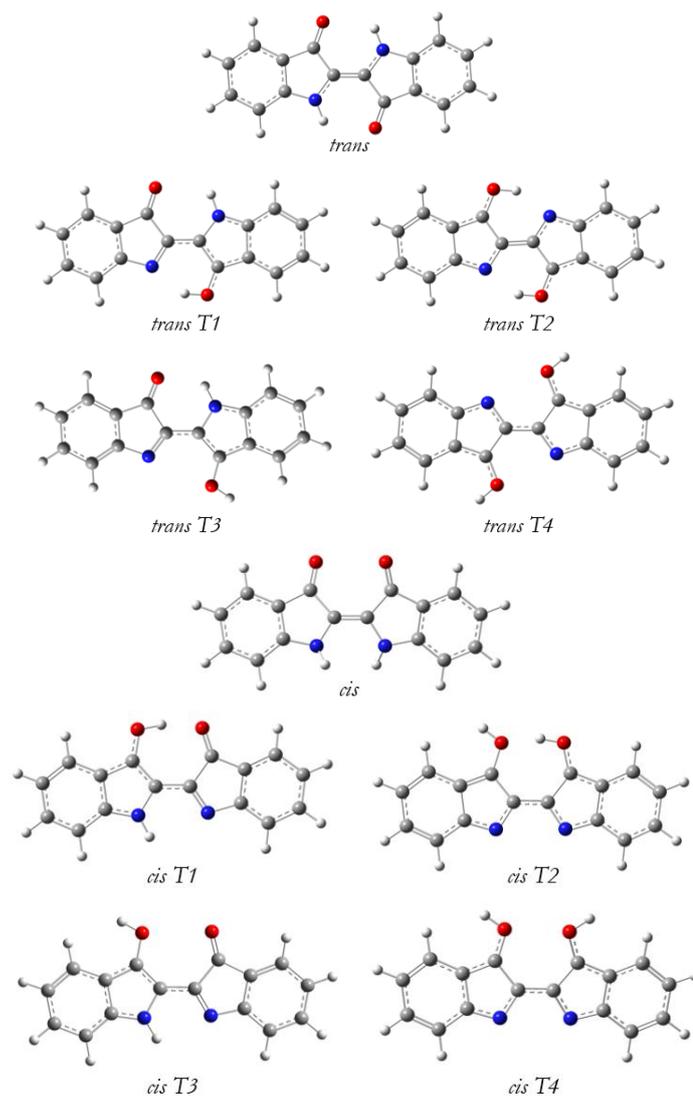


Figura 3.2. Estruturas otimizadas dos isômeros e tautômeros do índigo calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabela 3.1. Energias de Gibbs relativas (kJ mol<sup>-1</sup>) a 298,15 K ( $\Delta G_{298K}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{298K}$ ), calculadas para os isômeros do índigo (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Estrutura	Simetria	$\Delta G_{298K}$	$P_{298K}$
<i>trans</i>	$C_{2h}$	0,0	100,0
<i>trans T1</i>	$C_1$	40,7	0,0
<i>trans T2</i>	$C_{2h}$	151,0	0,0
<i>trans T3</i>	$C_s$	174,5	0,0
<i>trans T4</i>	$C_{2h}$	361,9	0,0
<i>cis</i>	$C_2$	66,3	0,0
<i>cis T1</i>	$C_s$	137,1	0,0
<i>cis T2</i>	$C_1$	345,7	0,0
<i>cis T3</i>	$C_s$	178,3	0,0
<i>cis T4</i>	$C_2$	384,3	0,0

Com uma população de ca. 100% a 298,15 K, pode-se concluir que a forma *trans* (grupo pontual de simetria  $C_{2h}$ ) é dominante. Esta forma mais estável (*trans*) apresenta ligações de hidrogénio intramoleculares entre cada um dos grupos N-H e o grupo C=O adjacente (ligações C=O $\cdots$ H-N), estabilizando a molécula nesta geometria. A forma *cis* (grupo pontual de simetria  $C_2$ ) não tem ligações de hidrogénio intramoleculares a estabilizar a sua estrutura, havendo, além disso interações repulsivas entre os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo e entre os hidrogénios dos grupos amina, justificando uma energia 66,3 kJ/mol superior à da forma *trans*. Os restantes tautómeros apresentam também energias relativas consideravelmente superiores à da forma *trans*. Estes resultados estão de acordo com o estudo do índigo por raios-X realizado por Kettner *et al.*<sup>1</sup>

Os parâmetros estruturais mais relevantes, otimizados ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) encontram-se reportados na Tabela 3.2 para os 4 isómeros mais estáveis do índigo, em comparação com os parâmetros de raios-X para o índigo  $\beta$  (forma *trans*) descritos na literatura.<sup>2</sup>

**Tabela 3.2.** Parâmetros estruturais relevantes (comprimentos de ligação, Å, e ângulos de ligação, graus) dos isómeros e tautómeros mais estáveis do índigo, calculados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), em comparação com parâmetros estruturais de raios-X do índigo  $\beta$ .<sup>2</sup>

	Raios-X <i>trans</i>	Calculado (B3LYP/6-311++G(d,p))			
		<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans T1</i>	<i>cis T1</i>
<b>Comprimentos de ligação (Å)</b>					
O26-H28	(2,340)	(2,281)		(2,415)	(1,680)
H27-N23	1,009	1,011	1,011	1,009	1,008
C8-C19	1,359	1,359	1,359	1,405	1,414
C7-C8	1,495	1,493	1,514	1,403	1,535
C7-O26	1,241	1,228	1,211	1,333	1,225
C1-C2	1,407	1,412	1,399	1,428	1,411
<b>Ângulos (graus)</b>					
N23-H27-O25	(115,94)	(119,6)		(117,7)	
H27-N23-C8	125,22	122,1	119,5	123,4	122,2
C8-C7-O26	124,45	124,9	128,2	124,9	127,1
N23-C8-C19	126,13	126,0	121,5	127,0	123,6
C7-C8-C19	125,84	125,7	130,9	124,6	124,8
<b>Ângulos diedros (graus)</b>					
C7-C8-C19-C16	178,41	180,0	12,7	180,0	0,0
C19-C8-N23-H27	1,74	0,0	33,7	0,0	0,0
C8-C7-O26-H28	(-0,37)	(0,0)		(0,0)	(0,0)
C8-C7-O26-O25			(-13,1)		(0,0)

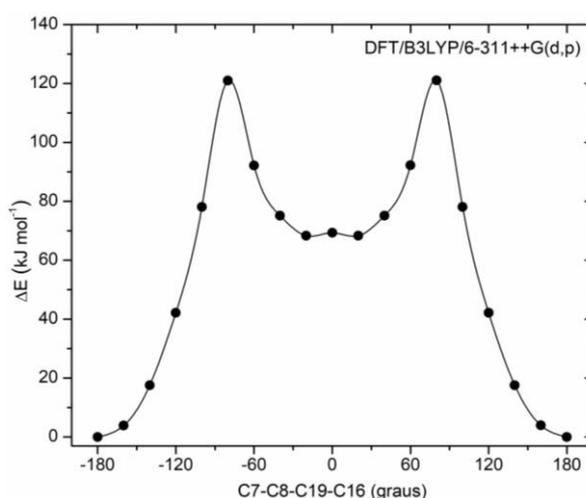
Analisando os comprimentos de ligação das estruturas *trans* calculada e determinada por raios-X,<sup>1</sup> apresentados na Tabela 3.2, verifica-se que, entre as ligações C-C apresentadas, o valor mais elevado de comprimento de ligação corresponde à ligação C7-C8, tanto na estrutura *trans* otimizada (1,493 Å) como

obtido por raios-X (1,495 Å). Este maior comprimento de ligação pode ser atribuído ao envolvimento desta ligação no *pseudo*-anel de 6 átomos construído com a ligação de hidrogénio intramolecular (C7=O26···H28-N22). Com o estabelecimento desta ligação há cedência de carga eletrónica dos átomos de oxigénio, que, por sua vez, também retiram carga eletrónica aos átomos de carbono aos quais estão ligados, enfraquecendo a ligação destes últimos e aumentando o comprimento de ligação.

Os valores dos ângulos diedros de  $\sim 180^\circ$  e  $\sim 0^\circ$  permitem verificar que a estrutura *trans* otimizada é planar, resultado compatível com os descritos na literatura e com os dados de raios-X, que revelam apenas um pequeno desvio da planaridade das moléculas em fase cristalina (resultantes das interações intermoleculares). Já o isómero *cis* apresenta um certo desvio à planaridade característica da molécula de índigo, por exemplo, o ângulo diedro C19-C8-N23-H27 tem o valor de  $33,7^\circ$ .

É possível verificar que os parâmetros estruturais calculados para o isómero *trans*, previsto por DFT como sendo o mais estável para a molécula isolada, apresentam uma boa concordância com os valores experimentais obtidos para a fase cristalina por difração de raios-X. Esta forma será a única considerada nos cálculos futuros da molécula de índigo apresentados nesta dissertação, nomeadamente na previsão de espetros de IV, Raman, RMN e UV/Vis.

As barreiras de energia que separam os isómeros *trans* e *cis* são relevantes para a compreensão da inativação da isomerização *cis-trans* do índigo descrita na literatura. Foi estimada a altura da barreira de energia, 120 kJ/mol (*trans*  $\rightarrow$  *cis*), através do perfil de energia potencial calculado ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ao longo do caminho de menor energia para a coordenada relevante, ângulo diedro C7-C8-C19-C16, que envolve a rotação dos anéis em torno da ligação dupla central (Figura 3.3).



**Figura 3.3.** Perfil da energia potencial da molécula de índigo calculado (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) para a rotação definida pelo ângulo diedro C7-C8-C19-C16.

## Tioíndigo

O tioíndigo (Figura 3.4), derivado do índigo por substituição dos grupos N-H por átomos S, à semelhança do índigo apresenta duas possíveis configurações, as formas *trans* e *cis*. Nesta espécie há eliminação das pontes de hidrogénio intramoleculares que existiam no índigo e ausência de tautomerismo.

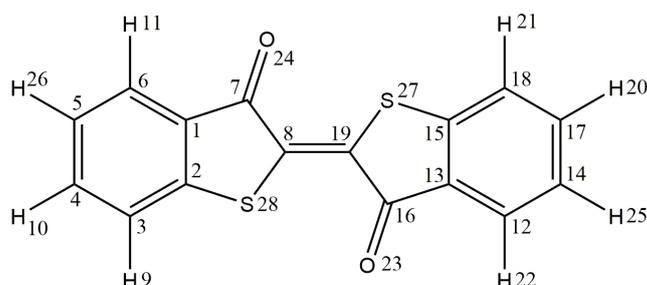


Figura 3.4. Esquema de numeração dos átomos da molécula de tioíndigo utilizado na discussão dos resultados.

Com o objetivo de caracterizar estruturalmente a molécula de tioíndigo, foram otimizadas por DFT ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), as duas estruturas dos isómeros possíveis. A Figura 3.5 apresenta as estruturas otimizadas, e a Tabela 3.3 apresenta as suas energias de Gibbs relativas e as respetivas populações de equilíbrio na fase gasosa a 298,15 K. As populações de equilíbrio foram estimadas a partir da equação de Boltzman e das energias de Gibbs relativas calculadas.

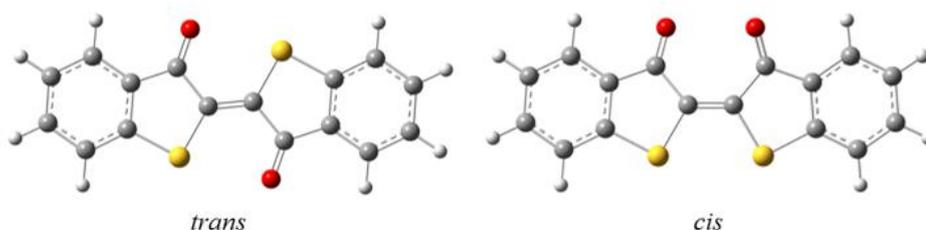


Figura 3.5. Estruturas otimizadas dos isómeros do tioíndigo calculados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabela 3.3. Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) a 298,15 K ( $\Delta G_{298\text{K}}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{298\text{K}}$ ), calculadas para os isómeros do tioíndigo (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Estrutura	Simetria	$\Delta G_{298\text{K}}$	$P(\%)_{298}$
<i>trans</i>	$C_{2h}$	0,0	100,0
<i>cis</i>	$C_2$	42,9	0,0

A forma *trans* (grupo pontual de simetria  $C_{2h}$ ) é dominante, com população de ca. 100% a 298,15 K. Nesta forma há estabelecimento de interações eletrostáticas entre os átomos S e os O vizinhos, estabilizando a molécula numa estrutura rígida planar. A forma *cis* (grupo pontual de simetria  $C_2$ ) apresenta interações repulsivas entre os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo e entre os átomos de enxofre, apresentando uma energia 42,9 kJ/mol superior à da forma *trans*. H. von Eller reportou a estrutura cristalina do tioíndigo na forma *trans*, obtida por estudos de difração de raios-X, em que a atração entre as cargas opostas dos átomos S e O estabilizam a molécula e impedem a isomerização *cis-trans*, conclusões concordantes com os resultados teóricos apresentados nesta dissertação.<sup>3,4</sup>

Os parâmetros estruturais mais relevantes para os isómeros do tioíndigo, otimizados ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), são apresentados na Tabela 3.4, em comparação com os parâmetros de raios-X para o tioíndigo (forma *trans*) descritos na literatura.<sup>5</sup>

**Tabela 3.4. Parâmetros estruturais relevantes (comprimentos de ligação, Å, e ângulos de ligação, graus) calculados para os isómeros do tioíndigo ao nível B3LYP-6-311++G(d,p), em comparação com parâmetros estruturais de raios-X do tioíndigo.<sup>5</sup>**

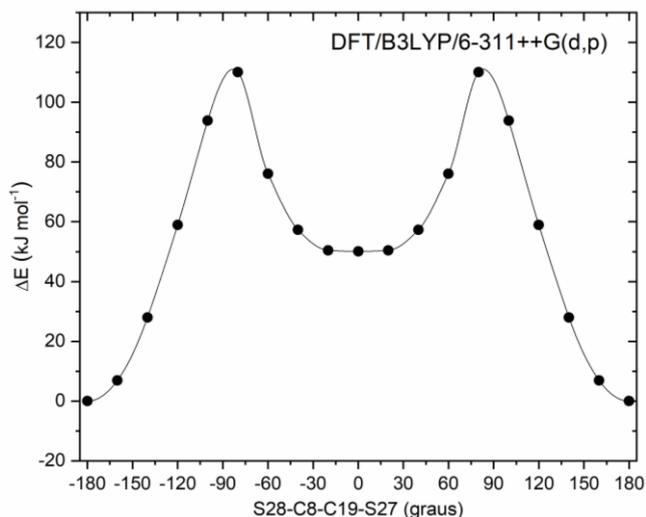
	Raios-X	Calculado (B3LYP/6-311++G(d,p))	
	<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
<b>Comprimentos de ligação (Å)</b>			
O24-S27	(2,835)	(2,826)	
S28-C8	1,752	1,764	1,777
C8-C19	1,365	1,356	1,361
C7-C8	1,518	1,499	1,521
C7-O24	1,135	1,220	1,209
C1-C2	1,389	1,399	1,393
<b>Ângulos (graus)</b>			
C8-C19-S27	123,2	124,9	120,1
C8-C19-C16	122,9	122,9	129,3
C19-C16-S23	124,0	122,7	126,1
<b>Ângulos diedros (graus)</b>			
C7-C8-C19-C16	180,0	180,0	9,4
C7-C8-C19-C27	0,6	0,0	-173,0
C19-C16-O23-S28	(1,76)	(0,0)	
C19-C16-O23-O24			(-16,9)

Analisando os comprimentos de ligação das estruturas *trans* calculada e determinada por raios-X,<sup>5</sup> apresentados na Tabela 3.4, verifica-se que, assim como no índigo, o valor mais elevado de comprimento de

ligação C-C corresponde à ligação C7-C8, tanto na estrutura *trans* otimizada (1,499 Å) como na estrutura obtida por raios-X (1,518 Å). A justificação apresentada é idêntica à apresentada acima para o caso do índigo e relaciona-se em última análise com a deslocação de carga eletrónica associada à formação do *pseudo*-anel de 5 átomos construído com a interação (C7=O24···S27).

A estrutura *trans* rígida e planar observada por raios-X é compatível com a estrutura otimizada tioíndigo *trans* (ângulos diedros  $\sim 180^\circ$  e  $\sim 0^\circ$ ). O isómero *cis* apresenta um desvio à planaridade resultante das interações repulsivas entre os pares de átomos de O e S, sendo o ângulo diedro C19-C16-O23-O24 igual a  $-16,9^\circ$ .

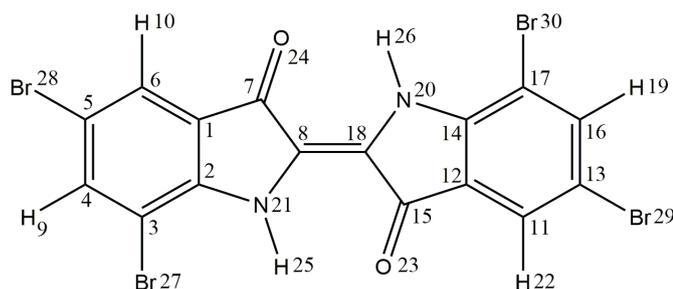
É de notar a boa concordância entre os valores dos parâmetros estruturais calculados por DFT para a molécula isolada (*trans*) e obtidos experimentalmente para a fase cristalina. Este isómero é o mais estável e o encontrado experimentalmente. Contudo, foi possível observar experimentalmente a fotoisomerização *trans-cis*.<sup>6</sup> A Figura 3.6 apresenta o perfil de energia potencial (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) ao longo do caminho de menor energia para a coordenada relevante para a isomerização, ângulo diedro S28-C8-C19-S27, que envolve a rotação dos anéis em torno da ligação dupla, a partir do qual foi estimado o valor de 118 kJ/mol para a altura da barreira da conversão *trans*  $\rightarrow$  *cis* no estado eletrónico fundamental. Tendo em consideração que a fotoisomerização do tioíndigo foi observada experimentalmente,<sup>6</sup> pode concluir-se que a barreira de estado excitado para este processo deve ser consideravelmente inferior à obtida neste estudo para a isomerização no estado fundamental.



**Figura 3.6.** Perfil da energia potencial da molécula de tioíndigo calculado (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) para a rotação definida pelo ângulo diedro S28-C8-C19-S27.

### Ciba blue 2b

O ciba blue 2b ou 5,5',7,7'-tetrabromoindigo (Figura 3.7) é um derivado do índigo obtido por substituição dos 4 átomos de hidrogênio nas posições 5, 5', 7 e 7' dos anéis benzênicos. Tal como o índigo, também este derivado pode apresentar duas configurações isoméricas base, as formas *trans* e *cis*, e os respectivos tautômeros resultantes da transferência de átomos de hidrogênio entre os grupos amina e carbonilo.

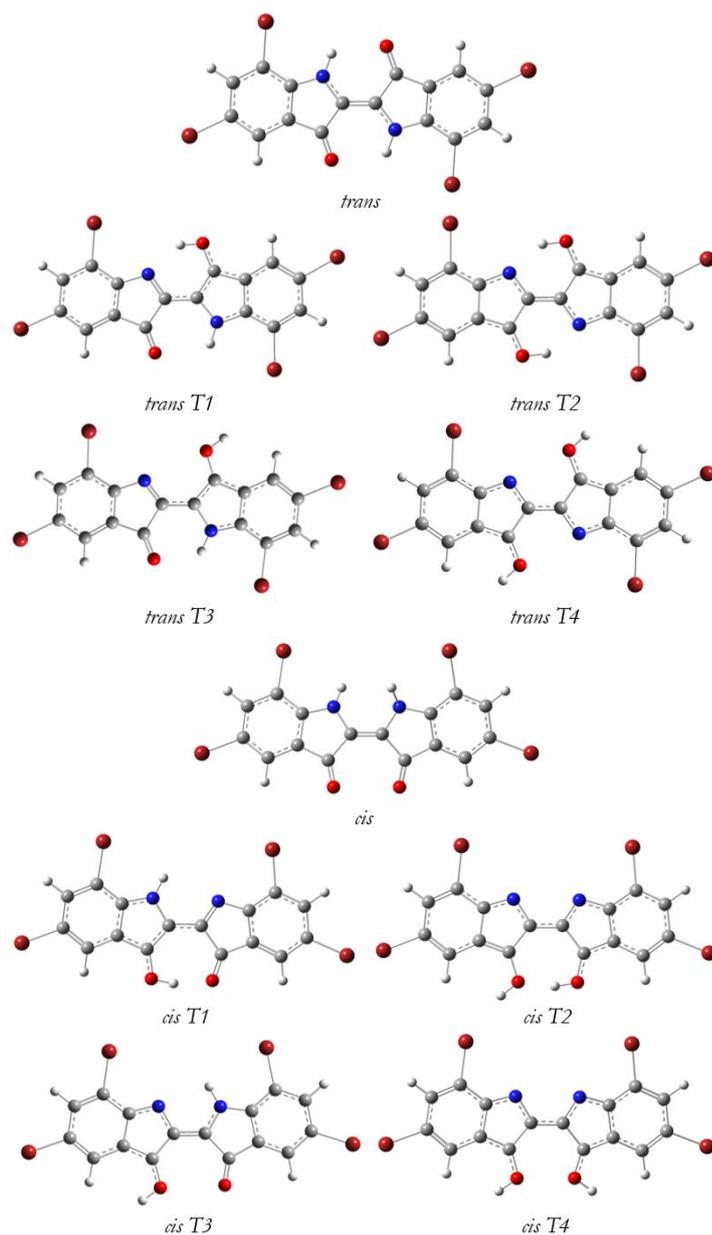


**Figura 3.7.** Esquema de numeração dos átomos da molécula de ciba blue 2b utilizado na discussão dos resultados.

Com o objetivo de caracterizar estruturalmente a molécula de ciba blue 2b, foram otimizadas por DFT, ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), as duas estruturas dos seus isômeros *cis* e *trans*. A Figura 3.8 apresenta as estruturas otimizadas, e a Tabela 3.5 apresenta as suas energias de Gibbs relativas e as respectivas populações de equilíbrio na fase gasosa a 298,15 K. As populações de equilíbrio foram estimadas a partir da equação de Boltzman e das energias de Gibbs relativas calculadas.

**Tabela 3.5.** Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) a 298,15 K ( $\Delta G_{298\text{K}}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{298\text{K}}$ ), calculadas para os isômeros do ciba blue 2b (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Estrutura	Simetria	$\Delta G_{298\text{K}}$	P(%) <sub>298K</sub>
<i>trans</i>	$C_{2h}$	0,0	100,0
<i>trans T1</i>	$C_s$	39,9	0,0
<i>trans T2</i>	$C_{2h}$	155,4	0,0
<i>trans T3</i>	$C_s$	76,9	0,0
<i>trans T4</i>	$C_{2h}$	267,8	0,0
<i>cis</i>	$C_2$	58,2	0,0
<i>cis T1</i>	$C_s$	40,4	0,0
<i>cis T2</i>	$C_1$	254,4	0,0
<i>cis T3</i>	$C_s$	127,4	0,0
<i>cis T4</i>	$C_2$	291,2	0,0



**Figura 3.8.** Estruturas otimizadas dos isómeros e tautómeros mais estáveis do ciba blue 2b calculados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).

A 298,15 K há uma forma dominante, o isómero **trans** (grupo pontual de simetria  $C_{2h}$ ), que apresenta uma população estimada de ca. 100% à temperatura ambiente. Esta molécula apresenta as ligações de hidrogénio intramoleculares que a estabilizam na forma **trans**, assim como verificado no índigo. A forma **cis** (grupo pontual de simetria  $C_2$ ) não tem estas ligações e, por este motivo, apresenta uma energia 58,2 kJ/mol superior à da forma **trans**. Os restantes tautómeros apresentam também energias relativas consideravelmente

superiores às da forma mais estável. De acordo com o nosso conhecimento, ainda não foi publicada nenhuma estrutura de raios-X do ciba blue 2b para comparação com os resultados teóricos agora obtidos.

Os parâmetros estruturais mais relevantes para os 4 isômeros mais estáveis do ciba blue 2b, otimizados ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) são apresentados na Tabela 3.6.

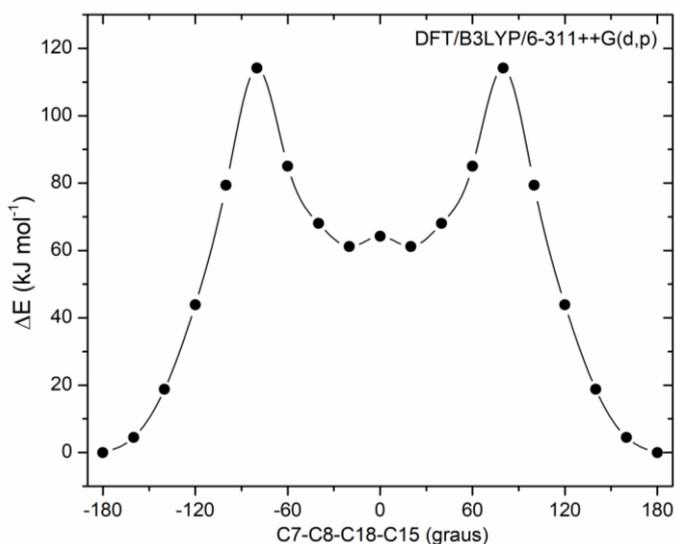
**Tabela 3.6. Parâmetros estruturais relevantes (comprimentos de ligação, Å, e ângulos de ligação, graus) calculados para os isômeros e tautômeros mais estáveis do ciba blue 2b ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).**

	Calculado (B3LYP/6-311++G(d,p))			
	<i>trans</i>	<i>trans T1</i>	<i>cis T1</i>	<i>cis</i>
<b>Comprimentos de ligação (Å)</b>				
O23-H25	(2,303)	0,986	1,698	
H25-N21	1,012	1,929	1,009	1,011
N21-C8	1,380	1,315	1,393	1,400
C8-C18	1,359	1,405	1,415	1,360
C7-C8	1,493	1,530	1,410	1,514
C7-O24	1,224	1,211	1,328	1,209
C1-C2	1,411	1,411	1,421	1,399
<b>Ângulos (graus)</b>				
H25-N21-C8	123,4	(98,2)	(123,2)	122,1
N21-C8-C18	126,1	122,5	120,4	122,1
C7-C8-C18	125,6	125,6	131,7	130,5
C8-C7-O24	125,3	126,3	129,7	128,6
<b>Ângulos diedros (graus)</b>				
C7-C8-C18-C15	180,0	180,0	0,0	12,7
C8-C7-O24-H26		0,0	0,0	
C18-C8-N21-H25	0,0	(0,0)	(0,0)	29,3
C8-C7-O24-O23			(0,0)	(-11,9)

Dos comprimentos de ligação C-C da estrutura *trans* reportados na Tabela 3.6, a ligação C7-C8 é, também para este derivado do índigo, a mais longa, refletindo o seu envolvimento na formação do *pseudo*-anel de 6 átomos construído com a ligação de hidrogénio intramolecular (C7=O24...H26-N20).

O ciba blue 2b *trans* apresenta uma estrutura planar (ângulos diedros  $\sim 180^\circ$  e  $\sim 0^\circ$ ) enquanto a estrutura otimizada do *cis* tem uma ligeira torção entre os anéis à volta da ligação dupla (ângulo diedro C7-C8-C18-C15 de  $12,7^\circ$ ).

A barreira de energia *trans* → *cis* (114 kJ/mol) foi estimada a partir do perfil de energia potencial calculado ao nível teórico DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ao longo do caminho de menor energia para a coordenada relevante, ângulo diedro C7-C8-C18-C15 (Figura 3.9). Esta barreira é semelhante às calculadas para o índigo e tioíndigo.

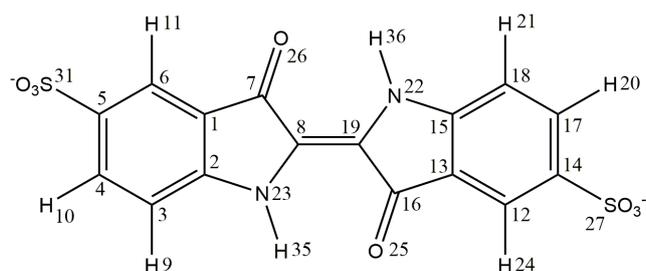


**Figura 3.9.** Perfil da energia potencial da molécula de ciba blue 2b calculado (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) para a rotação definida pelo ângulo diedro C7-C8-C18-C15.

### Índigo-carmim

O índigo-carmim (IC) obtém-se pela introdução de dois grupos sulfonato na estrutura do índigo. Esta alteração estrutural confere ao IC uma elevada solubilidade em água. Contrariamente às outras secções deste Capítulo, os estudos teóricos não foram realizados para o índigo-carmim em fase gasosa. Tendo sido esta a molécula escolhida como ligando para os estudos de complexação, por ser o derivado disponível solúvel em água, surgiu a necessidade de a caracterizar em solução aquosa, pelo que os cálculos foram realizados considerando parcialmente os efeitos do solvente (H<sub>2</sub>O) com o modelo IEFPCM.

Os grupos sulfonato introduzidos nos anéis benzénicos ionizam a um pH muito baixo e as aminas a pH muito elevado,<sup>7</sup> pelo que a forma IC<sup>2-</sup> (Figura 3.10) é a forma dominante na zona de pH abordada neste trabalho. Como os demais compostos estudados, o IC apresenta dois isómeros, *trans* e *cis*, apresentando também tautómeros destas formas, à semelhança da maioria dos restantes compostos derivados do índigo estudados nesta dissertação.

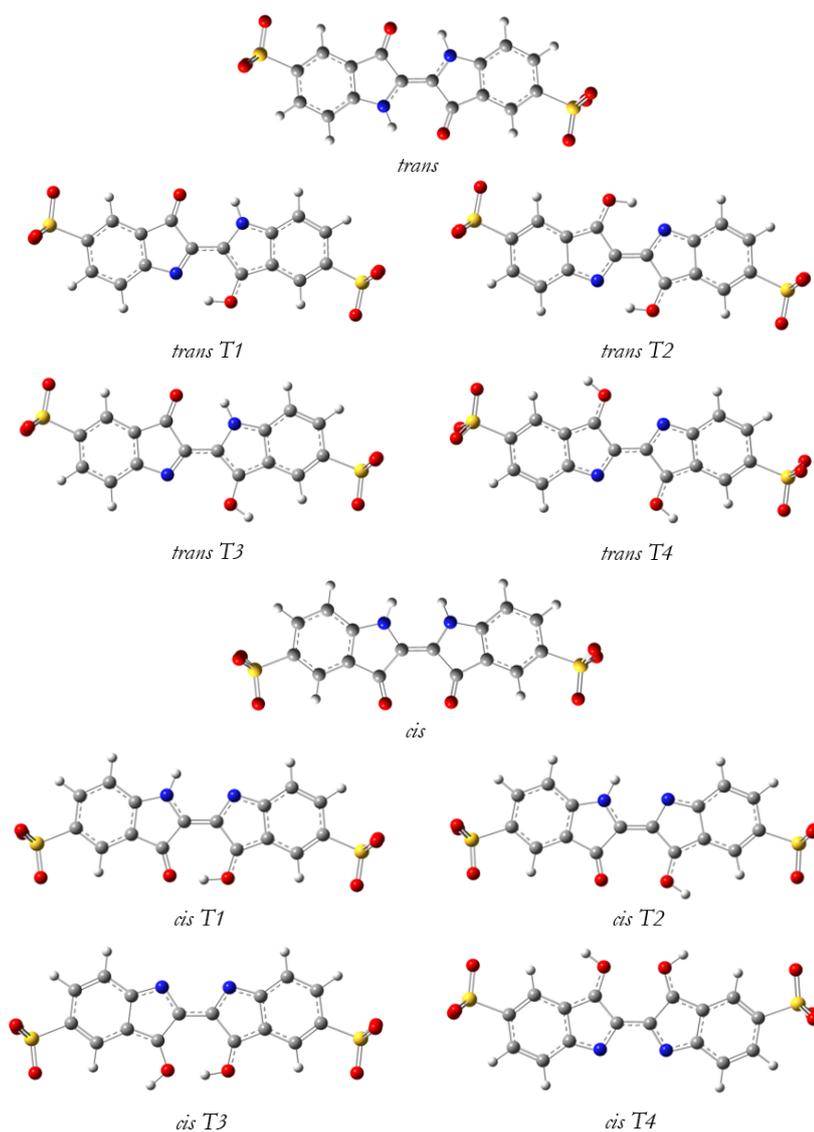


**Figura 3.10.** Esquema de numeração dos átomos da molécula de índigo-carmim utilizado na discussão dos resultados.

Com o objetivo de caracterizar a estrutura do IC, foram otimizadas por DFT, ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), as estruturas dos isômeros e tautômeros, neste caso, como se disse acima, considerando parcialmente os efeitos do solvente H<sub>2</sub>O. A Figura 3.11 apresenta as várias estruturas otimizadas e a Tabela 3.7 apresenta as suas energias de Gibbs relativas e as respectivas populações de equilíbrio. Seguindo o mesmo procedimento, as populações de equilíbrio foram estimadas a partir da equação de Boltzman e das energias de Gibbs relativas calculadas.

**Tabela 3.7.** Energias de Gibbs relativas (kJ mol<sup>-1</sup>) a 298,15 K ( $\Delta G_{298K}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{298K}$ ), calculadas para os isômeros do índigo-carmim (B3LYP/6-11++G(d,p)), considerando os efeitos do solvente H<sub>2</sub>O.

Estrutura	Simetria	$\Delta G_{298K}$	$P(\%)_{298K}$
<i>trans</i>	$C_i$	0,0	100,0
<i>trans T1</i>	$C_1$	50,8	0,0
<i>trans T2</i>	$C_i$	739,7	0,0
<i>trans T3</i>	$C_1$	74,9	0,0
<i>trans T4</i>	$C_i$	234,6	0,0
<i>cis</i>	$C_2$	37,0	0,0
<i>cis T1</i>	$C_1$	73,4	0,0
<i>cis T2</i>	$C_1$	116,7	0,0
<i>cis T3</i>	$C_1$	216,0	0,0
<i>cis T4</i>	$C_2$	241,4	0,0



**Figura 3.11.** Estruturas otimizadas dos isómeros e tautômeros mais estáveis do índigo-carmim calculados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), considerando os efeitos do solvente H<sub>2</sub>O.

Estes resultados permitem concluir que a forma dominante em solução, com uma população de 100% a 298,15 K, é a estrutura **trans**, de grupo pontual de simetria  $C_i$  (Figura 3.11). Esta forma mantém o cromóforo do índigo com as ligações de hidrogénio intramoleculares, que não existem na forma **cis** (grupo pontual de simetria  $C_2$ ) que possui uma energia 37 kJ/mol superior à forma **trans**. Analogamente às outras moléculas estudadas, os restantes tautômeros do índigo-carmim têm também energias relativas consideravelmente superiores à da forma **trans**. De acordo com a nossa pesquisa bibliográfica, ainda não foi publicada nenhuma estrutura de raios-X do índigo-carmim para comparação com os resultados teóricos agora obtidos. Nos cálculos descritos posteriormente nesta Tese para o IC livre em solução, considerar-se-á apenas este isómero, nomeadamente na previsão de espectros de RMN, IV e UV/Vis do ligando livre.

Os parâmetros estruturais mais relevantes para os 4 isômeros mais estáveis do índigo-carmim, otimizados ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) são apresentados na Tabela 3.8.

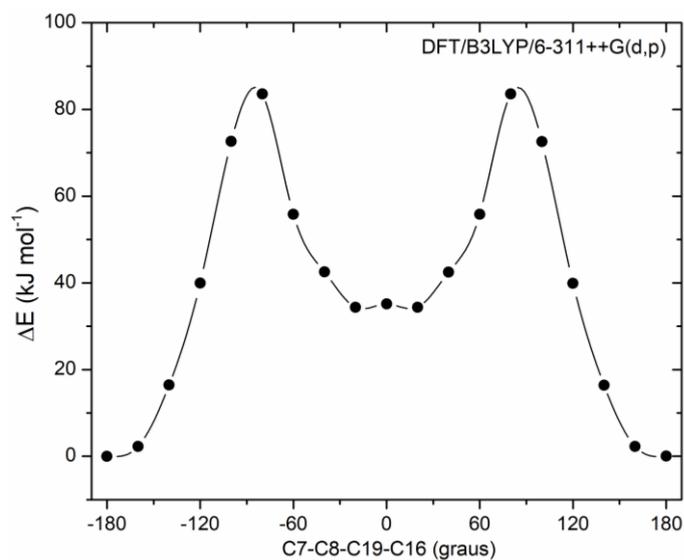
Tabela 3.8. Parâmetros estruturais relevantes (comprimentos de ligação, Å, e ângulos de ligação, graus) calculados para os isômeros e tautômeros mais estáveis do índigo-carmim ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).

	Calculado (B3LYP/6-311++G(d,p))			
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans T1</i>	<i>cis T1</i>
<b>Comprimentos de ligação (Å)</b>				
O26-H36	(2,305)		0,988	1,032
H35-N23	1,011	1,009	1,008	1,010
N23-C8	1,378	1,391	1,394	1,354
C8-C19	1,361	1,367	1,405	1,385
C7-C8	1,494	1,513	1,405	1,492
C7-O26	1,231	1,221	1,338	1,300
C1-C2	1,412	1,401	1,427	1,439
<b>Ângulos (graus)</b>				
H35-N23-C8	123,2	123,6	123,1	123,2
N23-C8-C19	126,1	122,5	126,9	123,4
C7-C8-C19	125,8	130,6	125,0	125,4
C8-C7-O26	125,0	128,2	124,0	127,9
<b>Ângulos diedros (graus)</b>				
C7-C8-C19-C16	180,0	11,4	180,0	0,2
C8-C7-O26-H36	0,0		0,0	-0,1
C19-C8-N23-H35	0,0	21,4	0,0	-0,1
C8-C7-O26-O25		(-9,5)		(-0,1)

Também para este derivado a ligação C-C mais longa é a C7-C8 no isômero *trans*, devido ao deslocamento de carga que ocorre com o estabelecimento da interação intramolecular entre os grupos amina e os grupos carbonilo vizinhos e formação do *pseudo*-anel de 6 átomos construído com a ligação (C7-O26...H36-N22). Também da mesma forma que para as restantes moléculas estudadas, o índigo-carmim *trans* apresenta uma estrutura planar (ângulos diedros  $\sim 180^\circ$  e  $\sim 0^\circ$ ) enquanto a estrutura otimizada do conformero *cis* tem uma ligeira torção entre os anéis à volta da dupla ligação (ângulo diedro C19-C8-N23-H35 de  $11,4^\circ$ ).

Foi estimada a barreira de energia para a isomerização conformacional *trans*  $\rightarrow$  *cis* a partir do perfil de energia potencial calculado ao nível teórico DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ao longo do caminho de menor

energia para a coordenada relevante, ângulo diedro C7-C8-C18-C15. Esta barreira resultou a menos alta de entre todos os compostos estudados, com o valor de 84 kJ/mol (Figura 3.12).



**Figura 3.12.** Perfil da energia potencial da molécula de índigo-carmim calculado (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)/IEFPCM(H<sub>2</sub>O)) para a rotação definida pelo ângulo diedro C7-C8-C19-C16.

## 3.2. Análise vibracional das moléculas isoladas

### Índigo

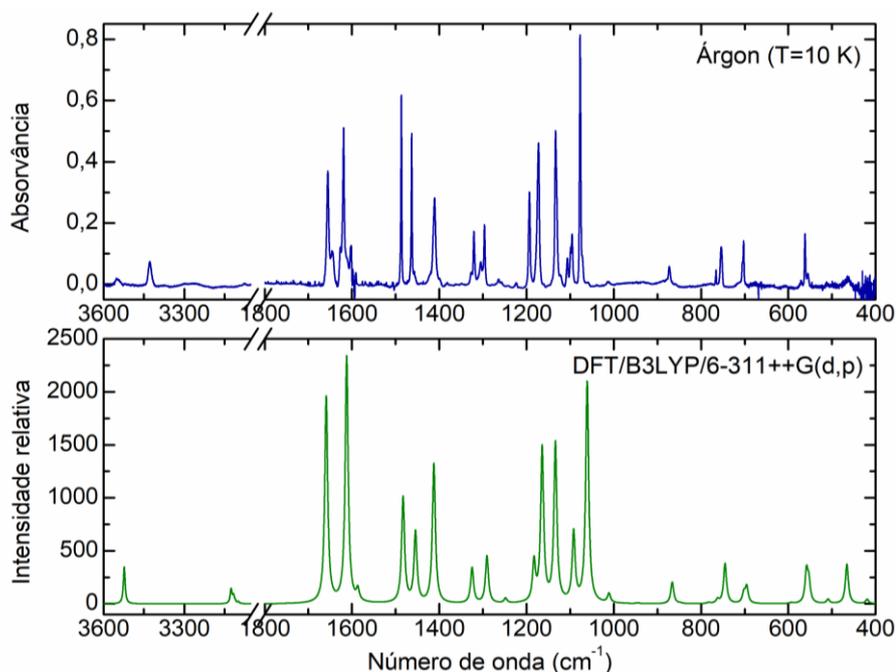
Como se referiu na introdução desta Tese, a técnica de isolamento em matriz a baixa temperatura permite obter espectros vibracionais com muito boa resolução, uma vez que a temperatura de trabalho é muito baixa e as moléculas depositadas não interagem entre si, nem significativamente com os átomos do hospedeiro. Uma vez que o ambiente é semelhante ao existente no vazio, estes espectros são adequados para uma comparação direta com os espectros teóricos simulados para a molécula isolada.<sup>8</sup> Acresce a isso que, visto que as moléculas numa matriz criogénica inerte não difundem, pelo que os espectros de infravermelho obtidos experimentalmente são espectros vibracionais puros, sem contribuições rotacionais, o que permite uma comparação direta com os espectros obtidos teoricamente.

Seguindo o procedimento descrito na Secção 2.6.2, o composto foi depositado na matriz a partir da fase gasosa por sublimação. Deste modo, tornou-se necessário estudar por cálculos de DFT a estabilidade relativa dos isómeros e tautómeros mais estáveis do índigo e as suas populações o equilíbrio a 466 K, temperatura de sublimação do índigo para deposição na matriz. Dependendo das energias das barreiras que separam os isómeros pode ocorrer o fenómeno de arrefecimento conformacional (*conformational cooling*) na transferência do vapor para a matriz. Se a energia da barreira que separa os isómeros de elevada energia dos de baixa energia (i.e., para conversão isómero menos estável → isómero mais estável) for baixa (poucos kJ mol<sup>-1</sup>) pode haver conversão do isómero menos estável no mais estável durante a deposição e a abundância relativa da espécie mais estável aumentar na matriz.<sup>9,10</sup> Os resultados de DFT apresentados na Tabela 3.9 mostram que a 466 K a forma **trans** mantém-se dominante, com uma população de ca. 100%. Assim, esta questão torna-se irrelevante e pode esperar-se que apenas a forma **trans** seja depositada nas matrizes.

Tabela 3.9. Energias de Gibbs relativas (kJ mol<sup>-1</sup>) à temperatura de deposição ( $\Delta G_{466K}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{466K}$ ), calculadas para os isómeros e tautómeros mais estáveis do índigo (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Estrutura	<i>trans</i>	<i>trans T1</i>	<i>cis</i>	<i>cis T1</i>
Simetria	C <sub>2h</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>s</sub>
$\Delta G_{466K}$	0,0	40,2	65,6	40,7
$P(\%)_{466K}$	100,0	0,0	0,0	0,0

A Figura 3.13 apresenta o espectro de FTIR do índigo isolado numa matriz de árgon, a 10 K, juntamente com o espectro calculado por DFT do índigo *trans* ao nível teórico B3LYP/6-311++G(d,p) com imposição de simetria  $C_{2h}$  e as frequências calculadas escaladas com o fator 0,978.



**Figura 3.13.** Espectro de FTIR (3600-3050/1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) do índigo isolado numa matriz de árgon a 10 K (espectro superior) e espectro calculado para a molécula de índigo *trans* em fase gasosa (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.

Comparando, numa primeira instância, o espectro teórico com o experimental da matriz de árgon, destaca-se a boa concordância geral entre os dois espectros no que respeita às frequências vibracionais e às intensidades relativas das bandas, comprovando-se que existe uma única forma do índigo na matriz, e que esta se encontra bem isolada.

A molécula de índigo contém 30 átomos, logo, sendo uma molécula não linear tem 84 modos fundamentais de vibração. Para a simetria  $C_{2h}$  os modos fundamentais de vibração dividem-se entre  $\Gamma_{\text{vib}} = 29 A_g + 13 B_g + 14 A_u + 28 B_u$ . As vibrações *gerade* são ativas em Raman, enquanto as *ungerade* apenas são ativas em infravermelho. As vibrações de simetria  $A_g$  e  $B_u$  são vibrações no plano da molécula e as de simetria  $A_u$  e  $B_g$  são vibrações para fora do plano molecular.<sup>11</sup> Do total de 42 modos de vibração ativos no infravermelho, experimentalmente detetaram-se bandas correspondentes a 22, possuindo os restantes modos bandas muito pouco intensas ou frequências localizadas abaixo da região estudada. A atribuição detalhada do espectro vibracional do índigo é apresentada na Tabela 3.10.

**Tabela 3.10.** Atribuição aproximada do espectro de infravermelho do índigo isolado em matriz de árgon (T=10 K) e frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.

Exp. (Árgon, T=10 K) $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Calc.			Descrição aproximada <sup>a</sup>
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	I (km mol <sup>-1</sup> )	Simetria	
3433	3524	102,6	B <sub>u</sub>	$\nu$ NH
n.obs.	3126	39,7	B <sub>u</sub>	$\nu$ CH + + + +
n.obs.	3117	20,3	B <sub>u</sub>	$\nu$ CH + + - -
n.obs.	3111	4,6	B <sub>u</sub>	$\nu$ CH + - - +
n.obs.	3099	4,9	B <sub>u</sub>	$\nu$ CH + - + -
1658	1659	575,3	B <sub>u</sub>	$\nu$ C=O
1618	1612	687,8	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\nu$ C=O
1602	1587	31,9	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz
1487	1483	295,1	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1461	1455	196,8	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1412	1412	389,5	B <sub>u</sub>	$\delta$ NH
1322	1325	99,2	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1295	1291	132,1	B <sub>u</sub>	$\delta$ CH (rotor)
1223	1248	13,4	B <sub>u</sub>	$\nu$ C2-N; $\nu$ C8-N
1195	1183	110,3	B <sub>u</sub>	$\nu$ C1-C7; $\delta$ CH
1173	1164	429,8	B <sub>u</sub>	$\nu$ C8-N; $\delta$ CH
1132	1134	443,4	B <sub>u</sub>	$\delta$ NH; $\delta$ CH
1101	1092	194,0	B <sub>u</sub>	$\delta$ CH
1077	1061	616,7	B <sub>u</sub>	$\nu$ C7-C8
1011	1011	25,6	B <sub>u</sub>	$\nu$ C4-C5
n.obs.	968	<0.1	A <sub>u</sub>	$\gamma$ CH + - + -
n.obs.	945	1,8	A <sub>u</sub>	$\gamma$ CH + - - +
872	866	60,5	B <sub>u</sub>	$\delta$ bz; n C2-N
n.obs.	848	1,7	A <sub>u</sub>	$\gamma$ CH + + - -
n.obs.	783	3,0	A <sub>u</sub>	g C=O; t bz
n.obs.	762	10,8	B <sub>u</sub>	$\delta$ esqueleto
755	745	111,8	A <sub>u</sub>	$\gamma$ CH + + + +
n.obs.	702	27,7	B <sub>u</sub>	$\delta$ esqueleto
704	695	45,7	A <sub>u</sub>	t bz; g C=O
n.obs.	593	2,4	B <sub>u</sub>	$\delta$ C=O; $\delta$ bz
561	559	86,6	B <sub>u</sub>	$\delta$ esqueleto
n.obs.	553	56,7	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto; $\gamma$ NH
n.obs.	509	11,6	B <sub>u</sub>	$\delta$ bz
463	465	110,3	A <sub>u</sub>	$\gamma$ NH
n.i.	419	12,0	A <sub>u</sub>	$\tau$ bz
n.i.	371	7,5	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	282	11,1	B <sub>u</sub>	$\delta$ bz; $\delta$ C=O
n.i.	222	0,5	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	155	1,0	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	82	3,5	A <sub>u</sub>	$\tau$ C8-C19
n.i.	67	2,2	B <sub>u</sub>	$\delta$ abano
n.i.	27	1,4	A <sub>u</sub>	$\gamma$ borboleta

<sup>a</sup>  $\nu$ , alongação;  $\delta$ , deformação angular no plano;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano;  $\tau$ , torção; bz, anel benzénico substituído; a designação esqueleto refere-se a modos distribuídos por toda a molécula; os sinais + e - referem-se a movimentos em fase e em oposição de fase; n.obs, não observado; n.i., não investigado; ver numeração dos átomos na Figura 3.1.

Na região 3600-3050  $\text{cm}^{-1}$  a atribuição das bandas não é inequívoca. No espectro calculado identificam-se cinco modos vibracionais, 4 destes de relativa baixa intensidade, com a banda mais intensa (3524  $\text{cm}^{-1}$ ) devida à elongação N-H e as restantes a elongações C-H. Nos espectros das moléculas isoladas em matriz de árgon, como é característico destes espectros, as bandas nesta região também apresentam intensidade bastante reduzida. Atribuiu-se a vibração da elongação N-H à banda fraca a 3433  $\text{cm}^{-1}$  e as vibrações de elongação C-H devem ser muito pouco intensas e corresponder à inflexão da linha de base que se observa no espectro experimental próximo 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Esta grande diferença entre a frequência prevista e observada não permite ter a certeza quanto a estas atribuições, sendo esta apenas uma proposta de atribuição.

A atribuição das bandas na região de baixas frequências foi simplificada pela boa concordância entre os espectros experimental e teórico. As bandas mais intensas previstas a 1659, 1612 e 1061  $\text{cm}^{-1}$  são observadas na matriz a 1658, 1618 e 1077  $\text{cm}^{-1}$  e devem-se à vibração de elongação C=O, uma vibração de elongação C=C dos anéis benzénicos substituídos conjugada com a elongação C=O, e à elongação C7-C8.

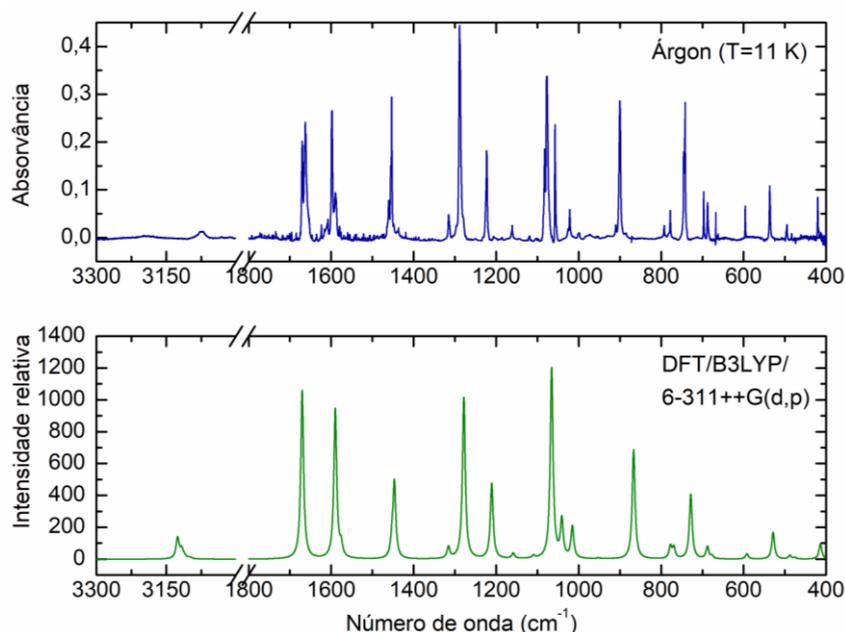
### Tioíndigo

Pelas razões descritas em detalhe na secção anterior, dado que a diferença de energia entre os isómeros *trans* e *cis* do tioíndigo à temperatura de deposição (433 K), de acordo com os cálculos teóricos, é 39,9 kJ/mol (Tabela 3.11), é espectável observar unicamente a espécie *trans* depositada na matriz criogénica estudada (árgon a 11 K).

**Tabela 3.11.** Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) à temperatura de deposição ( $\Delta G_{443\text{K}}$ ), e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{443\text{K}}$ ), calculadas para os isómeros do tioíndigo (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Estrutura	<i>trans</i>	<i>cis</i>
Simetria	$C_{2v}$	$C_2$
$\Delta G_{443\text{K}}$	0,0	39,9
$P(\%)_{443\text{K}}$	100,0	0,0

A Figura 3.14 apresenta o espectro de FTIR do tioíndigo isolado numa matriz de árgon, a 11 K, em comparação com o espectro calculado por DFT do tioíndigo *trans* ao nível teórico B3LYP/6-311++G(d,p), em que as frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.



**Figura 3.14.** Espectro experimental de FTIR (3300-3000/1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) do tioíndigo isolado numa matriz de árgon a 11 K (espectro superior) e espectro calculado para a molécula de tioíndigo *trans* em fase gasosa (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.

Os espectros teórico e experimental do tioíndigo em árgon apresentam muito boa concordância no que respeita às frequências vibracionais e intensidades relativas, logo, deverá existir um único conformero na matriz com boas características monoméricas.

A molécula de tioíndigo contém 28 átomos, logo, tem 78 modos fundamentais de vibração. Aplicando a simetria  $C_{2v}$  os modos fundamentais de vibração dividem-se em  $\Gamma_{\text{vib}} = 27 A_g + 12 B_g + 15 A_u + 27 B_u$ . Dos 42 modos de vibração da molécula de tioíndigo ativos no infravermelho, experimentalmente detetaram-se 22. A atribuição detalhada do espectro vibracional do tioíndigo é apresentada na Tabela 3.12.

Na região 3300-300  $\text{cm}^{-1}$ , dos 4 modos vibracionais calculados, apenas o mais intenso (3126  $\text{cm}^{-1}$ ) é detetado experimentalmente a 3075  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo à vibração de alongação C-H. As bandas intensas previstas a 1670 e 1590  $\text{cm}^{-1}$  são observadas na matriz a 1661 e 1598  $\text{cm}^{-1}$  e devem-se à vibração de alongação C=O e à vibração de alongação C-C dos anéis benzénicos substituídos, conjugada com a alongação C=O. A banda mais intensa prevista a 1066  $\text{cm}^{-1}$ , observada na matriz a 1077  $\text{cm}^{-1}$ , deve-se à vibração de alongação C-C dos anéis benzénicos substituídos, conjugada com a deformação angular no plano C-H. A vibração da alongação C-S prevista a 867  $\text{cm}^{-1}$  é observada experimentalmente a 901  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 3.12. Atribuição aproximada do espectro de infravermelho do tioíndigo isolado em matriz de árgon (T=11 K) e frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.**

Exp. (Árgon, T=10 K) $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Calc.			Descrição aproximada <sup>a</sup>
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	I (km mol <sup>-1</sup> )	Simetria	
3075	3126	38,5	B <sub>u</sub>	$\nu$ CH + + + +
n.obs.	3117	15,3	B <sub>u</sub>	$\nu$ CH + + -
n.obs.	3111	4,0	B <sub>u</sub>	$\nu$ CH + - - +
n.obs.	3099	2,7	B <sub>u</sub>	$\nu$ CH + - + -
1661	1670	312,9	B <sub>u</sub>	$\nu$ C=O
1598	1590	278,0	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\nu$ C=O
n.obs.	1576	21,5	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
n.obs.	1453	28,4	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1452	1447	139,5	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1314	1315	21,4	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz
1289	1278	299,8	B <sub>u</sub>	$\delta$ CH (rotor)
1223	1211	139,7	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC
1162	1159	9,8	B <sub>u</sub>	$\delta$ CH
1121	1110	5,0	B <sub>u</sub>	$\delta$ CH
1077	1066	354,0	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1058	1041	70,4	B <sub>u</sub>	$\delta$ CC bz
1021	1015	58,9	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz
n.obs.	978	<0,1	A <sub>u</sub>	$\gamma$ CH + - + -
n.obs.	952	1,7	A <sub>u</sub>	$\gamma$ CH + - - +
901	867	203,3	B <sub>u</sub>	$\nu$ C8-S
n.obs.	859	<0,1	A <sub>u</sub>	$\gamma$ CH + + - -
794	778	22,6	A <sub>u</sub>	$\gamma$ C=O; $\tau$ bz
778	769	20,1	B <sub>u</sub>	$\delta$ bz; $\nu$ C2-S
745	728	120,1	A <sub>u</sub>	$\gamma$ C=O; $\tau$ bz
687	688	22,5	B <sub>u</sub>	$\nu$ C2-S
n.obs.	677	5,0	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto
598	592	9,7	B <sub>u</sub>	$\delta$ esqueleto
539	529	49,6	B <sub>u</sub>	$\nu$ C1-C7
495	488	6,7	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto
483	476	2,6	B <sub>u</sub>	$\nu$ C2-S
420	414	24,0	B <sub>u</sub>	$\nu$ C2-S; d C=O
n.obs.	413	4,5	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	276	15,5	B <sub>u</sub>	$\delta$ bz; $\delta$ C=O
n.i.	259	1,3	A <sub>u</sub>	$\tau$ C8-S
n.i.	204	1,5	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	147	2,6	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	76	2,9	B <sub>u</sub>	$\delta$ abano
n.i.	71	0,9	A <sub>u</sub>	$\tau$ C8-C19
n.i.	27	2,2	A <sub>u</sub>	$\delta$ borboleta
n.i.	82	3,5	A <sub>u</sub>	$\tau$ C8-C19
n.i.	67	2,2	B <sub>u</sub>	$\delta$ abano
n.i.	27	1,4	A <sub>u</sub>	g borboleta

<sup>a</sup>  $\nu$ , alongação;  $\delta$ , deformação angular no plano;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano;  $\tau$ , torção; bz, anel benzénico substituído; a designação esqueleto refere-se a modos distribuídos por toda a molécula; os sinais + e - referem-se a movimentos em fase e em oposição de fase; n.obs, não observado; n.i., não investigado; ver numeração dos átomos na Figura 3.4.

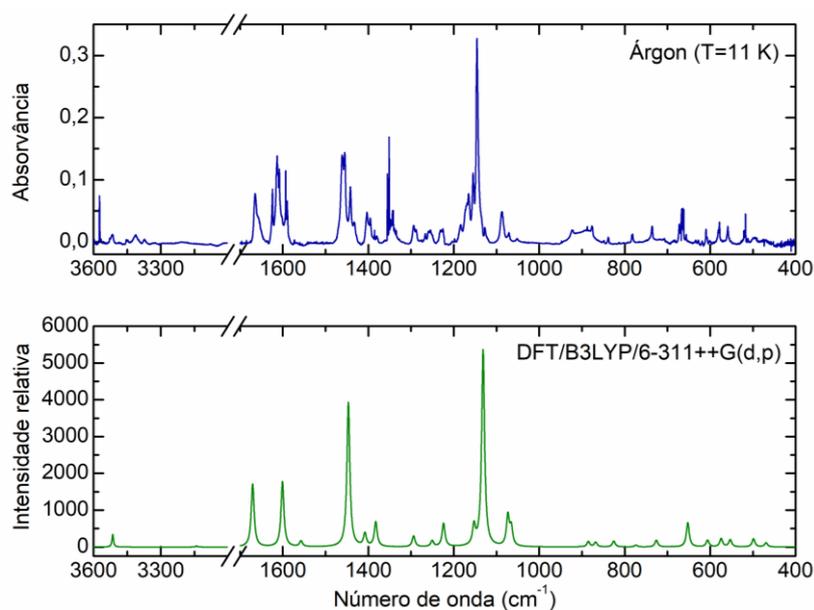
### Ciba blue 2b

A Tabela 3.13 apresenta as energias relativas e populações dos conformêros e tautômeros mais estáveis do ciba blue 2b à temperatura de deposição, 483 K. Os resultados mostram que a esta temperatura a forma *trans* mantém-se dominante, com uma população de 100%. O ciba blue 2b *trans* será, assim, a única espécie depositada na matriz criogénica estudada (árgon, 11 K).

**Tabela 3.13.** Energias de Gibbs relativas ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) à temperatura de deposição ( $\Delta G_{483\text{K}}$ ) e populações de equilíbrio (%) estimadas a partir das energias de Gibbs relativas ( $P_{483\text{K}}$ ), calculadas para os isômeros e tautômeros mais estáveis do ciba blue 2b (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Estrutura	<i>trans</i>	<i>trans T1</i>	<i>cis</i>	<i>cis T1</i>
Simetria	$C_{2h}$	$C_s$	$C_2$	$C_s$
$\Delta G_{483\text{K}}$	0,0	39,4	57,0	40,8
$P(\%)_{483\text{K}}$	100,0	0,0	0,0	0,0

A Figura 3.15 apresenta o espectro de FTIR do ciba blue 2b isolado numa matriz de árgon, a 11 K, em comparação com o espectro calculado por DFT do ciba blue 2b *trans* ao nível teórico B3LYP/6-311++G(d,p) em que as frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.



**Figura 3.15.** Espectro de FTIR (3600-3000/1700-400  $\text{cm}^{-1}$ ) do ciba blue 2b isolado numa matriz de árgon a 11 K (espectro superior) e espectro calculado para a molécula ciba blue 2b *trans* isolada (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.

**Tabela 3.14.** Atribuição aproximada do espectro de infravermelho do ciba blue 2b isolado em matriz de árgon (T=11 K) e frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.

Exp. (Árgon, T=10K) $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Calc.			Atribuição aproximada <sup>b</sup>
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	I (km mol <sup>-1</sup> )	Sim <sup>a</sup>	
3410	3514	100,2	B <sub>u</sub>	$\nu$ NH
n.obs.	3142	4,3	B <sub>u</sub>	$\nu$ C4-H
n.obs.	3138	5,0	B <sub>u</sub>	$\nu$ C6-H
1665	1670	506,2	B <sub>u</sub>	$\nu$ C=O
1611	1601	524,1	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz
n.obs.	1557	45,5	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ NH
1458	1447	1160,6	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ NH
1403	1408	103,0	B <sub>u</sub>	$\delta$ NH
1395	1382	198,6	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1290	1294	87,0	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz
1258	1250	46,6	B <sub>u</sub>	$\nu$ CC bz; $\nu$ C2-N
1228	1224	187,7	B <sub>u</sub>	$\delta$ CH
1163	1153	155,4	B <sub>u</sub>	$\delta$ NH
1143	1131	1580,2	B <sub>u</sub>	$\nu$ C2-N; $\nu$ C8-N
1087	1073	244,1	B <sub>u</sub>	$\nu$ C7-C8
1070	1065	143,8	B <sub>u</sub>	$\nu$ C7-C8
n.obs.	903	2,3	A <sub>u</sub>	$\gamma$ CH + -
n.obs.	885	42,7	B <sub>u</sub>	$\delta$ bz; $\nu$ C2-N
n.obs.	868	38,3	A <sub>u</sub>	$\gamma$ CH + +
838	826	46,7	B <sub>u</sub>	$\delta$ esqueleto
n.obs.	774	14,9	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto
781	726	54,0	B <sub>u</sub>	$\delta$ bz
n.obs.	689	1,8	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto; $\gamma$ NH
663	652	195,5	B <sub>u</sub>	d bz
610	606	53,0	B <sub>u</sub>	$\delta$ C=O; $\delta$ bz
576	574	66,3	B <sub>u</sub>	$\delta$ esqueleto
557	553	57,9	A <sub>u</sub>	$\tau$ bz
514	499	65,0	A <sub>u</sub>	$\gamma$ NH
n.obs.	469	33,8	A <sub>u</sub>	$\tau$ bz
n.i.	377	11,9	A <sub>u</sub>	$\tau$ bz
n.i.	349	2,7	B <sub>u</sub>	$\delta$ bz; $\delta$ C=O
n.i.	308	5,8	B <sub>u</sub>	$\delta$ bz; $\delta$ C=O
n.i.	295	<0,1	A <sub>u</sub>	$\tau$ bz
n.i.	249	3,6	B <sub>u</sub>	$\nu$ CBr
n.i.	191	0,5	A <sub>u</sub>	$\tau$ C8-C18
n.i.	161	7,1	B <sub>u</sub>	$\delta$ bz; $\delta$ C=O
n.i.	127	3,4	A <sub>u</sub>	$\tau$ esqueleto; $\gamma$ C=O
n.i.	117	0,2	B <sub>u</sub>	$\delta$ CBr
n.i.	111	0,2	A <sub>u</sub>	$\gamma$ borboleta
n.i.	30	0,2	B <sub>u</sub>	$\delta$ abano
n.i.	29	0,2	A <sub>u</sub>	$\gamma$ borboleta
n.i.	13	<0,1	A <sub>u</sub>	$\gamma$ borboleta

<sup>a</sup> simetria aplica-se unicamente às moléculas isoladas; <sup>b</sup>  $\nu$ , elongação;  $\delta$ , deformação angular no plano;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano;  $\tau$ , torção; bz, anel benzénico substituído; a designação esqueleto refere-se a modos distribuídos por toda a molécula; n.obs, não observado; n.i., não investigado; <sup>c</sup> ver numeração dos átomos na Figura 3.7.

Comparando o espectro teórico com o experimental obtido para o composto isolado na matriz de árgon, verifica-se uma boa concordância geral entre os dois espectros tanto no que respeita às frequências vibracionais como às intensidades relativas das bandas. As bandas a cerca de 1600 cm<sup>-1</sup> que não são previstas teoricamente são atribuíveis a vestígios de água na matriz. As duas bandas intensas e estreitas a 1350 e 1355 cm<sup>-1</sup> resultaram de uma impureza não identificada presente na amostra de ciba blue 2b, e na região 1000-850 cm<sup>-1</sup> apareceram 3 bandas nos espectros quando a temperatura do forno atingiu os 333 K, pelo que estas bandas devem também pertencer a impurezas presentes na amostra de ciba blue 2b. Estas bandas impedem a leitura das bandas experimentais nesta região e atribuição das 3 bandas do ciba blue 2b previstas nos cálculos a 903, 885 e 868 cm<sup>-1</sup>. Aparte destas bandas, o espectro calculado da forma *trans* do composto reproduz muito bem o espectro experimental.

A molécula ciba blue 2b contém 30 átomos e, portanto, 84 modos fundamentais de vibração. Considerando a simetria C<sub>2v</sub>, os modos fundamentais de vibração dividem-se entre  $\Gamma_{\text{vib}} = 29 A_g + 13 B_g + 14 A_u + 28 B_u$ . Apenas 42 destes modos são ativos no infravermelho, e 20 foram identificados no espectro do composto isolado em matriz de árgon. A atribuição detalhada do espectro vibracional do índigo nestas condições experimentais é apresentada na Tabela 3.14.

Na região 3600-3000 cm<sup>-1</sup>, dos 3 modos vibracionais calculados, experimentalmente é apenas detetado o mais intenso. A banda prevista a 3514 cm<sup>-1</sup> é observada na matriz a 3410 cm<sup>-1</sup>, e corresponde à vibração de alongação N-H. As bandas intensas previstas a 1670 e 1601 cm<sup>-1</sup> são observadas na matriz a 1665 e 1611 cm<sup>-1</sup> e devem-se à vibração de alongação C=O e à vibração de alongação C-C dos anéis benzénicos substituídos. A banda mais intensa é a prevista a 1131 cm<sup>-1</sup>, observada na matriz a 1143 cm<sup>-1</sup> e deve-se à vibração de alongação C-N.

### Índigo-carmim

Uma das limitações à técnica de isolamento em matriz é a necessidade do composto em estudo ser volátil a uma temperatura abaixo do seu ponto de decomposição. O índigo-carmim disponível para a realização deste trabalho encontrava-se na forma de sal, e os iões Na<sup>+</sup> ligados aos grupos sulfonato na estrutura do IC tornam este material muito pouco volátil. O sal de IC utilizado apresenta um ponto de fusão >300 °C, temperatura que é também superior às acessíveis no dispositivo experimental para sublimação existente no LMCB, um mini-forno com resistência elétrica (T máxima de utilização: ca. 250 °C) que foi descrito na Secção 2.6.3 desta Tese. Ainda assim, foram realizadas duas tentativas de deposição de IC em árgon, mas sem sucesso. Uma perspetiva futura de continuação deste trabalho será obter espectros de FTIR do IC em matriz criogénica. Para isto, ter-se-á de tratar o sal de IC disponível comercialmente com ácido, de forma a obter o composto não iónico, que deverá ser significativamente mais volátil que o sal de sódio.

### 3.3. Investigação fotoquímica das moléculas isoladas

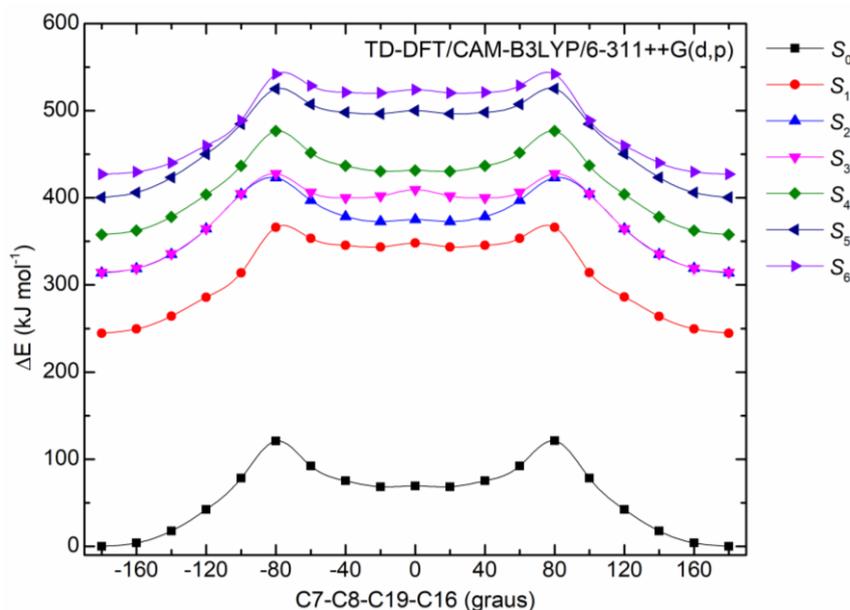
#### Índigo

Nesta Secção discutem-se os resultados obtidos sobre a reatividade fotoquímica das moléculas de índigo isoladas em matrizes criogénicas de árgon por irradiação com luz UV. Esperava-se que a irradiação do índigo pudesse conduzir à conversão do isómero *trans* do índigo noutras espécies, em particular na forma *cis*.<sup>12</sup> De acordo com o descrito no 2.6.3, foi realizada irradiação de banda larga ( $\lambda \geq 235$  nm) com uma lâmpada de arco Hg (Xe) 200W através da janela de quartzo exterior do criostato.

Foram realizadas irradiações consecutivas até um total de 1 hora de irradiação total. A cada irradiação, a matriz foi monitorizada obtendo-se o espectro de FTIR e comparando-se este com o inicial. Após 1 hora de irradiação da amostra, verificou-se não terem ocorrido quaisquer alterações compatíveis com uma alteração da espécie presente na matriz. Concluiu-se, assim, que a molécula de índigo isolada em matriz de árgon a 11 K é fotoestável à irradiação nas condições experimentais utilizadas, em conformidade com a conhecida fotoestabilidade do composto em solução.

A radiação UV pode provocar alterações estruturais nas moléculas através de uma variedade de processos, como por exemplo formação de espécies radicalares, transferência intramolecular de protão no estado excitado (do Inglês, *excited state intramolecular proton transfer* (ESIPT)) ou fotoisomerização. Nenhum destes processos foi observado no caso do índigo. A formação de espécies radicalares não foi observada, podendo-se concluir que, caso tais espécies se formem (e.g. por ejeção de um radical H·) a recombinação destas espécies é muito rápida, e a escala temporal utilizada na experiência não permite observar este processo. A mesma razão pode ser utilizada como justificação para a ausência de observação do ESIPT. No caso de transferência intramolecular de protão no estado excitado, pode ser previsto que o protão regresse à sua posição no estado fundamental por efeito de túnel muito rapidamente, não permitindo assim observar a putativa nova espécie resultante do ESIPT.

Como foi apresentado na Figura 3.3, o índigo apresenta uma barreira energética muito elevada (120 kJ mol<sup>-1</sup>) para a isomerização *trans* → *cis* no estado fundamental. Para investigar se este processo de isomerização poderia ser facilitado no estado excitado, foram previstas, com recurso a cálculos TD-DFT, as barreiras energéticas para a transformação *trans* → *cis* nos primeiros 6 estados excitados do índigo ( $S_6$  ocorre para  $\lambda = 280$  nm) (Figura 3.16). Verificou-se que as barreiras são ligeiramente mais elevadas que no estado fundamental, desfavorecendo ainda mais o processo de fotoisomerização nos estados excitados considerados.



**Figura 3.16.** Perfil da energia potencial da molécula de índigo calculado no estado fundamental (B3LYP/6-311++G(d,p)) e nos 6 primeiros estados excitados (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) para a rotação definida pelo ângulo diedro C7-C8-C19-C16.

A elevada barreira energética da transformação *trans* → *cis* (em qualquer estado eletrónico) é ainda agravada pelo tamanho da molécula quando se considera o composto isolado numa matriz, uma vez que a rotação de um grupo volumoso exige um rearranjo da matriz que requer energia adicional e pode aumentar significativamente a barreira energética para a isomerização. Também é de notar que, quando um sistema tem mais de 10 átomos, como o caso das moléculas estudadas nesta dissertação, existe um número muito elevado de estados vibracionais, o que pode afetar a eficiência da reação de isomerização aquando de irradiação ao afetar os caminhos de redistribuição da energia vibracional.<sup>13</sup>

### Tioíndigo

Com o objetivo de estudar a fotoquímica do tioíndigo realizaram-se experiências de irradiação do composto isolado em matrizes usando radiação na região UV ( $\lambda \geq 235$  nm), num total de 2 horas e 40 minutos de irradiação. Verificou-se que o tioíndigo *trans* isolado na matriz, tal como o índigo, não sofre qualquer reação fotoquímica observável, uma vez que não foram observadas alterações ao espectro de infravermelho ao longo da irradiação realizada.

Como observado na Figura 3.6, o tioíndigo apresenta uma barreira energética no estado fundamental muito elevada (188 kJ/mol) para a isomerização *trans* → *cis*, que deverá ser ainda mais elevada para os

primeiros estados excitados, como visto para o índigo. Conclui-se que a molécula de tioíndigo sob condições de isolamento em matriz de árgon é fotoestável.

### **Ciba Blue 2B**

No estudo da fotoquímica do ciba blue 2b, a matriz foi irradiada na região UV ( $\lambda \geq 235$  nm) num total de 30 minutos. Comparando o espectro de FTIR do ciba blue 2b isolado na matriz de árgon a 11 K após os 30 minutos de irradiação com o espectro inicial, verificou-se que, tal como para o índigo e tioíndigo, não ocorreram alterações, indicando que o ciba blue 2b *trans* é também fotoestável nas condições experimentais utilizadas. As justificações apresentadas acima para a fotoestabilidade do índigo e do tioíndigo aplicam-se também para o ciba blue 2B, que apresenta uma barreira energética para a isomerização *trans*  $\rightarrow$  *cis* no estado fundamental semelhante às dos outros dois compostos (114 kJ/mol) (Figura 3.9).

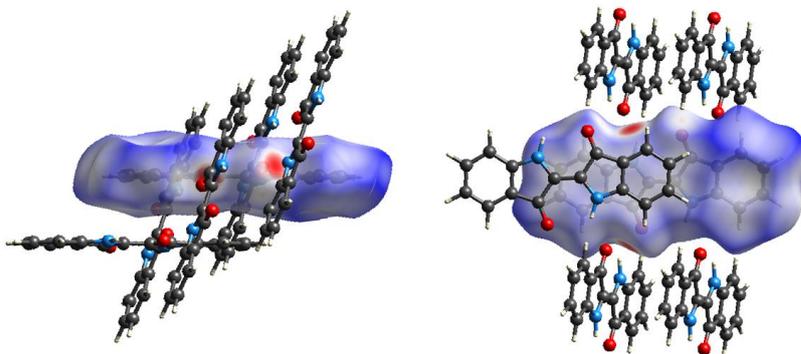
### 3.4. Estudos dos compostos em fase sólida pura

#### Índigo

O estudo de estruturas cristalinas baseado em superfícies de Hirshfeld é uma abordagem eficaz na elucidação das interações intermoleculares mais relevantes num cristal que permite avaliar o empacotamento cristalino e os efeitos destas interações nas propriedades moleculares.<sup>14</sup> Foi realizada a análise de superfície de Hirshfeld de modo a caracterizar o ambiente intermolecular do índigo. Na realização desta análise foram utilizados dados estruturais do índigo  $\beta$  extraídos do Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), ficheiro CIF #796873, depositado a 29 de novembro de 2011.

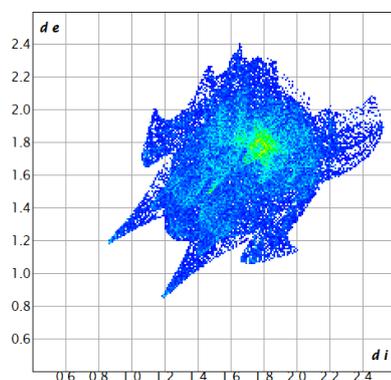
Neste recente método de estudo de interações intra- e intermoleculares, as distâncias dos átomos à superfície e consequente força das interações intermoleculares são usualmente revelados por um código de cores, relacionado com o parâmetro distância de contacto normalizada,  $d_{norm}$ , tal como anteriormente se referiu (Secção 2.5.4). As áreas da superfície de Hirshfeld apresentadas a azul representam regiões em que as distâncias de interação entre átomos são superiores à soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos. As áreas com cores brancas e vermelhas indicam que as distâncias de interação são aproximadamente iguais ou inferiores à soma dos raios de van der Waals dos átomos dessas regiões, respetivamente. Esta é uma análise poderosa que permite, além de identificar ligações de hidrogénio, também estudar interações mais fracas.<sup>15</sup>

A Figura 3.17 apresenta a superfície de Hirshfeld do índigo com o mapa da distância de contacto normalizada. Nesta superfície é possível identificar 2 áreas vermelhas que se correlacionam e que permitem identificar a ligação de hidrogénio dos grupos amina com o oxigénio dos carbonilos (N-H $\cdots$ O) de moléculas vizinhas perpendiculares à molécula referência, e a ligação de hidrogénio dos carbonilos com o hidrogénio dos grupos amina (C=O $\cdots$ H) de outras moléculas vizinhas perpendiculares à molécula de referência. As moléculas interaguentes com a molécula de referência são paralelas entre si.

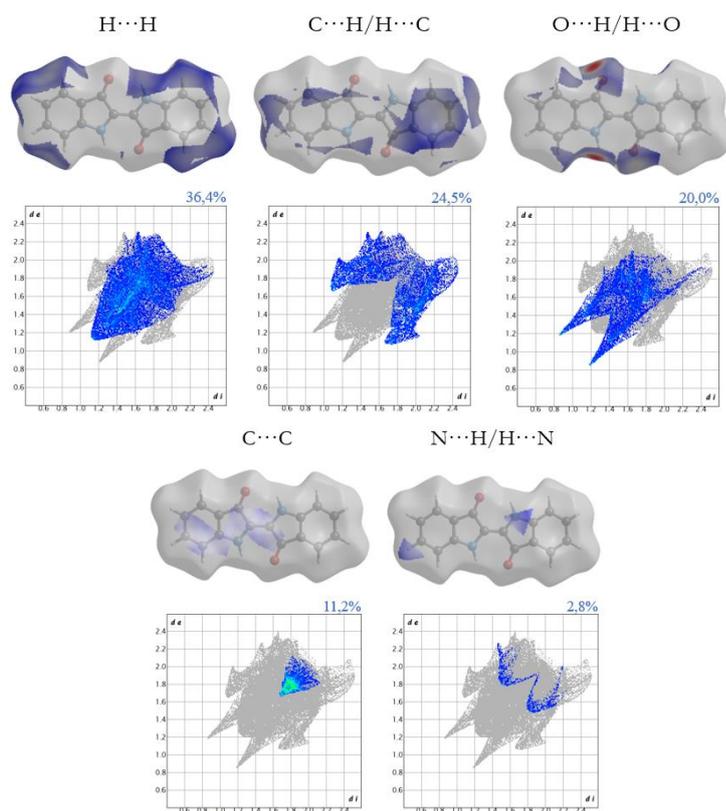


**Figura 3.17.** Gráfico  $d_{norm}$  de superfície de Hirshfeld tridimensional do cristal de índigo, apresentando também as moléculas vizinhas envolvidas nas interações mais fortes (contactos mais curtos).<sup>2</sup>

A Figura 3.18 apresenta o gráfico bidimensional da impressão digital do cristal de índigo e a Figura 3.19 apresenta as áreas relativas das contribuições das interações intermoleculares (em %) na superfície de Hirshfeld. Estes gráficos resumem as informações acerca da importância relativa das várias interações na estrutura cristalina.



**Figura 3.18.** Gráfico bidimensional da impressão digital do cristal de índigo ( $d_e$  vs.  $d_i$ ).<sup>2</sup>



**Figura 3.19.** Gráficos  $d_{norm}$  de superfície de Hirshfeld tridimensional dos tipos de interações moleculares mais relevantes presentes no cristal de índigo e gráficos bidimensionais das impressões digitais das interações do cristal de índigo ( $d_e$  vs.  $d_i$ ), correspondendo a cada gráfico de superfície de Hirshfeld apresentado em cima.<sup>2</sup>

As parcelas de impressões digitais das interações do cristal de índigo indicam que a maior contribuição para as interações intermoleculares deve às interações dispersivas  $H\cdots H$  (36,4%) e  $C\cdots H/H\cdots C$  (24,5%), pelo que estas deverão apresentar um papel significativo na estabilização dos cristais. Os dados apresentados mostram que os contactos  $O\cdots H/H\cdots O$  são mais presentes (20,0%) que os  $N\cdots H/H\cdots N$  (2,8%), pelo que os contactos mais curtos nas ligações de hidrogénio intermoleculares  $N\cdots H\cdots O$  na estrutura cristalina serão os  $O\cdots H/H\cdots O$ , desempenhando uma função mais importante para a estabilização da estrutura cristalina. As interações  $C\cdots C$  ocorrem essencialmente em contactos de empilhamento paralelo entre os anéis das moléculas paralelas, representando 11,2% das interações.

Também é possível obter mais informações através da curvatura da superfície de Hirshfeld, em que uma região plana é indicativa de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  no cristal, contrariamente às áreas de elevada curvatura e destacadas com bordas azul escura que evidenciam ausência de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ .<sup>16</sup> De acordo com dados de cristalografia<sup>17</sup> é de esperar que haja empilhamento  $\pi$ - $\pi$  no cristal devido à planaridade dos anéis unidos pela ligação dupla, contudo esta planaridade deveria vir acompanhada de uma região vermelha perto do centro da impressão digital do cristal. Realmente, a superfície de Hirshfeld mostra algumas pequenas zonas com o tom vermelho (Figura 3.18), no entanto este método não apresenta indícios claros de empilhamento.

A Figura 3.20 apresenta o espectro experimental de Raman de 1800 a 200  $\text{cm}^{-1}$  do índigo comercial a 298 K, em comparação com o espectro calculado do índigo *trans* ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram corrigidas com o fator de escala 0,978 e as intensidades das bandas foram calculadas a partir das atividades de Raman usando o programa Chemcraft, tendo em conta o comprimento de onda do laser usado e a temperatura a que a experiência foi realizada (temperatura ambiente, neste caso). No espectro calculado apresentado é possível identificar uma banda de maior intensidade a 1602  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde às elongações  $C=O$  e  $C=C$ . As intensidades de Raman calculadas foram normalizadas relativamente a esta banda.

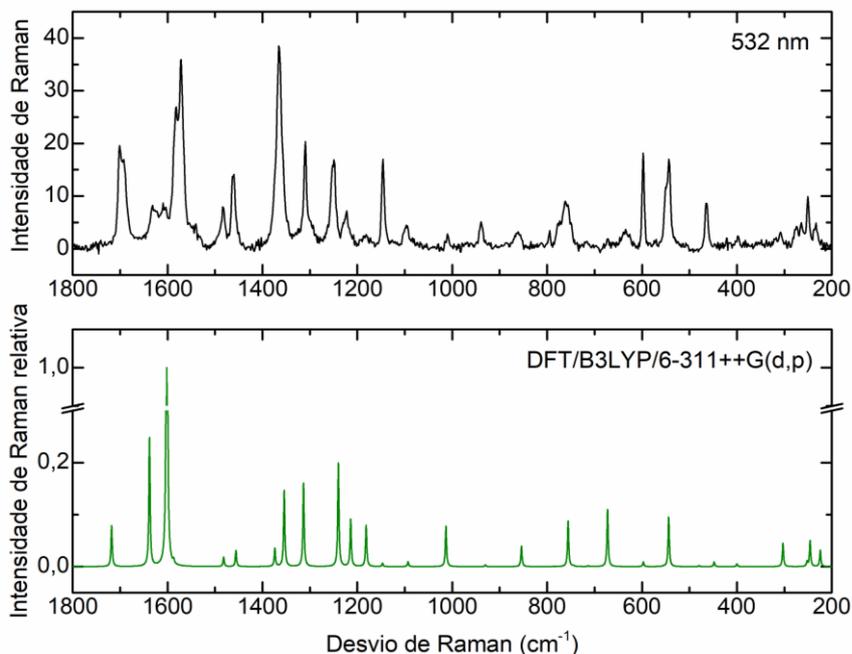
É de notar que os espectros se apresentam razoavelmente coincidentes, indicativo de que as interações intermoleculares no sólido comercial são fracas uma vez que pouco afetam as vibrações moleculares.

Tal como referido anteriormente, do total de 84 modos fundamentais de vibração da molécula de índigo existem 42 vibrações ativas em Raman. Destas, foram identificadas 21 no espectro experimental, cujas atribuições com base nas frequências calculadas por DFT se apresentam na Tabela 3.15. As restantes vibrações possuem intensidades previstas muito pequenas ou frequências fora da região estudada.

**Tabela 3.15. Atribuição aproximada do espectro de Raman do índigo na fase de sólido puro, frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.**

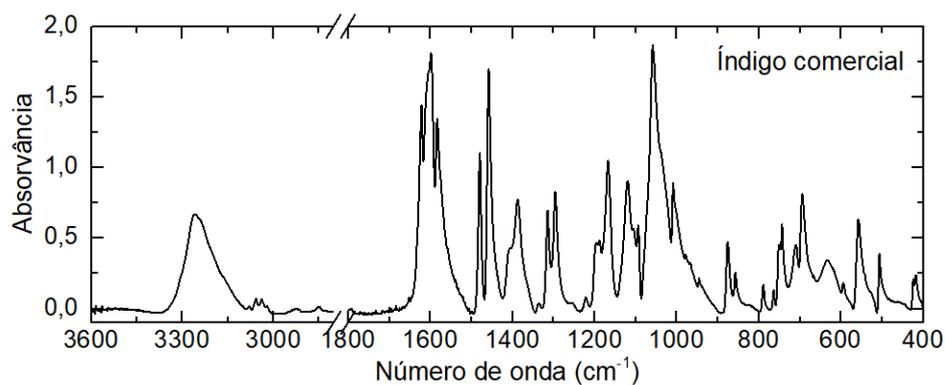
Exp. (sólido puro)	Calc.			Descrição Aproximada <sup>b</sup>
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	I (km mol <sup>-1</sup> )	Simetria <sup>a</sup>	
n.i.	3525	0,049	A <sub>g</sub>	$\nu$ NH
n.i.	3126	0,080	A <sub>g</sub>	$\nu$ CH + + + +
n.i.	3117	0,030	A <sub>g</sub>	$\nu$ CH + + - -
n.i.	3111	0,024	A <sub>g</sub>	$\nu$ CH + - - +
n.i.	3099	0,015	A <sub>g</sub>	$\nu$ CH + - + -
1703	1718	0,079	A <sub>g</sub>	$\nu$ C=O; $\nu$ C=C
1580	1638	0,248	A <sub>g</sub>	$\nu$ C=O; $\nu$ C=C
1572	1602	1	A <sub>g</sub>	$\nu$ C=O; $\nu$ C=C
n.obs.	1587	0,018	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1483	1482	0,018	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1461	1456	0,031	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
n.obs.	1373	0,035	A <sub>g</sub>	$\delta$ NH
1364	1354	0,147	A <sub>g</sub>	$\nu$ C8-N; $\nu$ C7-C8
1310	1314	0,160	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1249	1240	0,200	A <sub>g</sub>	$\nu$ C-N; $\delta$ CH
1226	1214	0,091	A <sub>g</sub>	$\delta$ NH
1146	1182	0,079	A <sub>g</sub>	$\nu$ C1-C7; $\delta$ CH
n.obs.	1147	0,006	A <sub>g</sub>	$\delta$ CH
1098	1093	0,009	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1010	1013	0,008	A <sub>g</sub>	$\nu$ C4-C5
n.obs.	969	<0,001	B <sub>g</sub>	$\gamma$ CH + - + -
n.obs.	945	<0,001	B <sub>g</sub>	$\gamma$ CH + - - +
n.obs.	930	0,003	A <sub>g</sub>	$\nu$ C7-C8
860	854	0,039	A <sub>g</sub>	$\nu$ C2-N; $\delta$ bz
n.obs.	847	0,002	B <sub>g</sub>	$\gamma$ CH + + - -
n.obs.	787	0,001	B <sub>g</sub>	$\gamma$ C=O; $\tau$ bz
760	756	0,088	A <sub>g</sub>	$\delta$ C=O; $\delta$ bz
n.obs.	744	0,003	B <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
n.obs.	713	0,002	B <sub>g</sub>	$\gamma$ C=O; $\tau$ bz
598	672	0,110	A <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto; $\gamma$ NH
n.obs.	597	0,009	A <sub>g</sub>	$\delta$ bz
n.obs.	554	0,003	B <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
544	543	0,095	A <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
n.obs.	475	<0,001	B <sub>g</sub>	$\gamma$ NH
462	447	0,009	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto
397	399	0,005	B <sub>g</sub>	$\tau$ bz
309	303	0,045	A <sub>g</sub>	$\delta$ bz; $\delta$ C=O
n.obs.	252	0,012	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto
251	245	0,050	A <sub>g</sub>	$\delta$ abano
232	224	0,031	A <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
n.i.	153	0,017	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	94	0,022	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto

<sup>a</sup> simetria aplica-se unicamente às moléculas isoladas; <sup>b</sup>  $\nu$ , elongação;  $\delta$ , deformação angular no plano;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano;  $\tau$ , torção; bz, anel benzénico substituído; a designação esqueleto refere-se a modos distribuídos por toda a molécula; n.obs, não observado; n.i., não investigado; <sup>c</sup> ver numeração dos átomos na Figura 3.1.



**Figura 3.20.** Espectro de Raman (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) do índigo sólido (excitação a 532 nm, objetiva 100x, abertura de 600  $\mu\text{m}$ , tempo de aquisição de 10 s e 70 acumulações; espectro superior) e espectro calculado para a molécula de índigo *trans* isolada (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978. As intensidades de Raman calculadas foram normalizadas relativamente à banda a 1602  $\text{cm}^{-1}$ .

Realizaram também experiências para obtenção do espectro de infravermelho do índigo na fase sólida à temperatura ambiente, encontrando-se o respetivo espectro de FTIR-ATR na Figura 3.21.



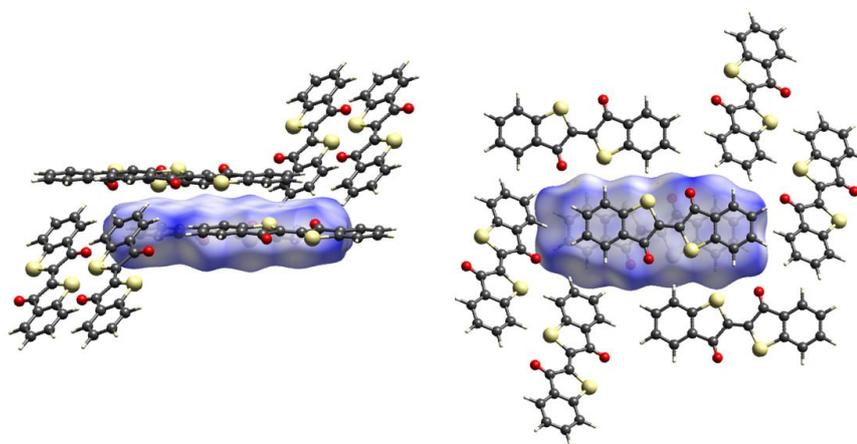
**Figura 3.21.** Espectro de FTIR-ATR (3600-2800/1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) do índigo sólido.

O espectro de FTIR-ATR do índigo puro no estado sólido, apesar de bastante similar ao do composto isolado em matriz de argón (Figura 3.13), mostra algumas diferenças, tais como o fato de as bandas mais

intensas surgirem a frequências mais baixas, com um perfil mais largo comparativamente às respetivas bandas experimentais na matriz de árgon. Verifica-se que existe pouca perturbação do potencial intramolecular pelo potencial intermolecular, isto é, as interações intermoleculares presentes no cristal não perturbam substancialmente as vibrações das moléculas, confirmando mais uma vez que as ligações no cristal deverão ter carácter fraco. O potencial intramolecular apenas é afetado nos fragmentos diretamente envolvidos nas interações intermoleculares específicas mais fortes no cristal, como se verifica para a elongação N-H. A banda apresenta um desvio para menores frequências, de  $3433\text{ cm}^{-1}$  na matriz, para  $3255\text{ cm}^{-1}$  no espetro de FTIR-ATR. As quatro vibrações de elongações C-H previstas que são observadas na matriz próximas de  $3100\text{ cm}^{-1}$ , são identificadas no espetro FTIR-ATR para  $3079$ ,  $3057$ ,  $3038$  e  $3019\text{ cm}^{-1}$ . Também as vibrações de elongação do carbonilo se encontram desviadas para menores frequências, de  $1658$  e  $1618\text{ cm}^{-1}$  na matriz para  $1623$  e  $1598\text{ cm}^{-1}$  no espetro de FTIR-ATR, respetivamente. Ao passar de uma molécula isolada para a fase sólida, quer seja amorfa ou cristalina, os grupos diretamente envolvidos nas interações intramoleculares para a molécula isolada estabelecem novas ligações/interações (intermoleculares) mais fortes com moléculas vizinhas, o que se manifesta nos valores relativos das frequências observados para o composto isolado em matriz criogénica ou em fase cristalina. O ambiente químico mais polar no cristal do composto contribui também para este efeito.

### Tioíndigo

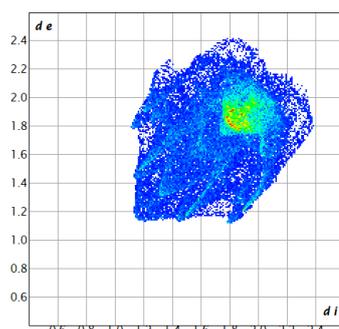
Foi realizada a análise de superfície de Hirshfeld de modo a caracterizar o ambiente intermolecular do tioíndigo. Na realização desta análise foram utilizados dados estruturais do tioíndigo extraídos do CCDC, ficheiro CIF #19199668, depositado a 31 de maio de 2019. A Figura 3.22 apresenta a superfície de Hirshfeld do tioíndigo com o mapa da distância de contacto normalizada.



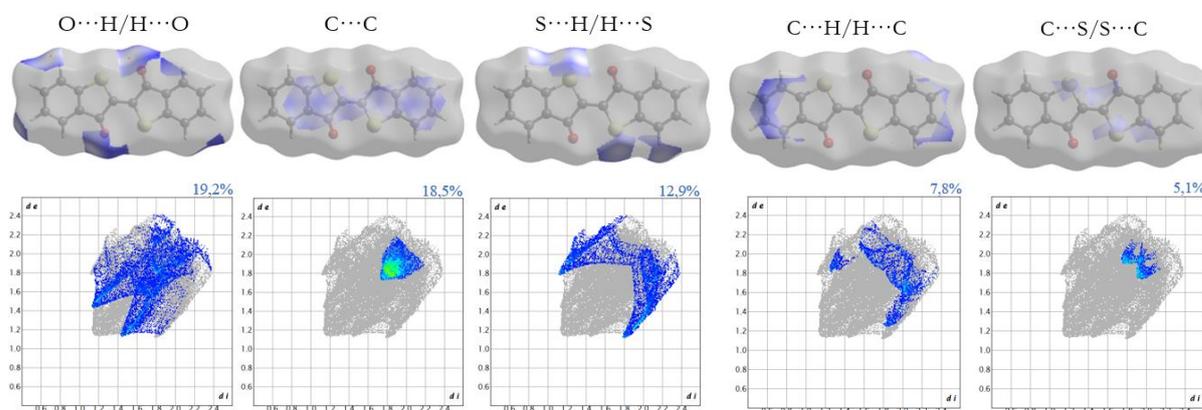
**Figura 3.22.** Gráfico  $d_{norm}$  de superfície de Hirshfeld tridimensional do cristal de tioíndigo, apresentando também as moléculas vizinhas envolvidas nas interações mais fortes (contactos mais curtos).<sup>5</sup>

Observando a figura é de notar a ausência de áreas vermelhas na superfície de Hirshfeld, pelo que não há zonas de contacto próximo entre átomos de moléculas vizinhas. A ausência de átomos de hidrogénio no cromóforo do tioíndigo dificulta o estabelecimento de interações intermoleculares fortes.

A Figura 3.23 apresenta o gráfico bidimensional da impressão digital do cristal de índigo e a Figura 3.24 apresenta as áreas relativas das contribuições das interações intermoleculares (em %) na superfície de Hirshfeld. Estes gráficos resumem as informações acerca da importância relativa das várias interações na estrutura cristalina.



**Figura 3.23.** Gráfico bidimensional da impressão digital do cristal de tioíndigo ( $d_e$  vs.  $d_i$ ).<sup>5</sup>

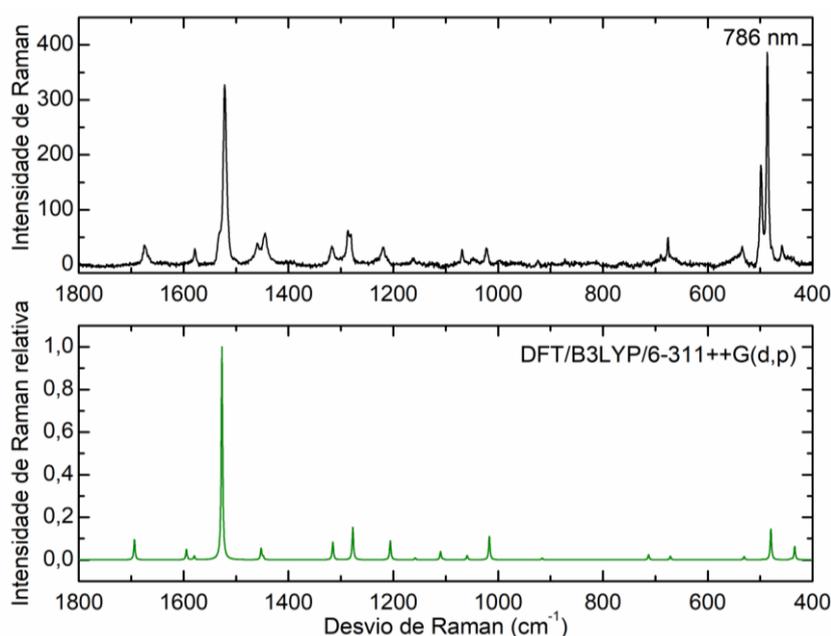


**Figura 3.24.** Gráficos  $d_{norm}$  de superfície de Hirshfeld tridimensional dos tipos de interações moleculares mais relevantes presentes no cristal de tioíndigo e gráficos bidimensionais das impressões digitais das interações do cristal de tioíndigo ( $d_e$  vs.  $d_i$ ), correspondendo a cada gráfico de superfície de Hirshfeld apresentado em cima.<sup>5</sup>

As parcelas de impressões digitais das interações no cristal de tioíndigo indicam que a maior contribuição para as interações intermoleculares são os contactos  $O\cdots H/H\cdots O$  (19,2%). As ligações de hidrogénio intermoleculares não/clássicas  $O\cdots H\cdots C$  desempenham uma função mais importante na estabilização da estrutura cristalina que as interações  $S\cdots H\cdots C$ , uma vez que os contactos  $S\cdots H/H\cdots S$  são menos presentes (12,9%). As interações  $C\cdots C$  são as segundas mais presentes, representando 18,5% dos

contactos, e ocorrem essencialmente em contactos de empilhamento paralelo entre os anéis das moléculas paralelas. Os contactos  $C\cdots H/H\cdots C$  e  $C\cdots H/C\cdots S$  são os menos presentes, com uma percentagem de 7,8 e 5,1%, respetivamente.

A Figura 3.25 apresenta o espectro experimental de Raman do tioíndigo comercial a 298 K (região de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ), em comparação com o espectro da molécula isolada do tioíndigo *trans* calculado ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram corrigidas com o fator de escala 0,978 e as intensidades das bandas foram calculadas como descrito anteriormente. No espectro calculado apresentado é possível identificar uma banda de maior intensidade a 1527  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à elongações  $C8=C19$ .



**Figura 3.25.** Espectro de Raman (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) do tioíndigo sólido (excitação a 786 nm, objetiva 100x, abertura de 600  $\mu\text{m}$ , tempo de aquisição de 10 s e 80 acumulações; espectro superior) e espectro calculado para a molécula de tioíndigo *trans* isolada (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978. As intensidades de Raman calculadas foram normalizadas relativamente à banda a 1527  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros apresentam-se razoavelmente coincidentes, confirmando as conclusões da análise de Hirshfeld de que as interações intermoleculares no sólido comercial são fracas, não afetando significativamente as vibrações moleculares.

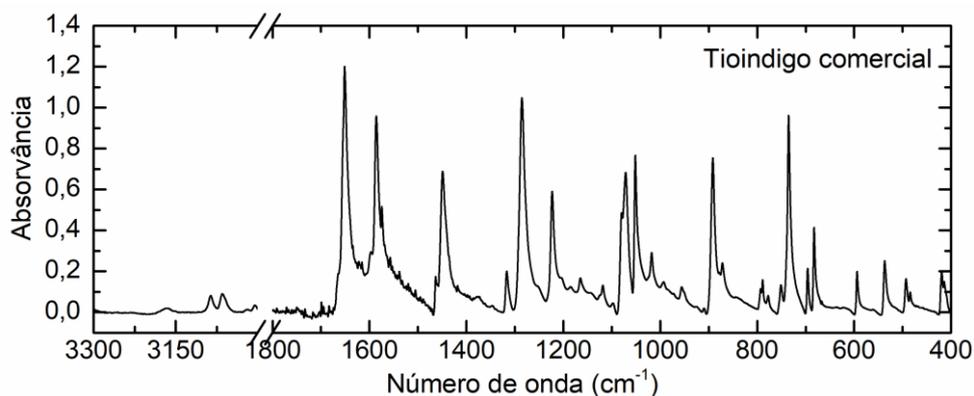
A molécula de tioíndigo tem 78 modos fundamentais de vibração, dos quais 39 são ativos em Raman, tendo sido possível identificar 17 destes modos experimentalmente. A Tabela 3.16 apresenta as atribuições das bandas experimentais com base em cálculos de DFT.

**Tabela 3.16.** Atribuição aproximada do espectro de Raman do tioíndigo na fase de sólido puro, frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.

Exp. (sólido puro)	Calc.			Descrição aproximada <sup>b</sup>
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	I (km mol <sup>-1</sup> )	
n.i.	3126	0,090	A <sub>g</sub>	$\nu$ CH + + + +
n.i.	3117	0,035	A <sub>g</sub>	$\nu$ CH + + + -
n.i.	3111	0,026	A <sub>g</sub>	$\nu$ CH + - - +
n.i.	3099	0,013	A <sub>g</sub>	$\nu$ CH + - + -
1672	1694	0,094	A <sub>g</sub>	$\nu$ C=O; $\nu$ C8=C19
1577	1595	0,049	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz
n.obs.	1580	0,019	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1521	1527	1,0	A <sub>g</sub>	$\nu$ C8=C19
1446	1452	0,055	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
n.obs.	1448	0,021	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1316	1315	0,084	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz
1284	1277	0,153	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1219	1205	0,089	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1162	1158	0,009	A <sub>g</sub>	$\delta$ CH
1067	1110	0,040	A <sub>g</sub>	$\nu$ C7-C8
n.obs.	1104	0,005	A <sub>g</sub>	$\nu$ C8-S
1045	1059	0,021	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1023	1017	0,110	A <sub>g</sub>	$\nu$ C4-C5
n.obs.	978	<0,001	B <sub>g</sub>	$\gamma$ CH + - + -
n.obs.	952	<0,001	B <sub>g</sub>	$\gamma$ CH + - - +
921	916	0,008	A <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
n.obs.	858	<0,001	B <sub>g</sub>	$\gamma$ CH + + - -
n.obs.	779	<0,001	B <sub>g</sub>	$\delta$ C=O; $\delta$ bz
n.obs.	733	0,001	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto
689	713	0,025	A <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
n.obs.	680	0,001	B <sub>g</sub>	$\tau$ bz; $\gamma$ C=O
675	671	0,017	A <sub>g</sub>	$\delta$ bz
533	531	0,016	A <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
n.obs.	495	0,003	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto
487	480	0,145	A <sub>g</sub>	$\nu$ C8-S
n.obs.	442	0,007	B <sub>g</sub>	$\tau$ bz; $\gamma$ C=O
460	434	0,063	A <sub>g</sub>	$\delta$ C8-S
n.i.	392	0,003	B <sub>g</sub>	$\tau$ bz; $\gamma$ C=O
n.i.	298	0,035	A <sub>g</sub>	$\delta$ bz; $\delta$ C=O
n.i.	224	0,025	A <sub>g</sub>	$\delta$ bz
n.i.	221	0,018	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	198	0,036	A <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
n.i.	132	0,028	B <sub>g</sub>	$\tau$ C8-C19
n.i.	89	0,001	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto

<sup>a</sup> simetria aplica-se unicamente às moléculas isoladas; <sup>b</sup>  $\nu$ , alongação;  $\delta$ , deformação angular no plano;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano;  $\tau$ , torção; bz, anel benzénico substituído; a designação esqueleto refere-se a modos distribuídos por toda a molécula; n.obs, não observado; n.i., não investigado; <sup>c</sup> ver numeração dos átomos na Figura 3.4.

A Figura 3.26 apresenta o espectro FTIR-ATR do tioíndigo na fase sólida à temperatura ambiente. O espectro apresenta bandas praticamente coincidentes com as do composto isolado em matriz de árgon (Figura 3.14), contudo é de notar um alargamento nas bandas do espectro FTIR-ATR. Estes resultados são pois consistentes com a informação já obtida a partir dos dados estruturais obtidos para o cristal e análise de Hirshfeld que demonstram que as interações intermoleculares no cristal do tioíndigo são bastante fracas, quase não existindo perturbação do potencial intramolecular pelo intermolecular.



**Figura 3.26.** Espectro de FTIR-ATR (3300-3000/1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) do tioíndigo sólido.

Tal como observado para o índigo, as bandas do espectro FTIR-ATR do tioíndigo apresentam ligeiros desvios para menores frequências, quando comparadas às vibrações do tioíndigo isolado em matriz. Por exemplo, as bandas mais intensas de vibração de alongação do carbonilo observadas a 1661 e 1598  $\text{cm}^{-1}$  na matriz encontram-se desviadas para 1651 e 1586  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente, no espectro FTIR-ATR. A banda a 901  $\text{cm}^{-1}$ , que se deve a elongações C-S, encontra-se desviada para 893  $\text{cm}^{-1}$  no FTIR-ATR. As 2 vibrações apresentadas envolvem átomos (O e S) que deverão estar diretamente envolvidos nas interações intermoleculares do cristal. O estabelecimento das novas interações enfraquece as interações intramoleculares existentes para a molécula isolada, justificando o desvio das vibrações para menores comprimentos de onda e o alargamento das bandas.

### **Ciba Blue 2B**

Para a molécula ciba blue 2b não foram encontradas estruturas de raios-X na literatura. Esta estrutura é necessária para a caracterização do ambiente intermolecular do ciba blue 2b a partir da análise de Hirshfeld, como realizado para o índigo e tioíndigo. Deste modo, foram realizadas várias tentativas de obtenção de

cristais puros de ciba blue 2b para posterior caracterização por difração de raios-X. Geralmente, na obtenção de cristais trabalha-se com uma solução saturada da molécula (num bom solvente) e prepara-se um ambiente que evolua ao longo do tempo de modo a promover a deposição ordenada do material na forma de um cristal. Este ambiente pode ser obtido por diminuição lenta da temperatura, ou com recurso à adição de um mau solvente.<sup>18</sup>

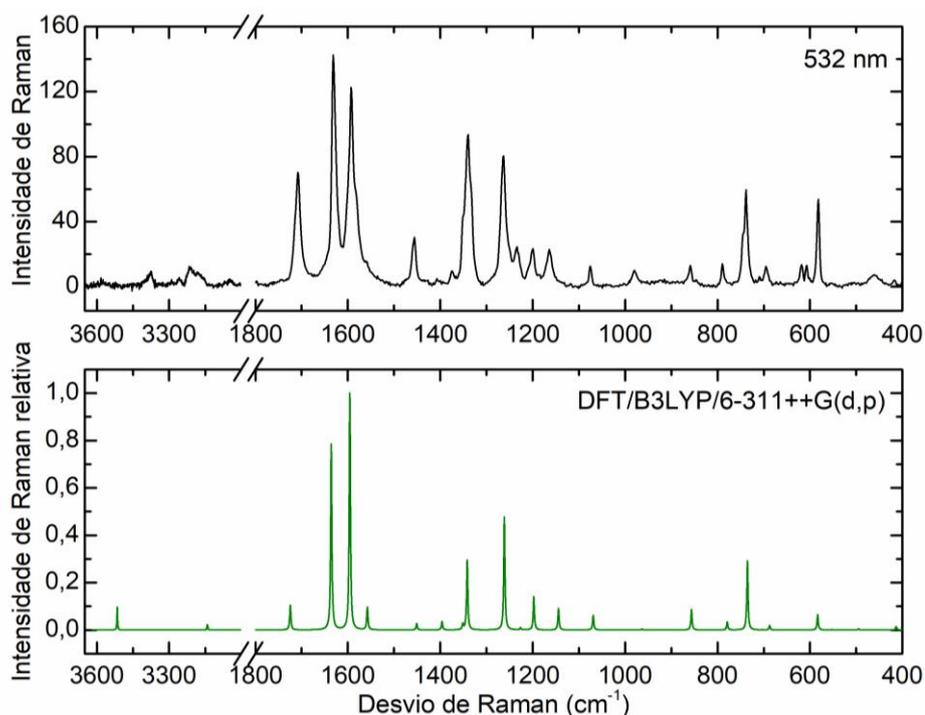
Experimentalmente foram testados dois métodos de cristalização: a difusão de vapor e evaporação lenta. A difusão de vapor consistiu na preparação de uma solução saturada de ciba blue 2b em diclorometano com recurso a um banho de temperatura e agitação. Esta solução foi colocada num copo maior com mau solvente (etanol) e o copo foi selado, guardado num frigorífico abaixo da temperatura ambiente de modo a diminuir a velocidade de difusão dos vapores. Seria de esperar que o vapor do etanol difundisse dentro do ambiente fechado penetrando na solução de ciba e que promovesse a formação de cristal. No método de evaporação lenta foi preparada uma solução saturada de ciba blue 2b em nitrobenzeno, sob agitação e aumento da temperatura. A solução foi transferida para uma placa de Petri e, seguidamente, pipetaram-se algumas gotas de um mau solvente (etanol) e cobriu-se com uma placa de Petri maior. A evaporação lenta dos solventes deveria provocar a organização das moléculas numa forma cristalina. Foram realizadas repetições das experiências sem sucesso, tendo sido apenas obtida a forma amorfa do composto.

Um artigo de 1956 reporta as diferenças entre os espectros de absorção no UV/Vis em solução e no estado sólido da molécula de índigo e derivados.<sup>19</sup> Dos resultados obtidos nesse trabalho, há um particularmente interessante, e que poderá ajudar a justificar a dificuldade sentida experimentalmente nas tentativas de obtenção de cristais do ciba blue 2b. Os autores verificaram que quando são introduzidos átomos de tamanho igual ou superior ao cloro (no caso do ciba blue 2b, os átomos de bromo) nas posições 3 e 7 do esquema de numeração de átomos apresentado na Figura 3.7, estes causam um impedimento estereoquímico, interferindo com a aproximação dos grupos amina e carbonilo de moléculas vizinhas e impedindo a formação das interações de hidrogénio intermoleculares responsáveis pela agregação das moléculas na rede cristalina.

Numa perspetiva futura seria interessante testar outros métodos de obtenção de cristais de ciba blue 2b, nomeadamente o teste de diferentes solventes para otimização das condições experimentais. Por exemplo, testar solventes que facilitem a formação de pontes de hidrogénio de modo a facilitar o empacotamento na rede cristalina.

A Figura 3.27 apresenta o espectro experimental de Raman de 3650-3000 e 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  do ciba blue 2b comercial a 298 K, em comparação com o espectro do ciba blue 2b *trans* (molécula isolada) calculado ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). No espectro calculado apresentado é possível identificar uma banda de maior intensidade a 1595  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde às elongações C=O e às deformações angulares no plano N-H. As intensidades de Raman calculadas foram normalizadas relativamente a esta banda.

A molécula ciba blue 2B tem 84 modos fundamentais de vibração, dos quais 42 vibrações são ativas em Raman, destas, 20 vibrações foram identificadas no espectro experimental. As atribuições das vibrações experimentais foram realizadas com base em cálculos de DFT e encontram-se descritas na Tabela 3.17.



**Figura 3.27.** Espectro de Raman (3650-3000/1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) do ciba blue 2B sólido (excitação a 532 nm, objetiva 100x, abertura de 600  $\mu\text{m}$ , tempo de aquisição de 10 s e 70 acumulações; espectro superior) e espectro calculado para a molécula de ciba blue 2b *trans* isolada (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978. As intensidades de Raman calculadas foram normalizadas relativamente à banda a 1595  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 3.28 apresenta o espectro FTIR-ATR do ciba blue 2b na fase sólida à temperatura ambiente. O espectro apresenta um perfil semelhante ao do composto isolado em matriz de argônio (Figura 3.15), mas podem notar-se algumas diferenças tal como observado para o índigo e tioíndigo, nomeadamente um alargamento das bandas acompanhado por um desvio para menores frequências.

A banda a 1143  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de argônio aparece com intensidade muito reduzida e é desviada para 1139  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de ATR. Esta vibração deve-se a elongações C-N. A molécula ao passar da fase isolada (matriz) para a fase sólida forma interações intermoleculares para a estabilização desta fase. Os grupos diretamente envolvidos nestas novas interações sofrem alterações no seu ambiente químico que afetam, ainda que ligeiramente, o potencial intramolecular vibracional. Por este motivo, o grupo NH do ciba blue 2b amorfo deverá estar envolvido em ligações intermoleculares com moléculas vizinhas,

**Tabela 3.17. Atribuição aproximada do espectro de Raman do ciba blue 2b na fase de sólido puro, frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,978.**

Exp. (sólido puro)	Calc.			Descrição aproximada <sup>b</sup>
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	I (km mol <sup>-1</sup> )	
3376	3515	0,096	A <sub>g</sub>	$\nu$ NH
3210	3142	0,022	A <sub>g</sub>	$\nu$ C4-H
n.obs.	3138	<0,001	A <sub>g</sub>	$\nu$ C6-H
1706	1724	0,104	A <sub>g</sub>	$\nu$ C=O; $\nu$ C=C
1629	1636	0,785	A <sub>g</sub>	$\nu$ C=O
1592	1595	1,0	A <sub>g</sub>	$\nu$ C=O; $\delta$ NH
n.obs.	1557	0,096	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1459	1451	0,027	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
1406	1396	0,036	A <sub>g</sub>	$\nu$ CN; $\delta$ CH
1373	1350	0,030	A <sub>g</sub>	$\delta$ NH
1339	1342	0,296	A <sub>g</sub>	$\nu$ C8-N
1265	1261	0,476	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ NH
1237	1226	0,010	A <sub>g</sub>	$\delta$ NH; $\delta$ CH
1200	1197	0,141	A <sub>g</sub>	$\delta$ NH; $\delta$ CH
1166	1144	0,090	A <sub>g</sub>	$\nu$ C1-C7
1074	1069	0,062	A <sub>g</sub>	$\nu$ CC bz; $\delta$ CH
981	963	0,004	A <sub>g</sub>	$\nu$ C7-C8
n. obs.	902	<0,001	B <sub>g</sub>	$\gamma$ CH + -
n.obs.	868	0,001	B <sub>g</sub>	$\gamma$ CH + +
861	856	0,086	A <sub>g</sub>	$\delta$ bz; $\nu$ C2-N
787	779	0,034	B <sub>g</sub>	$\gamma$ C=O; $\tau$ bz
n.obs.	779	0,033	A <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
738	735	0,291	A <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
n.obs.	704	0,001	B <sub>g</sub>	$\gamma$ C=O; $\tau$ bz
694	687	0,019	A <sub>g</sub>	$\delta$ bz; $\delta$ CN
583	583	0,064	A <sub>g</sub>	$\delta$ esqueleto
n.obs	552	0,002	B <sub>g</sub>	$\tau$ bz
n.obs.	497	0,002	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto; $\gamma$ NH
n.obs.	494	0,005	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto; $\gamma$ NH
n.obs.	414	0,014	B <sub>g</sub>	$\tau$ bz
n.i.	393	0,016	A <sub>g</sub>	$\delta$ bz
n.i.	347	0,067	A <sub>g</sub>	$\delta$ bz
n.i.	320	0,007	B <sub>g</sub>	$\gamma$ CN; $\tau$ bz
n.i.	291	0,070	A <sub>g</sub>	$\delta$ C=O; $\delta$ bz
n.i.	257	0,026	A <sub>g</sub>	$\delta$ C=O
n.i.	196	0,015	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	168	0,077	A <sub>g</sub>	$\nu$ CBr; $\delta$ bz
n.i.	152	0,005	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	103	0,068	A <sub>g</sub>	$\delta$ CBr
n.i.	95	0,022	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto
n.i.	79	0,122	A <sub>g</sub>	$\delta$ CBr
n.i.	53	0,150	B <sub>g</sub>	$\tau$ esqueleto

<sup>a</sup> simetria aplica-se unicamente às moléculas isoladas; <sup>b</sup>  $\nu$ , alongação;  $\delta$ , deformação angular no plano;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano;  $\tau$ , torção; bz, anel benzénico substituído; a designação esqueleto refere-se a modos distribuídos por toda a molécula; n.obs, não observado; n.i., não investigado; <sup>c</sup> ver numeração dos átomos na Figura 3.7.

com grande probabilidade formando ligações de hidrogénio que acarretam um deslocamento de carga e diminuição da força de ligação C-N, com o consequente desvio para menores frequências da sua frequência vibracional de alongação (e acentuado alargamento da banda devido à heterogeneidade das ligações de hidrogénio no sólido amorfo).

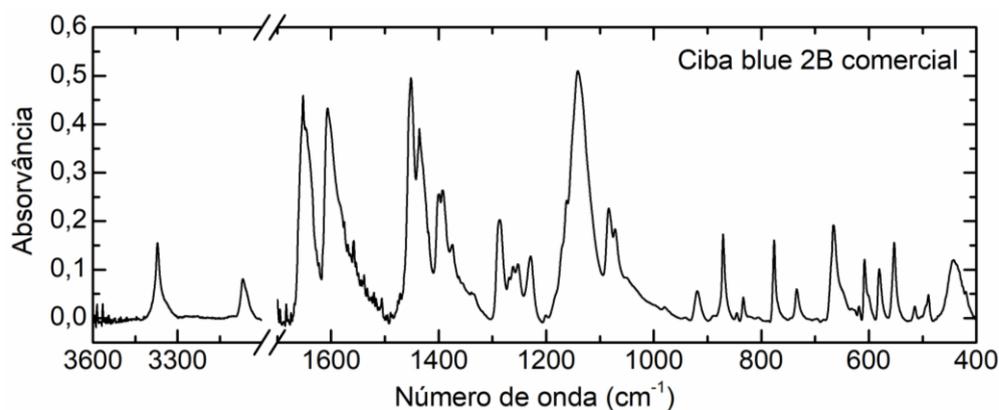


Figura 3.28. Espectro de FTIR-ATR (3600-3000/1700-400  $\text{cm}^{-1}$ ) do ciba blue 2b sólido.

### Índigo-carmim

De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada, não se encontram relatadas estruturas de raios-X do índigo-carmim na literatura. Assim, à semelhança do ciba blue 2b, não foi possível realizar a análise de superfície de Hirshfeld. Não são apresentados nesta Secção os resultados do estudo do IC no estado sólido puro, uma vez que este foi o composto escolhido para os estudos de complexação e os resultados em fase aquosa e sólida se apresentam no Capítulo 3.6, em que é também explorada a complexação do IC com os metais cobre(II), níquel(II) e zinco(II).

## 3.5. Complexos de índigo-carmim

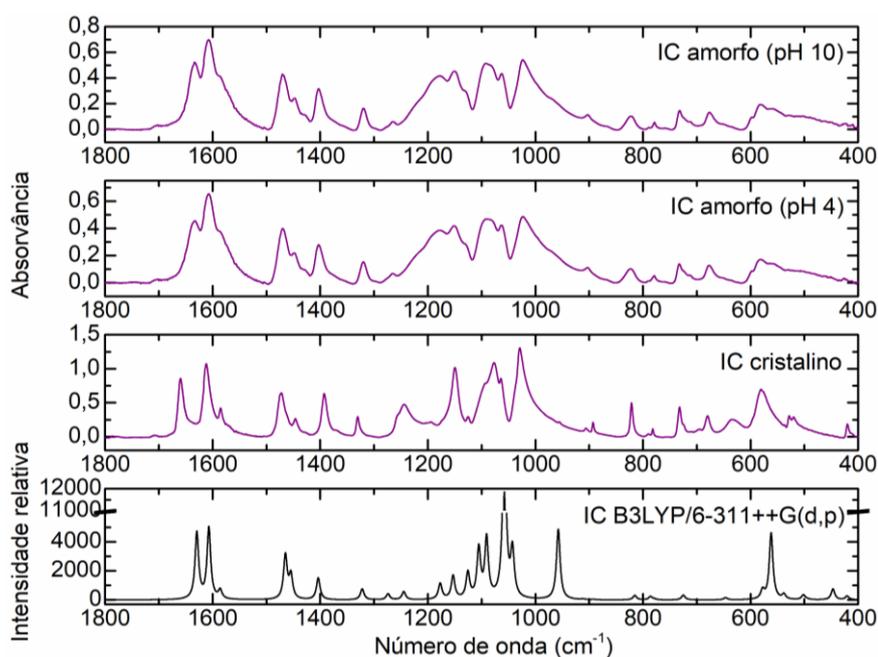
### 3.5.1. Caracterização do índigo-carmim

Neste capítulo será discutida a complexação nas fases aquosa e sólida do ligando IC com vários metais. Os estudos na fase sólida envolveram a preparação de soluções do IC com diversos metais, a diferentes valores de pH, posterior evaporação do solvente e utilização do sólido resultante na obtenção de espectros de FTIR-ATR. Deste modo, tornou-se necessário realizar um estudo preliminar por FTIR-ATR e DSC que permitisse analisar a influência que este processo de recristalização tem nas amostras, e analisar se a estrutura do IC sofre alterações na região de pH considerada, por inspeção dos respectivos espectros de FTIR-ATR. Para além disso, foi também feito um estudo preliminar de caracterização do IC utilizando as espectroscopias de RMN e de UV/Vis, que serviu de base aos estudos de complexação em solução aquosa. Os estudos espectroscópicos foram complementados com cálculos DFT das propriedades consideradas.

#### Espectroscopia de FTIR-ATR e DSC

Foram preparadas soluções aquosas de IC de concentração  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ , e o seu pH foi ajustado a 4, 6, 7, 8 e 10. As soluções foram deixadas à temperatura ambiente até total evaporação do solvente. Em todos os casos foi obtido um pó azul que foi utilizado para obtenção de espectros de FTIR-ATR (Figura S.1). Da comparação entre os espectros obtidos, foi possível concluir que na região de pH entre 4 e 10 o espectro de FTIR-ATR do IC não sofre alterações. Esta conclusão permitir-nos-á, aquando da análise dos espectros das misturas metal:ligando, excluir este fator como uma das justificações para o aparecimento de novos sinais ou desvios e alteração de intensidades dos sinais do IC.

Contudo, os espectros das amostras de pó obtidas a partir da evaporação das soluções de IC apresentam diferenças em relação ao espectro do índigo-carmim comercial. A Figura 3.29 apresenta os espectros de FTIR-ATR do IC obtido a partir de soluções a pH 10 e a pH 4, do IC na sua forma comercial e o espectro IR calculado ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), considerando parcialmente os efeitos do solvente  $\text{H}_2\text{O}$  (utilizando o modelo IEFPCM). As frequências do espectro teórico apresentado foram multiplicadas por um fator de escala otimizado (0,984). O fator de escala apropriado foi obtido a partir do ajuste linear entre as frequências vibracionais calculadas e as frequências vibracionais experimentais da amostra de IC comercial. Este ajuste linear, apresentado na Figura S.2, foi realizado tendo em conta 8 frequências vibracionais experimentais na região  $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .



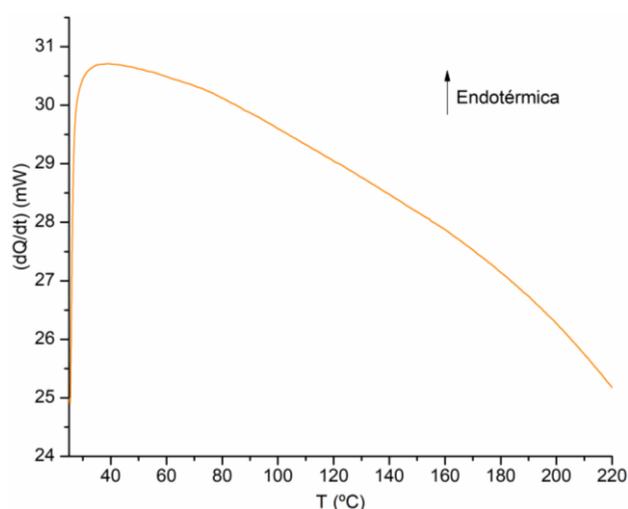
**Figura 3.29.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções aquosas de IC  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  para pH 9,95 e 4,13 (espectro superior e central superior), espectro de FTIR-ATR do IC comercial (espectro central inferior) e espectro de infravermelho calculado para o IC considerando os efeitos do solvente  $\text{H}_2\text{O}$  (IEFPCM) (espectro inferior). As frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,984.

Efetivamente, os espectros do IC recristalizado a partir de soluções a pH 10 e 4 são semelhantes, contudo, há diferenças muito significativas quando comparados com o espectro do IC na sua forma comercial. Numa primeira análise, é possível verificar um alargamento, menor definição e ligeiro arredondamento das bandas das amostras recristalizadas. Além disso, observam-se alguns desvios nas frequências das bandas, nomeadamente da banda devida aos grupos carbonilo, que surge a  $1659 \text{ cm}^{-1}$  para o IC comercial e surge desviada para menor frequência nos espectros dos sólidos das amostras recristalizadas ( $1635 \text{ cm}^{-1}$ ). Numa primeira tentativa de explicar as diferenças observadas entre os espectros, foram consideradas as possibilidades de existir água residual nas amostras (considerando que a evaporação ao ar e à temperatura ambiente possa não ter sido suficiente para eliminar toda a água das amostras) ou de o composto obtido ser um solvato. Deste modo, recorreu-se à técnica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) para verificar se existia ou não água presente nas amostras sólidas de IC.

A DSC é um método de análise térmica, no qual é medida a diferença de energia entre a amostra em estudo e uma referência em função da temperatura. Neste trabalho foi usado um equipamento de DSC de potência compensada. Este tipo de equipamento apresenta sistemas de aquecimento individuais para a amostra e referência, e caso a amostra sofra uma transformação endotérmica é fornecida energia de forma a

compensar esta diferença de temperatura. Estas transformações dão origem a picos na curva de DSC, que permitem obter informações acerca da entalpia da transformação e temperatura da transição nos intervalos de temperatura sob estudo.<sup>20</sup>

O IC apresenta temperatura de fusão superior a 300 °C e a temperatura de ebulição da água é 100 °C, logo, obtendo a curva de DSC da amostra de IC recristalizada por evaporação ao ar, será possível verificar se existe um evento térmico correspondente à vaporização da água. Foi preparada uma solução aquosa de IC (pH de dissolução 4,88) que foi deixada a evaporar ao ar numa placa de Petri. Foi obtida a curva de DSC do pó de IC resultante, no sentido de aquecimento da amostra de 25 a 220 °C, Figura 3.30.



**Figura 3.30.** Curva de DSC da amostra obtida por evaporação de uma solução aquosa de IC, no sentido do aquecimento.  $|\beta| = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

A curva de DSC do aquecimento de IC não apresenta nenhuma transição de fase ou pico indicativo de perda do solvente (pico endotérmico no máximo até 120 °C), que seria observado caso houvesse água presente na amostra. Conclui-se que as amostras de IC recristalizadas não são solvatos e que o método utilizado é adequado para a recuperação da amostra sólida de IC. Excluída esta hipótese, foi avançada a possibilidade de que durante o processo de dissolução do IC comercial em água, e evaporação do solvente, o composto perca a sua forma cristalina original. O IC comercial aparenta encontrar-se na sua forma cristalina, justificando as bandas de absorção no espectro FTIR-ATR estreitas e com picos bem definidos. Quando dissolvido e após evaporação do solvente nestas condições, deverá formar-se a forma amorfa do sólido. É de esperar que numa transição de fase em que há reorganização das moléculas na rede cristalina, os grupos carbonilo sejam os mais afetados por se apresentarem disponíveis para envolvimento em pontes de

hidrogénio. A fase amorfa é caracterizada por uma maior liberdade de movimento das moléculas no espaço, o que pode permitir o estabelecimento de ligações intermoleculares mais fortes do que quando organizadas num cristal. Esta justificação pode explicar o desvio da banda de elongação do grupo C=O de 1659 cm<sup>-1</sup> no espectro do IC cristalino, para 1635 cm<sup>-1</sup>, uma vez que na fase amorfa este átomo de oxigénio pode estar envolvido em múltiplas ou mais fortes ligações de hidrogénio intermoleculares, enfraquecendo a ligação C=O e, assim, desviando-a para frequências mais baixas.

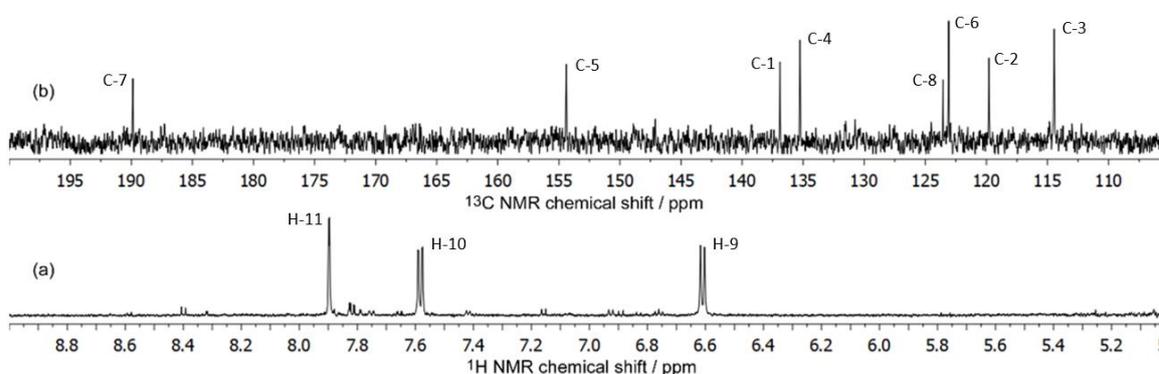
O tratamento químico das misturas de ligando e metal em solução aquosa e a preparação de sólidos para obtenção de espectros de FTIR-ATR (resultados que serão discutidos nos próximos capítulos) foram realizados seguindo o mesmo procedimento apresentado para o ligando. Dessa forma, os espectros experimentais do IC apresentados no capítulo seguinte para comparação dos reagentes com as misturas de ligando e metal serão sempre os espectros da fase amorfa.

O espectro de IR calculado ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) do IC reproduz razoavelmente bem as bandas principais do sólido amorfo, em particular, na região entre 1800 e 1300 cm<sup>-1</sup> (Figura 3.29). Nesta zona são observadas no espectro experimental do IC amorfo bandas a 1635, 1608, 1588, 1471, 1448, 1403 e 1320 cm<sup>-1</sup>, que são previstas a 1629, 1607, 1586, 1465, 1455, 1404 e 1322 cm<sup>-1</sup>, respetivamente. A banda prevista a 1629 cm<sup>-1</sup> é atribuída essencialmente à elongação das ligações C=O, as bandas a 1607 e 1586 cm<sup>-1</sup> são devidas principalmente às vibrações de elongação C=C dos anéis, a banda a 1465 cm<sup>-1</sup> é devida a elongações C=C dos anéis conjugadas com deformação angular das ligações C-H no plano e a banda a 1455 cm<sup>-1</sup> é devida principalmente a deformações angulares N-H. A banda calculada a 1404 cm<sup>-1</sup> é devida a deformações angulares no plano das ligações C-H e N-H e a banda a 1322 cm<sup>-1</sup> a elongações C-C nos anéis. A região abaixo de 1300 cm<sup>-1</sup> não apresenta tão boa concordância entre os espectros, sendo as diferenças entre os espectros teóricos e experimentais possivelmente devidas a interações intermoleculares estabelecidas entre as moléculas do ligando na fase sólida. Apresenta-se uma tentativa de atribuição de alguns modos de vibração desta região: as bandas experimentais observadas a 822, 780, 733 e 582 cm<sup>-1</sup> correspondem provavelmente às bandas previstas a 815, 786, 725 e 562 cm<sup>-1</sup>. A banda prevista a 815 cm<sup>-1</sup> é devida a deformações angulares para fora do plano das ligações os C-H. As bandas a 786, 725 e a banda muito intensa a 562 cm<sup>-1</sup> correspondem a deformações angulares no plano do esqueleto da molécula.

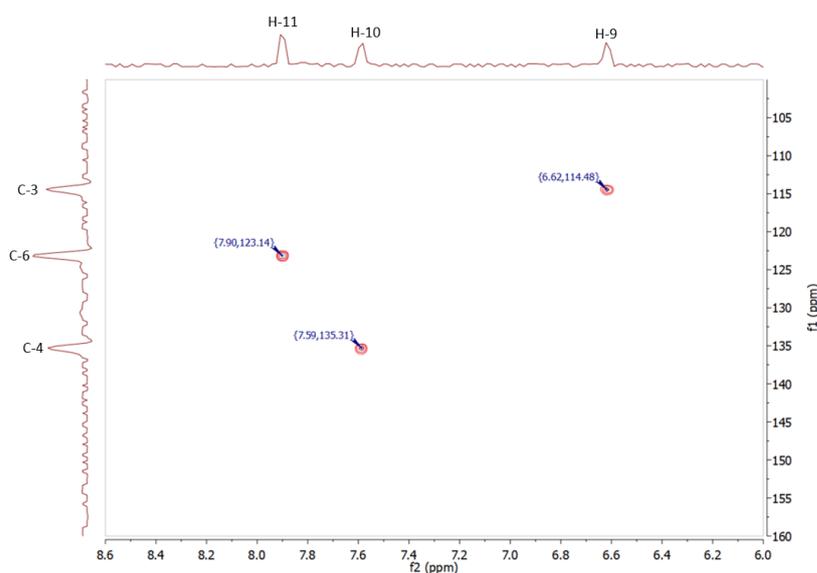
## Espectroscopia de RMN

Com vista à atribuição dos sinais RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do ligando livre, IC (Figura 3.10), obtiveram-se os espectros unidimensionais de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (Figura 3.31) e os bidimensionais HSQC e HMBC (Figura 3.32 e Figura 3.33, respectivamente) de uma solução de IC, em  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pH}^* 8.05$ .

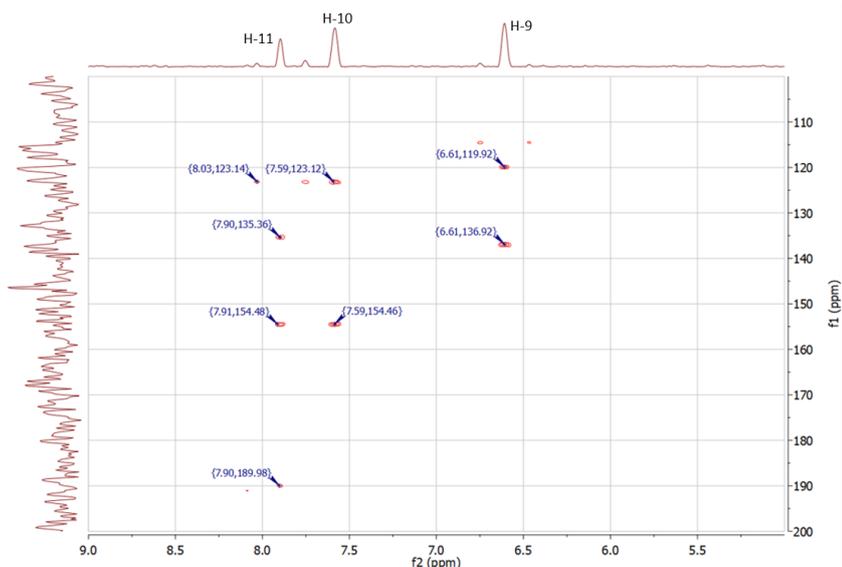
A partir dos espectros bidimensionais de HSQC e HMBC é possível correlacionar sinais de  $^{13}\text{C}$  de núcleos de átomos de C com sinais de  $^1\text{H}$  de núcleos de átomos de H diretamente ligados, enquanto dos espectros bidimensionais de HMBC é possível estabelecer correlações de sinais de  $^{13}\text{C}$  de núcleos de átomos de C com sinais de  $^1\text{H}$  de núcleos de átomos de H ligados a átomos de C (ou de outros, como por exemplo átomos de N) vizinhos. As atribuições estabelecidas são as que contam na Figura 3.31.



**Figura 3.31.** Espectros RMN de (a)  $^1\text{H}$  e (b)  $^{13}\text{C}$  de uma solução em  $\text{D}_2\text{O}$  de IC  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8.05$ , Temp. 298K.



**Figura 3.32.** Espectro RMN-2D HSQC de uma solução em  $\text{D}_2\text{O}$  de IC  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8.05$ , Temp. 298K.



**Figura 3.33.** Espectro RMN-2D HMBC de uma solução em D<sub>2</sub>O de IC 5 mmol dm<sup>-3</sup>, pH\* 8.05, Temp. 298K.

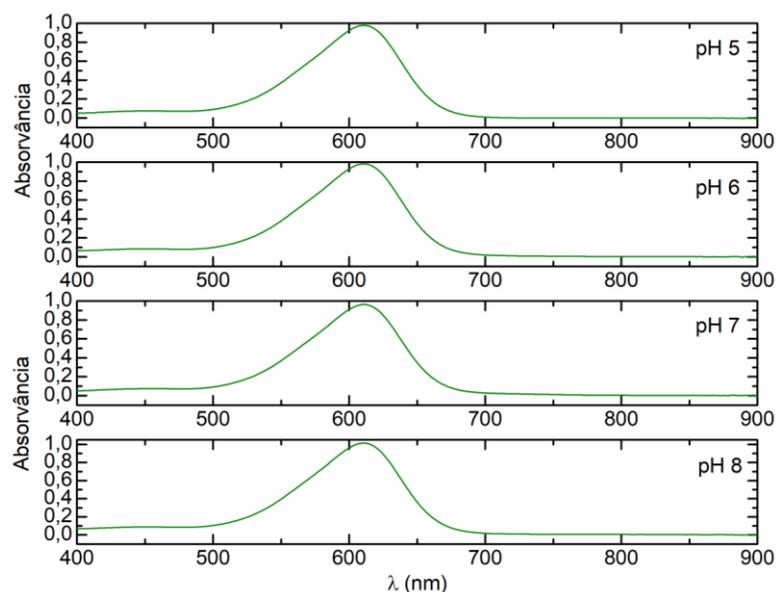
**Tabela 3.18.** Desvios químicos RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (δ/ppm) experimentais (em H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) e calculados (em solução aquosa ao nível B3LYP/GIAO/6-311++G(d,p)) para o ligando livre IC (a numeração dos átomos é a indicada na Figura 3.10).

	δ <sup>1</sup> H RMN (exp.)	δ <sup>1</sup> H RMN (calc.)		δ <sup>13</sup> C RMN (exp.)	δ <sup>13</sup> C RMN (calc.)
H9	6,60	7,29	C1	136,89	124,54
H10	7,58	8,01	C2	119,95	160,44
H11	7,90	8,30	C3	114,59	117,75
H35	- <sup>a</sup>		C4	135,27	142,60
			C5	154,40	156,11
			C6	123,09	127,67
			C7	189,88	197,54
			C8	123,55	129,77

<sup>a</sup> Não observado neste solvente (D<sub>2</sub>O). <sup>b</sup> O cálculo para a molécula isolada não dá uma previsão realista dos desvios RMN de <sup>1</sup>H dos prótons NH nem dos desvios de <sup>13</sup>C dos grupos carbonilo, uma vez que estes grupos são fortemente afetados por pontes de hidrogénio estabelecidas com os solventes e com moléculas vizinhas.

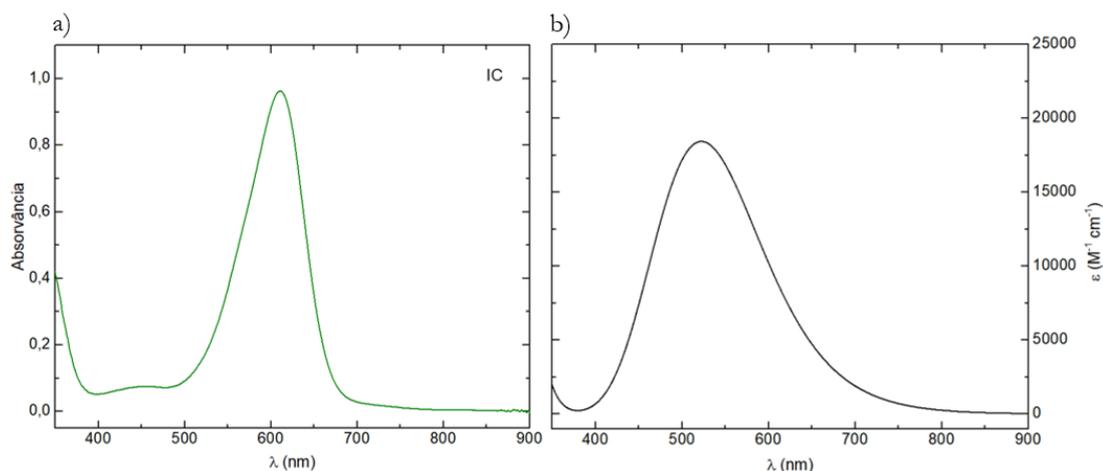
### Espectroscopia de UV/Vis e cálculos TD-DFT

Foram preparadas soluções aquosas de IC de concentração 1x10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>, o seu pH foi ajustado a 5, 6, 7 e 8, e foram obtidos os seus espectros de absorção no UV/Vis (Figura 3.34). Da comparação entre os espectros obtidos, foi possível concluir que na região de pH entre 5 e 8 o espectro de absorção do IC não sofre alterações. Esta conclusão permitir-nos-á, aquando da análise dos espectros das misturas metal:ligando, excluir este fator como uma das justificações da alteração no comprimento de onda máximo de absorção da banda do IC.



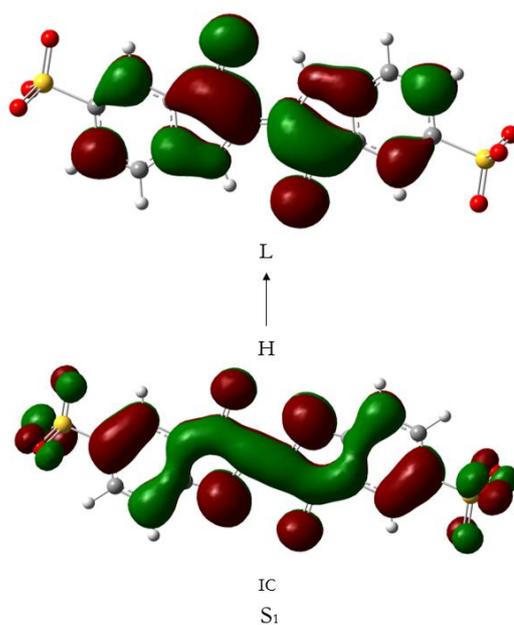
**Figura 3.34.** Espectros de absorvância no UV/Vis de uma solução aquosa de IC  $1 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , a pH 5, 6, 7 e 8.

Numa tentativa de interpretar os resultados de absorção no UV/Vis do IC, foi calculado o seu espectro por TD-DFT, ao nível de teoria CAM-B3LYP/Lan2DZ/6-311++G(d,p), considerando parcialmente os efeitos do solvente  $\text{H}_2\text{O}$  (IEFPCM). A Figura 3.36 apresenta a comparação entre os espectros de absorção experimental (Figura 3.35.a) e calculado do IC *trans* (Figura 3.35.b). Conclui-se, que na região apresentada (350 a 900 nm) perfil do espectro do IC é previsto corretamente. Nesta região o espectro experimental apresenta uma banda de absorção com máximo a 610 nm e o espectro experimental a 522 nm.



**Figura 3.35.** **a)** Espectro de absorvância no UV/Vis de uma solução aquosa de IC  $1 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ; **b)** Espectro de UV/Vis calculado ao nível TD-DFT CAM-B3LYP/Lan2DZ/6-311++G(d,p) em  $\text{H}_2\text{O}$  (IEFPCM) do IC *trans*.

Os cálculos TD-DFT, além de permitirem prever os espectros de absorção no UV/Vis, permitem determinar a natureza dos estados excitados das moléculas de ligando em solução. Os cálculos preveem para o ligando uma banda a 522 nm, que corresponde à banda experimental observada a 610 nm. Esta banda deve-se a uma transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre a orbital ocupada de mais elevada energia (HOMO) e a orbital desocupada de menor energia (LUMO) do ligando (Figura 3.36), tem força de oscilador  $f = 0,458$  e energia 2,37 eV.



**Figura 3.36.** Principal transição que contribui para o estado excitado  $S_1$  do ligando IC, correspondente à banda experimental observada a 610 nm (TD-DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p), IEFPCM ( $H_2O$ )).

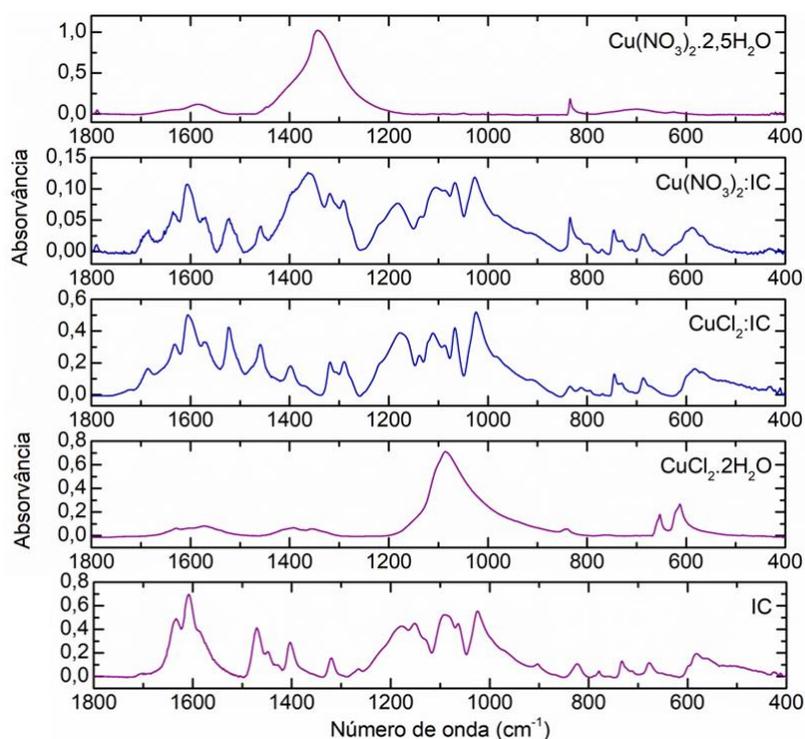
### 3.5.2. Complexos de Cu(II) e Índigo-Carmim

Vários estudos publicados exploram a complexação de índigo-carmim com Cu(II) em meio aquoso, apresentando como conclusão consensual a identificação de pelo menos um complexo metálico estável formado, mas discordando quanto ao número de complexos, suas estequiometrias e pH mais favorável. Estes trabalhos abordaram maioritariamente estudos de espectroscopia de absorção no UV/Vis com recurso ao método de Job para identificação de estequiometrias. De notar que alguns trabalhos foram realizados com o sal nitrato de cobre e outros com cloreto de cobre, podendo ser este um dos motivos da falta de concordância quanto às estruturas propostas para os complexos, uma vez que reagentes diferentes podem promover a formação de complexos diferentes. Num estudo puramente fotofísico foi proposta a formação de um complexo a pH 10, com estequiometria 2:1 (metal:ligando), não sendo especificado se o reagente cobre(II) se encontrava na forma de sal de cloreto ou de nitrato.<sup>21</sup> Em 2014, foi publicado outro estudo em que além de um complexo 1:2 (metal:ligando), detetado a pH 5,2, foi também reportado um complexo 1:1 a pH 9,4, sendo que neste estudo foi utilizado cloreto de cobre na preparação dos complexos.<sup>22</sup> Foi, também, reportado o espectro de infravermelho da mistura do íon metálico (do sal nitrato de cobre) com o ligando, num trabalho de 1984, em que foi feita a atribuição das principais bandas de absorção.<sup>23</sup> Mais tarde, em 2017, outros autores utilizaram a espectroscopia de infravermelho de modo a tirar algumas conclusões acerca de possíveis locais de coordenação do ligando ao metal (nitrato de cobre), propondo o envolvimento dos grupos amina e carbonilo. Contudo, este estudo foi realizado numa mistura de solventes, H<sub>2</sub>O/DMSO (4:1 v/v), em condições diferentes das usadas no trabalho apresentado nesta dissertação, pelo que nesse caso pode ter sido obtida uma espécie diferente da que se obteria se o solvente fosse apenas H<sub>2</sub>O.<sup>24</sup> Assim, surge a necessidade de realizar uma caracterização estrutural mais exaustiva, recorrendo a técnicas avançadas que permitirão obter informação adicional e aprofundar o estudo da complexação entre cobre(II) e índigo-carmim.

Foram preparadas soluções aquosas de Cu(II):IC utilizando cloreto de cobre ou nitrato de cobre. O pH das soluções foi ajustado ao valor pretendido e estas foram deixadas à temperatura ambiente até total evaporação do solvente. Em todos os casos foi obtido um pó azul, posteriormente utilizado para obtenção de espectros de FTIR-ATR. Foram igualmente obtidos espectros de FTIR-ATR do sólido resultante da evaporação do solvente de soluções aquosas do metal, tanto do cloreto de cobre como nitrato de cobre, ajustadas a diferentes valores de pH (apresentados nas Figura S.3 e Figura S.4). A Figura 3.37 apresenta a comparação entre os espectros dos sólidos obtidos a partir de soluções aquosas de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, e de misturas destes sais com IC e do ligando.

Observando a figura, é de notar que os espectros das amostras metal:ligando sugerem, para ambos os sais, formação do mesmo tipo de complexo(s), uma vez que as novas bandas detetadas relativamente ao

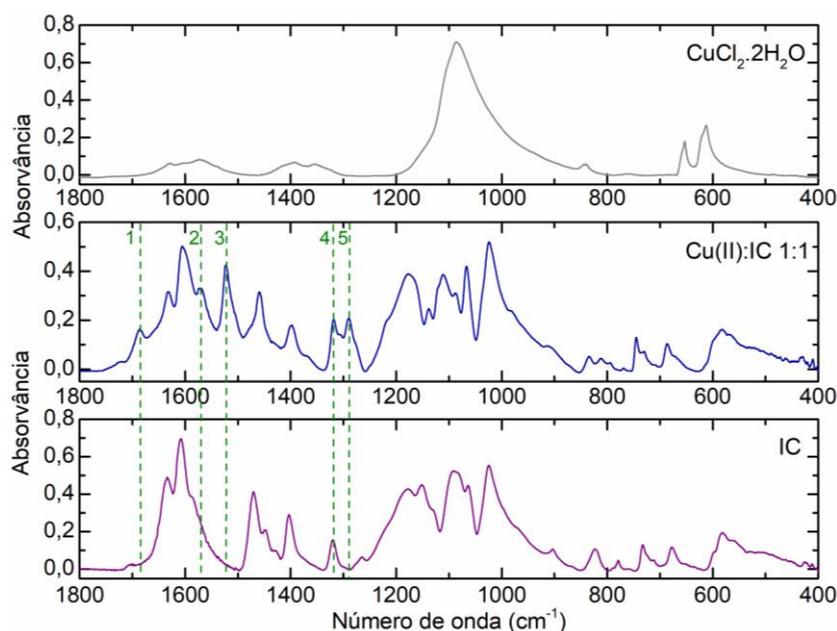
espectro do ligando são iguais em ambos os espectros. Os dois espectros das amostras metal:ligando são muito similares, com exceção da região entre 1250 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , em que o espectro  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{IC}$  apresenta uma banda relativamente larga que prejudica a análise do mesmo, numa região considerada importante para a detecção de indícios de complexação. Esta banda muito larga deverá ter contribuição de vibrações dos grupos nitrato presentes na amostra (com origem no reagente  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ), uma vez que se observa no espectro deste sal uma banda de absorção muito intensa a 1343  $\text{cm}^{-1}$ . Quando é utilizado o cloreto de cobre como sal este problema não é observado, possivelmente porque, apesar de o sal apresentar uma banda de absorção intensa a 1086  $\text{cm}^{-1}$ , após ocorrência de complexação entre o IC e o  $\text{Cu}(\text{II})$ , os iões  $\text{Cl}^-$  não terão contribuição significativa para o espectro de infravermelho. Além disso, o espectro de  $\text{CuCl}_2:\text{IC}$  sugere que com este sal o grau de complexação é maior, uma vez que as novas bandas do complexo (que serão discutidas em detalhe no seguimento deste capítulo) aparentam ser mais intensas relativamente às bandas características do ligando livre. Por estes motivos, foi escolhido o sal  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para a realização das experiências seguintes e apresentam-se unicamente espectros de amostras obtidas a partir de soluções preparadas com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na discussão dos resultados de FTIR-ATR.



**Figura 3.37.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir das soluções aquosas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  a pH 8,17, de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}:\text{IC}$  10:5  $\text{mmol dm}^{-3}$  a pH 8,13, de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{IC}$  10:10  $\text{mmol dm}^{-3}$  a pH 9,94, de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a pH 10,11 e do ligando IC a pH 8,07.

A Figura 3.38 apresenta os espectros na região de 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra de pó obtida a partir de uma solução de concentração 5:10  $\text{mmol dm}^{-3}$  e pH 10, em comparação com os espectros dos sólidos obtidos a partir de soluções dos reagentes. O espectro da amostra Cu(II):IC apresenta diferenças significativas relativamente aos espectros dos reagentes, concluindo-se que o espectro da amostra evidencia a formação de complexo. Observa-se o surgimento de novas bandas ou aumento da intensidade de bandas existentes nos espectros dos reagentes, nomeadamente as bandas a 1685 (banda 1), 1572 (banda 2), 1522 (banda 3), 1321 (banda 4) e 1288  $\text{cm}^{-1}$  (banda 5).

A região do espectro entre 4000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  (Figura S.5) é dominada por uma banda intensa que poderá ser devida às vibrações de alongação simétrica e anti-simétrica das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  eventualmente coordenadas nos complexos ou alguma água presente nas amostras.



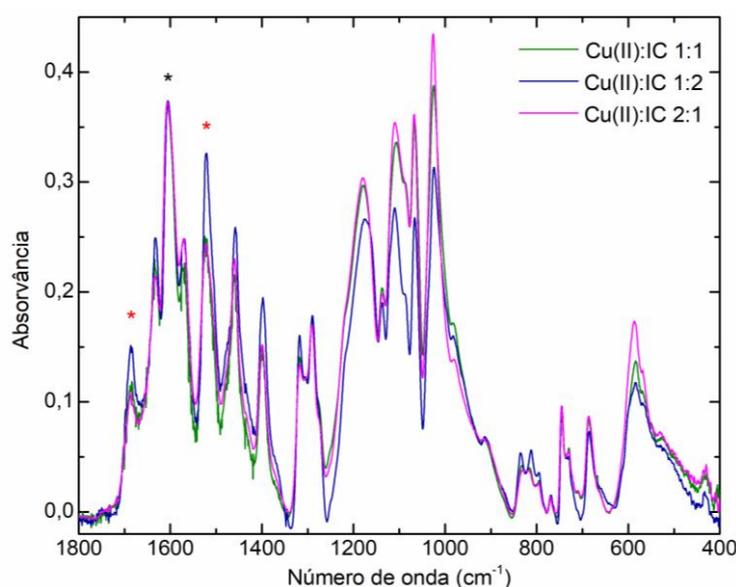
**Figura 3.38.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a pH 10,11 (espectro superior), Cu(II):IC 0,010:0,010  $\text{mol dm}^{-3}$ , a pH 9,95 (espectro central) e do IC, a pH 9,95 (espectro inferior).

Para além das condições já referidas (Figura 3.38) no estudo do sistema Cu(II):IC por FTIR-ATR foram consideradas as razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (M:L), aos valores de pH 4, 6, 7, 8 e 10 (Figura S.6, Figura S.7 e Figura S.8). Verificou-se que na fase sólida, e para todas as condições analisadas, deverá existir um único complexo, uma vez que, apesar das diferentes intensidades relativas das bandas, os espectros apresentam um perfil muito semelhante entre si. Para as várias razões molares 1:1, 1:2 e 2:1, o pH 8 aparenta ser o mais favorável à complexação, uma vez que nestas condições observa-se maior intensidade das novas bandas de

absorção 1, 2, 3, 4 e 5, sem o risco de precipitação de hidróxido do metal associado a valores de pH muito elevados.

O estudo de 2017,<sup>24</sup> já referido na Introdução, apresenta dados de FTIR acerca do comportamento de complexação do IC com Cu(II). O espectro de IC+Cu(II) apresentado nesse trabalho não é coincidente com o obtido experimentalmente nesta dissertação, nomeadamente as novas bandas 1 e 3, atribuídas neste trabalho ao complexo Cu(II):IC, não se identificam nos espectros desse trabalho. Contudo, nesse estudo foram utilizados solventes diferentes, pelo que é plausível admitir que os autores podem ter obtido um complexo Cu(II):IC diferente do obtido neste trabalho.

A Figura 3.39 apresenta os espectros na região de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$  das amostras de pó obtidas a partir das soluções aquosas de razões molares 1:1, 1:2 e 2:1 (Cu(II):IC) a pH próximo de 8. Verifica-se, mais uma vez, que nesta região o perfil de bandas é semelhante em todos os espectros, apenas diferindo nas intensidades relativas das bandas, pelo que se conclui que deverá estar presente um único complexo dominante nas amostras sólidas.



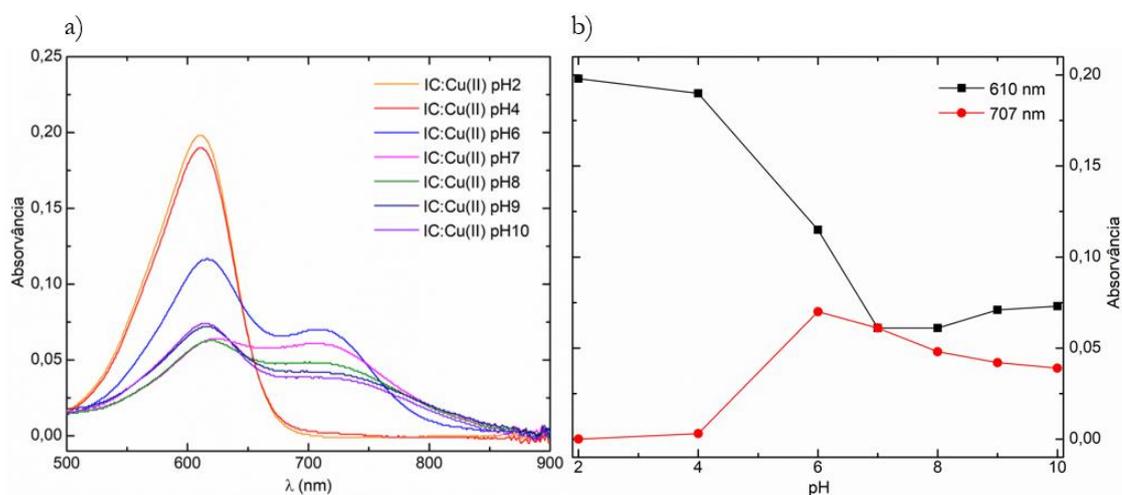
**Figura 3.39.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{IC}$  10:10, 5:10 e 10:5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , a pH 8,11; 7,95 e 8,00, respetivamente.

O espectro da amostra de razão molar 1:2 Cu(II):IC (em que se espera que seja favorecido um complexo de estequiometria 1:2) apresenta intensidades relativas entre os máximos das bandas de absorção que parecem evidenciar uma maior presença de complexo na amostra, em comparação com os espectros de razão molar 1:1 e 2:1. Isto é particularmente evidente no que diz respeito às duas novas bandas 1 e 3

(identificadas com \* vermelho na Figura 3.37), atribuídas ao complexo Cu(II)/IC, relativamente à banda a  $1608\text{ cm}^{-1}$  do ligando livre (identificada com \* preto na mesma figura). Estes resultados sugerem que em fase sólida existe um complexo dominante de estequiometria 1:2 Cu(II):IC.

A complexação entre IC e Cu(II) foi igualmente estudada por espectroscopia de absorção no UV/Vis. Com a indicação dos resultados em fase sólida de que a estequiometria 1:2 (M:L) seria a mais favorável e com a informação da possibilidade de formação de complexos de estequiometrias 1:1 e 2:1, reportados na literatura, no presente estudo em fase aquosa realizaram-se trabalhos de modo a otimizar as condições para a formação de complexos em solução. Nestes estudos preliminares foram utilizadas condições de excesso de metal numa tentativa de promover a complexação, a diferentes valores de pH, de modo a permitir analisar a influência do pH na formação dos complexos.

Foi analisada a interação entre o ligando IC, numa solução de concentração  $1 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ , e o nitrato de cobre, na concentração  $1 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ , na gama de pH 2-10. A Figura 3.40.a) apresenta os espectros de absorção da solução aquosa de IC e Cu(II), numa proporção de 10:1 (M:L), para vários valores de pH. A Figura 3.40.b) apresenta a variação da intensidade das bandas de absorção a 610 nm (do IC) e a 707 nm (do complexo) da solução aos diferentes valores de pH.



**Figura 3.40.** Espectros de absorvância de uma solução aquosa de IC:Cu(II)  $1 \times 10^{-5}$ : $1 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$  a pH 2,08; 4,13; 6,13; 6,97; 7,84; 8,99 e 9,97; b) Gráfico da intensidade das bandas de absorção a 610 e 707 nm em função do pH.

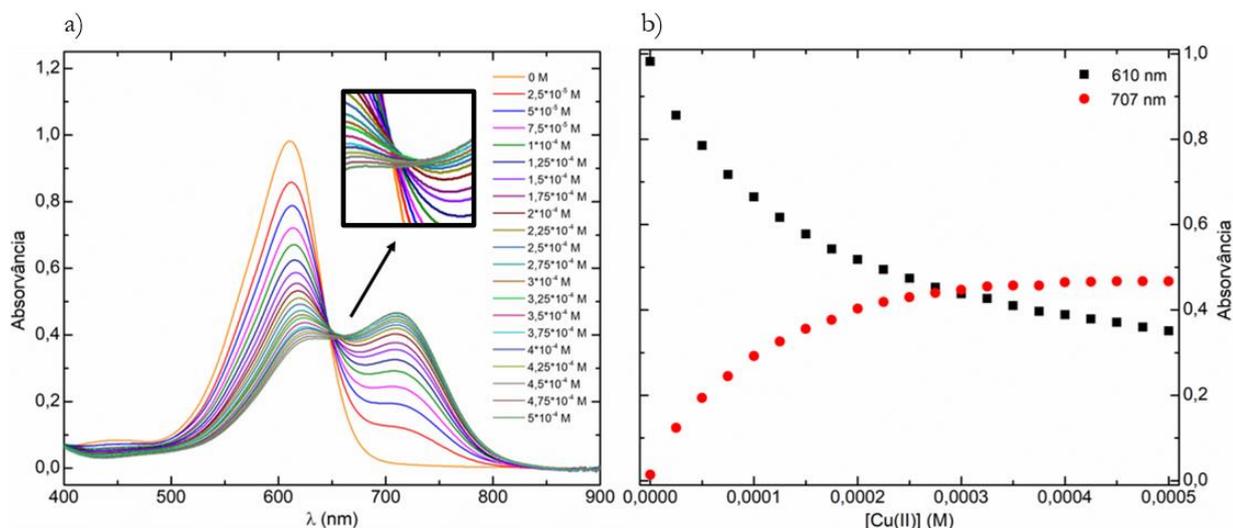
É possível verificar que o aumento de pH de 2 para 6 favorece a formação de complexos, com o aparecimento de uma nova banda de absorção a 707 nm e diminuição simultânea da intensidade de absorção

da banda do ligando livre a 610 nm. A pH 7 verificou-se precipitação da solução, o que se manifestou no aumento da largura e menor definição dos máximos das bandas de absorção.

Também foi estudado o efeito do pH numa solução aquosa de metal Cu(II) de concentração  $6,25 \times 10^{-3} \text{ M}$ . O espectro desta solução apresenta uma banda com máximo a 793 nm, não coincidente com a nova banda atribuída ao complexo, a 707 nm. Variando o pH desta solução identificou-se a precipitação de hidróxidos do metal na solução acima de pH 7. Este estudo permitiu compreender que a precipitação da solução de IC:Cu(II) é devida à formação de hidróxidos do metal e que, a partir de pH 7, os iões hidróxido competem pelo Cu(II) e levam à diminuição da concentração de complexos Cu(II):IC.

Concluiu-se, à semelhança dos estudos de FTIR-ATR, que o aumento de pH favorece a formação de complexo(s) Cu(II):IC, contudo, quando atingido o valor 7, o metal precipita na forma de hidróxido de Cu(II) e a concentração de IC livre aumenta, como se verifica pelo aumento de intensidade da banda de absorção a 610 nm para a solução aos valores de pH 9 e 10. Assim, conclui-se que o pH ideal, em que a intensidade da banda de absorção atribuída a complexo(s) Cu(II):IC é máxima, é próximo de pH 6.

Foram obtidos espectros de absorção em função do comprimento de onda para uma solução de IC de concentração  $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , a pH 6, com sucessivas adições (10  $\mu\text{L}$  em cada adição) de uma solução de Cu(II). Cada adição de solução de Cu(II) correspondeu a um incremento de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  da concentração de Cu(II) (Figura 3.41.a).

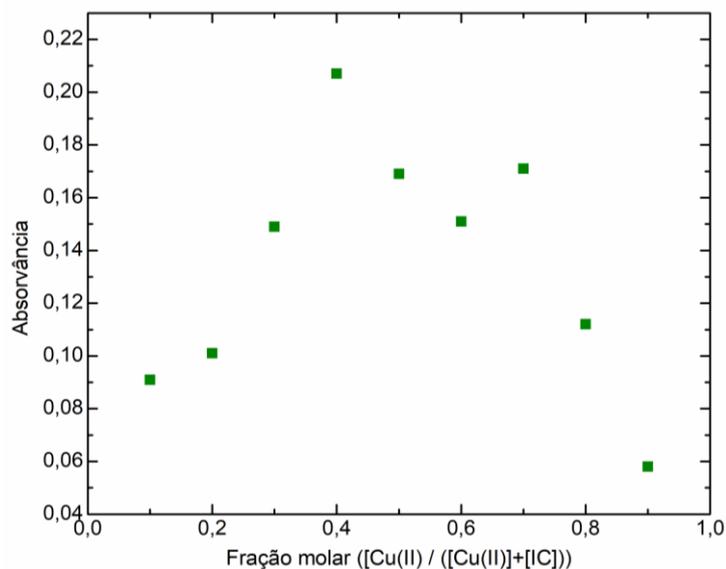


**Figura 3.41.** Espectros de absorvância de uma solução de IC ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) com sucessivas adições de uma solução de Cu(II) em função do comprimento de onda, a pH 6,2; b) Gráfico da intensidade das bandas de absorção a 610 e 707 nm em função da [Cu(II)], a pH 6,2.

Verifica-se que, à medida que a concentração de Cu(II) aumenta, há uma diminuição da intensidade da banda de absorção do IC livre com máximo em 610 nm, que é acompanhada por um desvio no comprimento de onda do máximo de absorção e surgimento de um novo máximo a 707 nm. A Figura 3.41.b apresenta a variação de intensidade das bandas de absorção com a adição de Cu(II). O gráfico mostra claramente que à medida que a concentração de Cu(II) aumenta há uma diminuição progressiva da intensidade de absorção do IC livre (banda a 610 nm), havendo um aumento simultâneo de intensidade de absorção no comprimento de onda 707 nm, que corresponde ao máximo de absorção da nova espécie formada à medida que o IC desaparece (este aumento parece estabilizar a partir da proporção de 4:1 Cu(II):IC em solução). O facto de não ser observado um ponto isobéstico bem definido pode indicar a presença de vários complexos. O ponto isobéstico demonstra a existência de um equilíbrio entre a espécie que absorve a 610 nm e a(s) nova(s) espécie(s) que se está(ão) a formar com a adição de Cu(II). Este ponto representa o comprimento de onda a que ambas as espécies apresentam o mesmo valor de absorvidade molar. Existe um deslocamento deste ponto, pelo que é possível que estejamos na presença de competição entre vários equilíbrios para a formação de diferentes complexos.

Numa tentativa de determinação da estequiometria dos complexos formados utilizou-se o método de Job. Este método de variação contínua permite estudar a estequiometria e extensão de reações de complexação. A extensão da reação é avaliada a partir de uma série de soluções de frações molares variáveis entre os reagentes, para as quais se deverá observar um valor máximo de uma determinada propriedade (representada no eixo y) para uma determinada fração molar (eixo x). A variável dependente (y) pode ser qualquer propriedade que se relacione diretamente com a concentração do complexo  $A_aB_b$ , tendo sido, neste trabalho, usada a absorvância no UV/Vis. Contudo, este método apresenta certas limitações, e, por isso, deve ser acompanhado do uso de outras técnicas de forma a garantir a interpretação correta dos dados. Apesar de Job ter apontado que este método apenas seria aplicável quando existe a formação de um único complexo em solução, Vosburg *et al.* concluíram que a concentração do complexo  $A_aB_b$  continuará a ser máxima na estequiometria de razão a/b se a concentração dos complexos concorrentes for muito inferior para esta razão.<sup>25,26</sup>

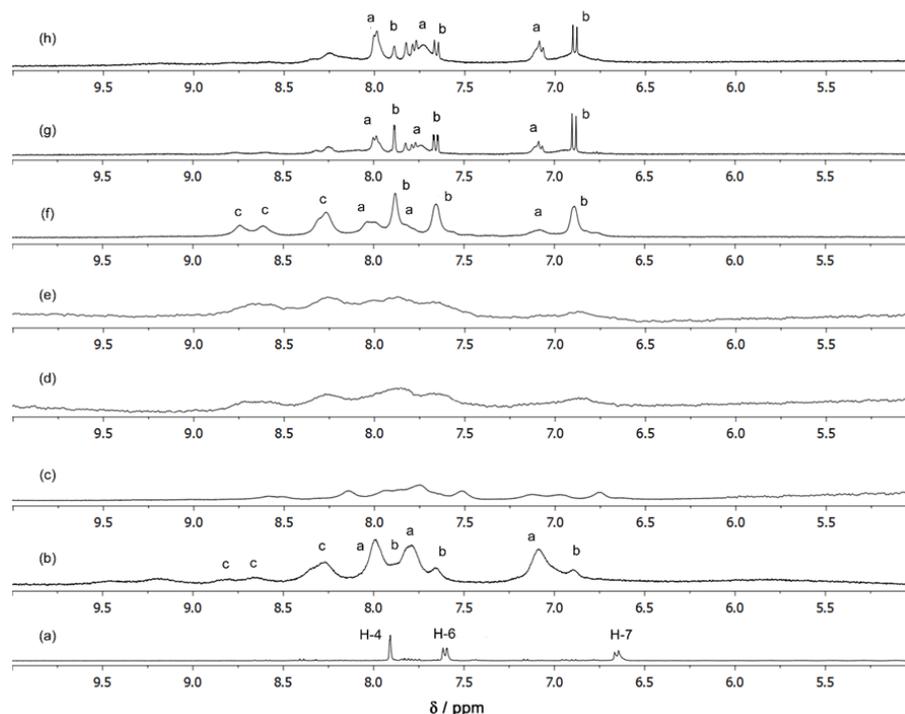
Foram preparadas 9 soluções aquosas Cu(II):IC de concentração total ( $[Cu(II)]+[IC]$ )  $1 \times 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$  e fração molar do ião metálico variável de 0,1 a 0,9, a pH 6,2, e foram obtidos os respetivos espectros de absorção no UV/Vis. À semelhança dos dados apresentados nas Figura 3.40 e Figura 3.41 observou-se uma única banda de absorção devida a complexo(s) com um máximo de absorção a 707 nm. A Figura 3.42 apresenta o gráfico de Job da absorvância a 707 nm em função da fração molar de Cu(II) na solução.



**Figura 3.42.** Gráfico de Job obtido a partir dos valores da absorvância a 707 nm nos espectros de UV/Vis de soluções de fração molar Cu(II):IC variável e concentração total  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , a pH 6,2.

O gráfico de Job apresentado mostra dois máximos para a absorção, pelo que, devido às limitações deste método, apenas se pode concluir que existirá mais do que um complexo em solução, não sendo possível obter conclusões acerca das suas estequiometrias. Este resultado encontra-se em conformidade com o resultado anterior sugerido pela existência de um ponto isobéstico mal definido (Figura 3.41.a).

No seguimento da caracterização dos complexos de Cu(II):IC em solução aquosa obtiveram-se espectros RMN de  $^1\text{H}$  de soluções de IC na presença do ião metálico Cu(II) (Figura 3.43), tendo sido utilizados, mais uma vez, os 2 sais diferentes,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{CuCl}_2$ , apresentando ambos sensivelmente o mesmo padrão de complexação, para o mesmo valor de pH. Apesar da complexidade do sistema e dos sinais largos observados, por comparação das intensidades dos sinais nos espectros das várias soluções, foi possível identificar 3 complexos maioritários, **a**, **b** e **c**, e estabelecer-se que são, muito provavelmente, espécies de estequiometria 1:2, 2:1 e 1:1 (M:L), respetivamente.



**Figura 3.43.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de: a)  $\text{IC } 5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,05$ ; b)  $\text{CuCl}_2:\text{IC } 2,5:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 5,95$ ; c)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{IC } 10:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 7,60$ ; d)  $\text{CuCl}_2:\text{IC } 20:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,05$ ; e)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{IC } 20:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,11$ ; f)  $\text{CuCl}_2:\text{IC } 5,0:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,10$ ; g)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{IC } 2,5:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,04$ ; h)  $\text{CuCl}_2:\text{IC } 2,5:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,10$ ; Temperatura = 298 K.

Devido à rápida relaxação nuclear induzida pelas propriedades paramagnéticas do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ), os sinais RMN de  $^1\text{H}$  dos ligandos complexados mostram sinais com alargamentos muito elevados e/ou desvios para altas frequências, quando comparados com os sinais do ligando livre, tornando difícil uma atribuição inequívoca de alguns dos sinais. A atribuição mais provável dos sinais RMN de  $^1\text{H}$  dos complexos é apresentada na Tabela 3.19.

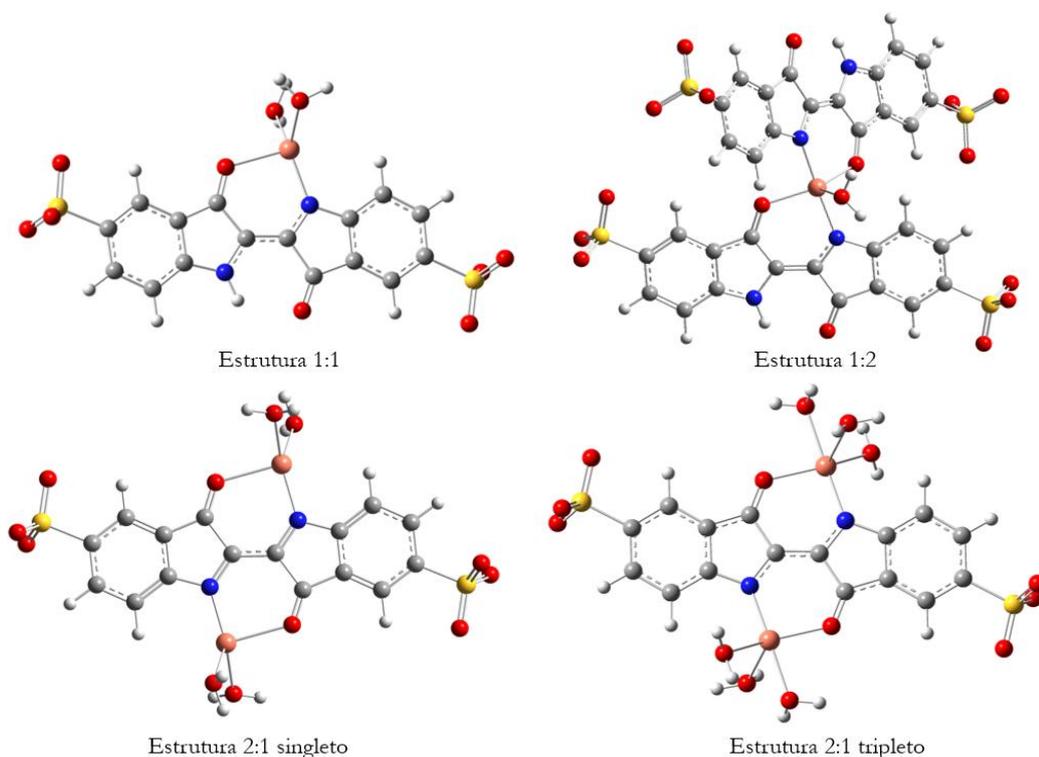
**Tabela 3.19.** Desvios químicos RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta/\text{ppm}$ ) experimentais (em  $\text{D}_2\text{O}$ ) para os complexos a, b e c (a numeração dos átomos é a indicada na Figura 3.10).

	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ RMN (exp.)			
	Ligando livre	Complexo a	Complexo b	Complexo c
H9	6,60	7,08	6,90	8,26
H10	7,58	7,80 (III)	7,64	8,67
H11	7,90	7,98	7,98	8,84
H35	-a	-a	-a	-a

<sup>a</sup> Não observado neste solvente ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

Os desvios resultantes da coordenação do ligando a metais paramagnéticos podem resultar da deslocalização direta da densidade de spin dos elétrons desemparelhados do metal (desvio de contacto) ou através de interações dipolares através do espaço (desvio de pseudo-contacto). O íon metálico Cu(II) ( $3d^9$ ) no complexo terá contribuições tanto de desvio de contacto como de desvio de pseudo-contacto, resultando sinais RMN de  $^1\text{H}$  muito largos, especialmente para complexos mononucleares. Estes resultados estão de acordo com efeitos semelhantes observados em estudos anteriores sobre o complexo paramagnético de 8-hidroxiquinolina do Cr(III)<sup>27</sup> e outros complexos mononucleares do íon metálico Cu(II).<sup>28,29</sup> Em contraste, os complexos binucleares de cobre(II) apresentam sinais de RMN de  $^1\text{H}$  mais estreitos, normalmente com larguras de sinal duas ordens de grandeza menores do que os análogos mononucleares. Os sinais largos observados para os complexos **a** e **c** apoiam a hipótese de que os complexos deverão ser espécies mononucleares de estequiometrias 1:2 e 1:1 (M:L),  $\text{CuIC}_2$  e  $\text{CuIC}$ , respetivamente, enquanto à espécie **b** deverá corresponder uma espécie binuclear de estequiometria 2:1 (M:L),  $\text{Cu}_2\text{IC}$ .

Com o objetivo de caracterizar com maior detalhe as estruturas dos complexos formados entre o Cu(II) e o ligando IC, foram realizados cálculos de DFT, utilizando como informação de partida a informação estrutural obtida por FTIR, UV/Vis e RMN. Os resultados em fase aquosa de UV/Vis e RMN apresentam-se indicativos de um equilíbrio de três complexos, de estequiometrias 1:1, 1:2 e 2:1 Cu(II):IC. Já os resultados de FTIR parecem indicar a presença de um único complexo de estequiometria 1:2 Cu(II):IC no estado sólido, o que é expectável, uma vez que em fase sólida geralmente existe uma espécie dominante, a espécie que apresenta a melhor cinética de agregação no solvente. Nos estudos computacionais foram consideradas as várias estruturas isoméricas possíveis para cada uma destas estequiometrias 1:1, 1:2 e 2:1. Considerou-se que a coordenação do IC ao metal ocorre pelos átomos O e N adjacentes, considerando que o N desprotona, ficando disponível para a coordenação ao metal, (assunção corroborada pelos indícios de aumento da extensão da complexação com o aumento do pH do meio). Apesar do valor do pKa do IC ser muito elevado, 11,4<sup>7</sup>, este valor de pKa pode ser reduzido significativamente pela presença de metais que possam formar complexos estáveis com o IC. A otimização das estruturas foi realizada ao nível de teoria B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), tendo em conta os efeitos do solvente  $\text{H}_2\text{O}$  através do modelo IEFPCM. As estruturas otimizadas estão apresentadas na Figura 3.44. Não foi possível efetuar a comparação entre as energias de Gibbs relativas e populações de equilíbrio uma vez que as estruturas não são isoméricas entre si.

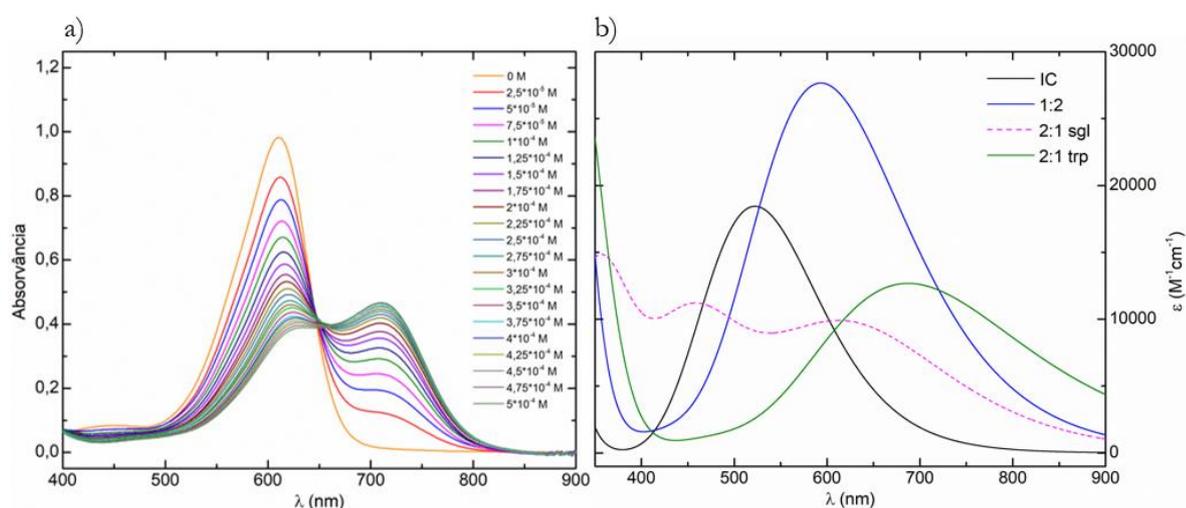


**Figura 3.44.** Estruturas consideradas na determinação das geometrias mais estáveis dos complexos 1:1, 1:2 e 2:1 do sistema Cu(II)/IC. Estruturas otimizadas ao nível B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), considerando os efeitos do solvente H<sub>2</sub>O através do modelo IEFPCM.

A estrutura de estequiometria **1:1** apresenta um centro metálico com número de coordenação 4, carga global -1 e grupo pontual de simetria  $C_1$ . A estrutura **1:2** tem carga global -4, grupo pontual de simetria  $C_1$  e número de coordenação 5. Para a estrutura de estequiometria **2:1**, que possui dois íões Cu(II), foram consideradas duas possibilidades de spin global do complexo, o estado singleto (**sgl**), assumindo que ocorre emparelhamento dos elétrons desemparelhados dos íões metálicos (Cu(II) tem configuração  $3d^9$ ) e o estado tripleto (**trp**), assumindo que na estrutura existem dois elétrons desemparelhados, cada um proveniente de um dos íões metálicos. A estrutura **2:1 sgl** apresenta número de coordenação 4, carga global 0 e grupo pontual de simetria  $C_i$  e a estrutura **2:1 trp** apresenta número de coordenação 5, carga 0 e grupo pontual de simetria  $C_i$ .

Os espectros de absorção no UV/Vis foram simulados para as 4 estruturas consideradas para os complexos Cu(II):IC e para o ligando livre IC com a extensão dependente do tempo da DFT (TD-DFT) ao nível de teoria CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), considerando parcialmente os efeitos do solvente H<sub>2</sub>O (IEFPCM). O método TD-DFT é muito eficiente na descrição teórica de espectros de absorção de moléculas com estados fundamentais de camada fechada. Recentemente, tem vindo a ser usado em cálculos de estado excitado em moléculas de estado fundamental com camada aberta. Contudo, estes cálculos geram dificuldades acrescidas. Tem-se vindo a constatar que a técnica TD-DFT pode gerar estados excitados com

quantidades anormalmente grandes de contaminação de spin, podendo ocorrer misturas artificiais dos diferentes estados de spin eletrônicos. Esta dificuldade é passível de controlo ao serem unicamente tidos em conta os estados excitados que preservem  $\langle S^2 \rangle$  dentro dos limites adequados, desprezando os estados que extrapolem o erro aceitável.<sup>30</sup> A Figura 3.45 apresenta a comparação entre os espectros de absorção experimentais (Figura 3.45.a) e calculados do ligando livre e das estruturas **1:2**, **2:1 sgl** e **2:1 trp** (Figura 3.45). Não é apresentado o espectro simulado da estrutura de estequiometria **1:1** uma vez que, para esta estrutura, quase todos os estados excitados calculados apresentaram contaminação de spin nas condições de cálculo utilizadas.



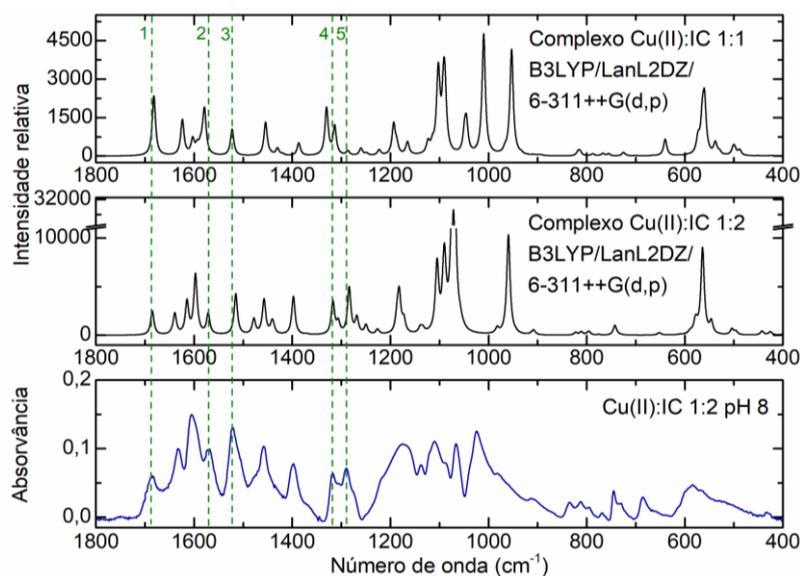
**Figura 3.45.** a) Espectros de absorvância de uma solução de IC ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) com sucessivas adições de uma solução de Cu(II) em função do comprimento de onda, a pH 6,2; b) Espectros de UV/Vis calculados ao nível TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), em H<sub>2</sub>O (IEFPCM) para o IC livre e estruturas 1:2 e 2:1 (Cu(II):IC).

Considerando que o perfil do espectro do IC é previsto corretamente na região entre 350 e 900 nm, apresentando uma banda de absorção com máximo a 522 nm, e analisando os espectros calculados para as estruturas **1:2**, **2:1 sgl** e **2:1 trp**, verificamos que apenas os espectros das estruturas **1:2** e **2:1 trp** reproduzem corretamente o perfil do espectro experimental dos complexos Cu(II)/IC na região entre 350 e 900 nm, em concordância com os resultados de RMN e UV/Vis, indicativos de um equilíbrio entre espécies com estas estequiometrias em solução. Apesar do espectro calculado para a estrutura **2:1 sgl** reproduzir corretamente tanto a forma da banda de absorção como o desvio batocrômico do máximo de absorção dos complexos relativamente ao ligando livre, apresenta uma banda de absorção adicional, a menores comprimentos de onda, que não é observada experimentalmente, pelo que globalmente não descreve corretamente o espectro do(s) complexo(s). Além disso, experimentalmente observou-se uma diferença entre os máximos das bandas de absorção do(s) complexo(s) e do IC de 97 nm. A diferença prevista apresenta valores de 71 nm para a estrutura **1:2** e 165 nm para a **2:1 trp**. É possível concluir que a estrutura 1:2 deverá apresentar a maior

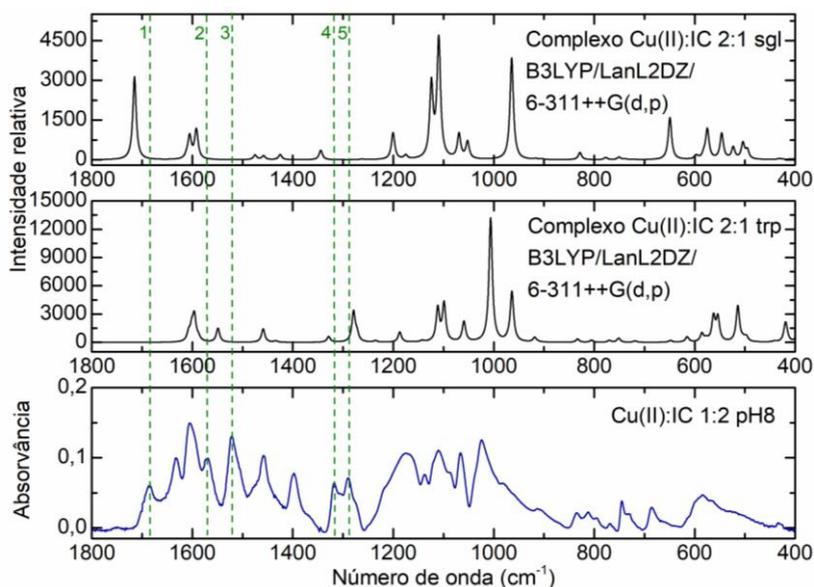
contribuição para o espectro experimental, uma vez que a diferença prevista entre os máximos das bandas do IC e do complexo **1:2** é muito próximo da observada experimentalmente (apesar de ocorrerem erros significativos no cálculo dos valores absolutos dos máximos de absorção, os valores relativos são geralmente bem previstos através de cálculos TD-DFT). A estrutura **2:1 trp** também poderá existir em solução nas condições consideradas nas experiências de UV/Vis realizadas neste trabalho, contudo em menor quantidade. Conclui-se que o presente estudo, mais exaustivo e com recurso a outras técnicas espectroscópicas, nomeadamente a RMN e a cálculos TD-DFT, permitiu concluir que existem vários complexos em solução e permitiu sugerir as suas estequiometrias mais prováveis. Conclui-se também, que, nas condições em estudo, uma simples análise com recurso a um gráfico de Job não é suficiente para determinar o número e a estequiometria dos complexos formados.

Por outro lado, foram igualmente calculados os espectros de infravermelho para as mesmas estruturas numa tentativa de caracterizar estruturalmente a espécie observada no estado sólido. Estes espectros são apresentados nas Figura 3.46 e Figura 3.47 em comparação com o espectro experimental em que o complexo é favorecido (razão molar 1:2 Cu(II):IC a pH 8). As frequências dos espectros teóricos apresentados foram multiplicadas por um fator de escala otimizado. O fator de escala apropriado foi obtido do ajuste linear entre as frequências calculadas e as frequências experimentais da amostra sólida obtida de uma solução de Cu(II):IC 5:10 mmol dm<sup>-3</sup>, pH 8. Estes ajustes lineares, apresentados nas Figura S.9 e Figura S.10, foram realizados tendo em conta frequências experimentais na região 1200 – 1800 cm<sup>-1</sup> e obtiveram-se os fatores de escala 0,976 e 0,986 para os complexos **1:1** e **1:2**, respetivamente.

Da comparação dos espectros teóricos com os experimentais verifica-se, em primeira instância, que os espectros das estruturas **2:1 sgl** e **2:1 trp** falham a previsão das novas bandas atribuídas ao complexo. O espectro calculado para a estrutura **2:1 sgl** não prevê corretamente a intensidade das bandas 1, 2 e 3 nem prevê as bandas 4 e 5 e o espectro calculado para a estrutura **2:1 trp** não prevê a banda 1, pelo que estas duas estruturas parecem não corresponder ao complexo observado. Por outro lado, os espectros calculados para as estruturas **1:1** e **1:2** reproduzem bastante melhor o espectro experimental. Apesar da concordância não ser perfeita, pode-se verificar que o espectro calculado para a estrutura **1:2** reproduz melhor as intensidades relativas entre as novas bandas do complexo.

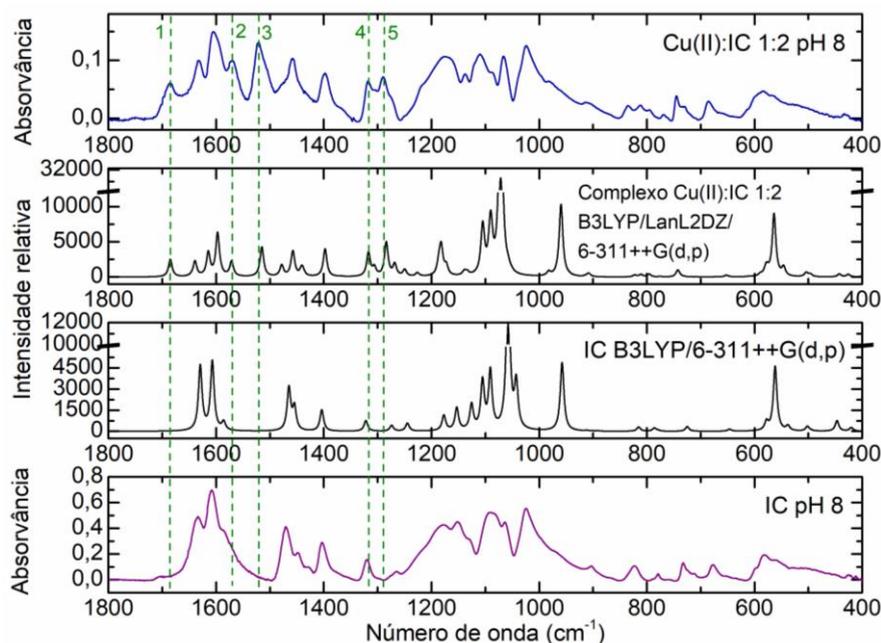


**Figura 3.46.** Espectros de IR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) calculados para as estruturas 1:1 e 1:2 Cu(II):IC, em comparação com o espectro experimental de FTIR-ATR da amostra sólida obtida de uma solução de Cu(II):IC 5:10  $\text{mmol dm}^{-3}$ , a pH 8 (espectro inferior); as frequências calculadas foram escaladas com os fatores 0,976 e 0,986, para as estruturas 1:1 e 1:2, respectivamente.



**Figura 3.47.** Espectros de IR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) calculados para as estruturas 2:1 sgl e trp Cu(II):IC, em comparação com o espectro experimental de FTIR-ATR da amostra sólida obtida de uma solução de Cu(II):IC 5:10  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 8 (espectro inferior); as frequências calculadas foram escaladas com o fator 0,986.

Assim, tendo em conta esta análise dos resultados experimentais em comparação com os parâmetros espectroscópicos calculados, aponta-se a estrutura **1:2** como a mais provável para o complexo Cu(II):IC no estado sólido, e pode, deste modo, ser realizada uma análise da atribuição das bandas dos espectros experimentais de FTIR a partir do espectro calculado, apresentado na Figura 3.48. A análise que se apresenta é uma análise aproximada baseada na visualização dos modos vibracionais com o programa GaussView.



**Figura 3.48.** Espectros de IR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) calculados para a estrutura 1:2 e para o ligando IC, em comparação com os espectros experimentais de FTIR-ATR da amostra sólida obtida de uma solução de Cu(II):IC 5:10  $\text{mmol dm}^{-3}$ , a pH 8 e da solução aquosa de IC 0,05  $\text{mol dm}^{-3}$ , a pH 8,07.

À semelhança do discutido anteriormente, as mudanças observadas entre o espectro experimental da amostra sólida de Cu(II):IC e o espectro experimental do IC identificam-se na presença de 5 novas bandas, a 1685, 1572, 1522, 1321 e 1288  $\text{cm}^{-1}$ . Em concordância, estas bandas estão ausentes no espectro teórico do IC e são previstas para o complexo **1:2**, a 1686, 1572, 1516/1515, 1318 e 1285  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente. As novas bandas 1 e 3, atribuem-se aos modos de vibração dos grupos carbonilo. A banda 1, prevista a 1686  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde à alongação da ligação C=O dos grupos carbonilo livres, conjugada com alongações C=C, e a banda 3, prevista a 1516/1515  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à alongação (C=O) dos grupos carbonilo coordenados, conjugada com alongações C=C e deformações angulares N-H no plano. Estes resultados são particularmente relevantes pois confirmam o envolvimento de apenas um carbonilo de cada molécula de ligando na coordenação ao metal. A coordenação do O ao metal enfraquece a ligação C=O devido à doação de eletrões do ligando ao metal, tornando-a menos energética e por isso alterando a frequência de alongação dos grupos C=O coordenados para menores frequências. A banda 2, prevista a 1572  $\text{cm}^{-1}$ , deve-se a alongações C-C nos anéis. A previsão de duas frequências com valores próximos, mas distintos, (1318 e 1306  $\text{cm}^{-1}$ ) pode explicar a elevada largura da banda 4. A banda 5 pode corresponder à prevista a 1285  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas são devidas a alongações N-C e C-C conjugadas com deformações angulares C-H no plano.

A Tabela 3.20 apresenta as energias de excitação vertical, forças de oscilador, comprimentos de onda e as contribuições principais calculadas para o primeiro estado excitado do ligando livre e alguns estados excitados dos complexos **1:2** e **2:1 trp**.

**Tabela 3.20. Energias verticais de excitação, forças de oscilador ( $f$ ), comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e principais contribuições calculadas para estados excitados do ligando IC e dos complexos Cu(II):IC 1:2 e 2:1 trp (TD-DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)).**

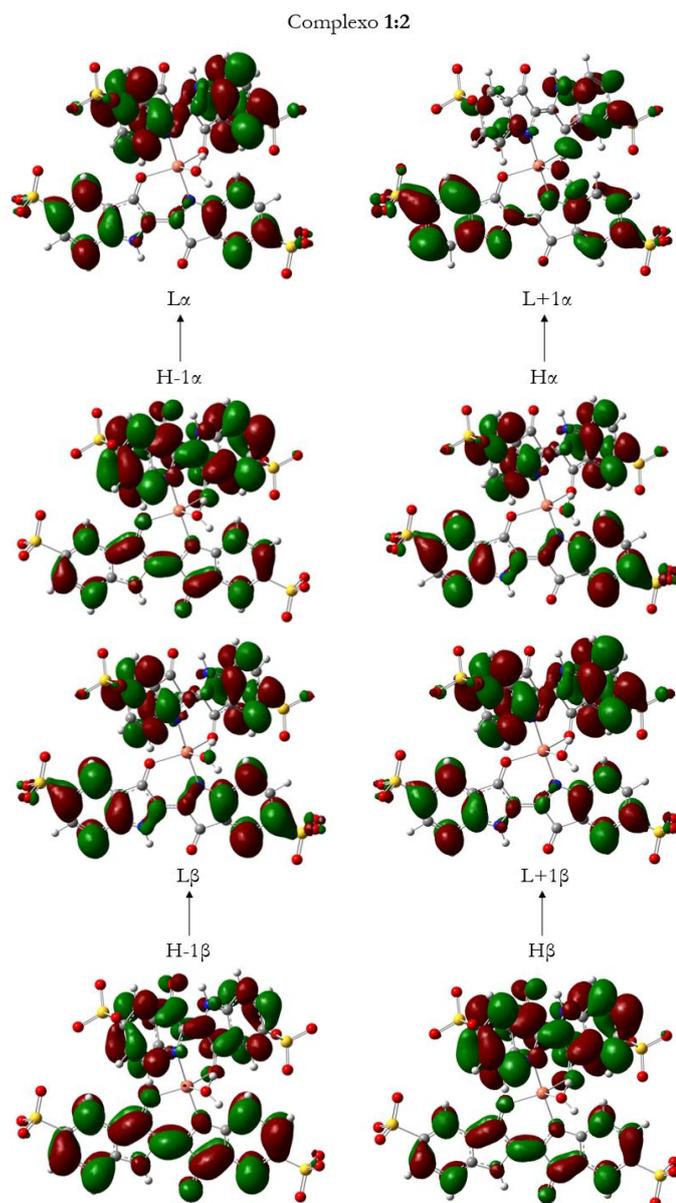
Energia (eV)	$\lambda_{\text{calc.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{exp.}}$ (nm)	$f^a$	Contribuições principais (%) <sup>b</sup>
				<b>IC</b>
2,37	522	610	0,458	H→L (100%)
				<b>Complexo 1:2</b>
1,69	735		0,006	H-39 $\beta$ → L+2 $\beta$ (48%)
2,02	615		0,083	H-1 $\alpha$ → L+1 $\alpha$ (15%) + H $\alpha$ → L $\alpha$ (24%) + H-1 $\beta$ → L+1 $\beta$ (14%) + H $\beta$ → L $\beta$ (25%)
		710		
2,10	592		0,590	H-1 $\alpha$ → L $\alpha$ (16%) + H $\alpha$ → L+1 $\alpha$ (24%) + H-1 $\beta$ → L $\beta$ (15%) + H $\beta$ → L+1 $\beta$ (25%)
				<b>Complexo 2:1 trp</b>
1,32	942		0,002	H-20 $\beta$ → L+1 $\beta$ (11%) + H-19 $\beta$ → L $\beta$ (24%) + H-14 $\beta$ → L+1 $\beta$ (13%)
1,51	821		0,006	H-24 $\beta$ → L+1 $\beta$ (24%) + H-23 $\beta$ → L $\beta$ (29%) + H-20 $\beta$ → L+1 $\beta$ (16%)
1,79	694	710	0,212	H $\alpha$ → L $\alpha$ (39%) + H $\beta$ → L+2 $\beta$ (37%)
1,84	674		0,056	H-38 $\beta$ → L $\beta$ (12%) + H-34 $\beta$ → L+1 $\beta$ (19%) + H-32 $\beta$ → L $\beta$ (19%) + H $\beta$ → L+2 $\beta$ (11%)
1,89	656		0,044	H-40 $\beta$ → L $\beta$ (14%) + H-39 $\beta$ → L+1 $\beta$ (12%) + H $\beta$ → L+1 $\beta$ (25%)

<sup>a</sup> Os resultados apresentados referem-se à região de 500 a 1000 nm.

<sup>b</sup> Apenas estão incluídas contribuições  $\geq 10\%$ .

Para o complexo 1:2 são previstas duas bandas de comprimento de onda muito próximo, a 592 e 615 nm, sendo que experimentalmente é observada uma única banda a 710 nm, com contribuições de ambos os estados excitados. O estado excitado que produz a banda prevista a 592 nm envolve transições de caráter  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Figura 3.49). Este estado é o que tem maior contribuição para a banda observada experimentalmente uma vez que apresenta maior força de oscilador ( $f = 0,590$ ), superior à do estado excitado que produz a banda

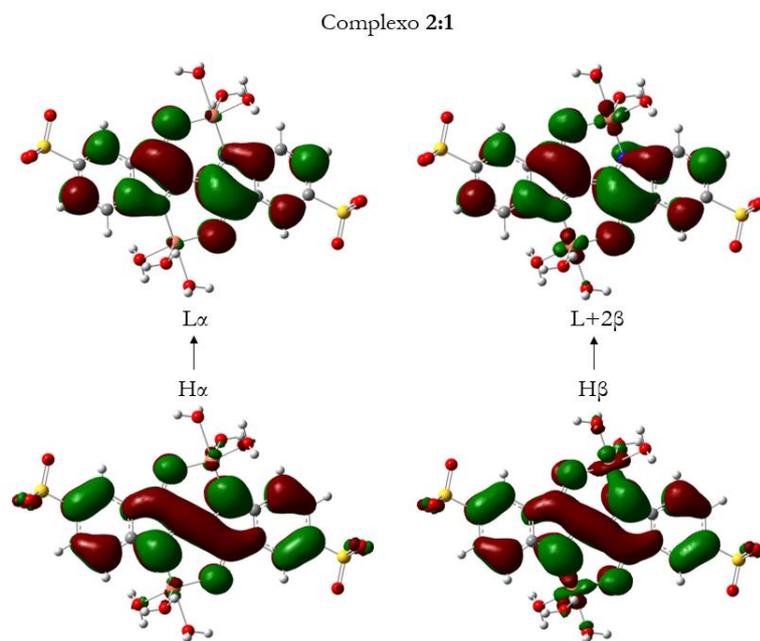
calculada 615 nm, de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $f = 0,083$ ). As orbitais moleculares envolvidas nas principais transições que contribuem para os estados excitados com máximos de absorção a 735 e 615 nm encontram-se representadas nas Figura S.11 e Figura S.12, respetivamente.



**Figura 3.49.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 592 nm do complexo 1:2 (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).

Considerando o complexo 2:1 trp, as duas bandas previstas de comprimento de onda muito próximo, a 674 e 694 nm, podem corresponder à banda observada experimentalmente a 710 nm. O estado excitado que produz a banda prevista a 694 nm envolve transições de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Figura 3.50). Este estado é o que tem maior contribuição para a banda observada experimentalmente ( $f = 0,212$ ), força de oscilador superior à do estado excitado que produz a banda calculada 674 nm, de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $f = 0,056$ ). As figuras das

orbitais moleculares envolvidas nas principais transições que contribuem para os estados excitados a 942, 821, 674 e 656 nm encontram-se nas Figura S.13 a Figura S.16, respetivamente.



**Figura 3.50.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 694 nm do complexo Cu(II):IC 2:1 trp (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).

### 3.5.3. Complexos de Ni(II) e Zn(II) com índigo-carmim

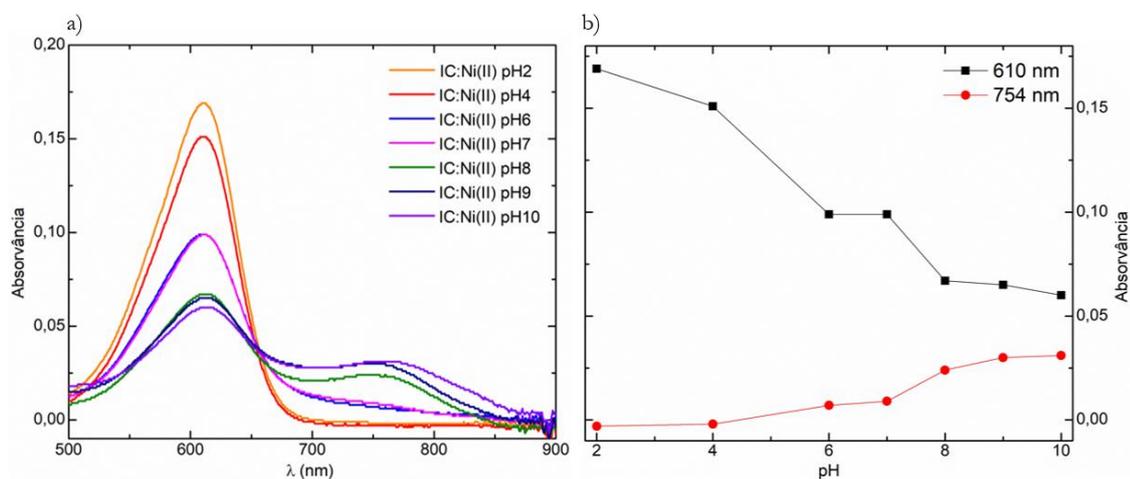
Têm vindo a ser descritos complexos estáveis de IC com vários iões metálicos além do Cu(II). Tendo em consideração os bons resultados obtidos no capítulo anterior na descrição e caracterização da estrutura e propriedades espectroscópicas dos complexos de Cu(II) e índigo-carmim, foi testada a mesma metodologia para outros dois metais, o Ni(II) e o Zn(II).

Na literatura, apesar de ser consensual a proposta de formação de complexos de Ni(II):IC, há desacordo em relação às estequiometrias e ao pH ideal de complexação, tendo sido sugeridos os valores de pH 10<sup>21</sup> e estequiometria 2:1 (M:L) e pH 7,2<sup>22</sup> e estequiometria 1:2. Estes estudos foram levados a cabo com recurso unicamente à espectroscopia de absorção no UV/Vis, não abordando os pontos de coordenação do ligando ao metal. Deste modo, o uso de mais técnicas analíticas e mais avançadas é fundamental para compreender e validar a interação Ni(II):IC. Os autores dos dois trabalhos que exploraram a complexação neste sistema concordam que os complexo Ni(II):IC, apesar de estáveis em pH neutro/alcalino, apresentam menor estabilidade que os complexos com Cu(II). O estudo de 2014 abordou o efeito que o tempo tem na estabilidade do complexo de Ni(II), sem correções ao pH, verificando que existe uma diminuição no grau de complexação ao longo do tempo.<sup>22</sup>

De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada, apenas um estudo<sup>20</sup> aborda a complexação do IC com o zinco(II) em solução aquosa. Neste estudo de UV/Vis é concluído que há interação entre o IC e o ião metálico Zn(II), a pH 10, com formação de um complexo com constante de estabilidade baixa. Efetivamente, aplicando a metodologia que gerou resultados bastante satisfatórios com o Cu(II) não nos foi possível observar indícios claros de complexação entre o Zn(II) e o IC. Os resultados de UV/Vis apresentam alterações mínimas ao espectro de absorção do ligando com adição de solução de Zn(II), com o aumento do pH a favorecer o aparecimento de uma nova banda a maiores comprimentos de onda, de intensidade tão fraca que não é possível identificar claramente o máximo de absorção, que poderá corresponder a um ou mais complexos muito fracos em solução (Figura S.17 e Figura S.18). Por espectroscopia de RMN também foi possível identificar indícios de complexação, contudo, os novos sinais são de tão fraca intensidade que não foi possível realizar a sua atribuição (Figura S.19). Os estudos no estado sólido também não permitiram confirmar interações entre o IC e o Zn(II), como seria de esperar dada a indicação de que não há formação de complexos fortes em solução. À semelhança do procedimento adotado nos estudos do sistema Cu(II)/IC, foram obtidos espectros de FTIR-ATR dos reagentes (Figura S.20 e Figura S.22) e das amostras de pó resultante da mistura em solução Zn(II):IC 2:1 (Figura S.21 e Figura S.22). A razão molar 2:1 para as soluções Zn(II):IC foi escolhida tendo por base a estequiometria sugerida na literatura<sup>21</sup> para os complexos metálicos de IC. Da análise da Figura S.22, conclui-se que não é possível observar novos sinais no espectro da amostra Zn(II):IC, nem desvios das frequências das bandas indicativos de complexação, uma vez que este espectro

corresponde essencialmente à soma entre os espectros dos reagentes e não acrescenta nenhuma informação estrutural acerca do sistema. Conclui-se que a complexação entre o zinco e o IC é muito fraca, não nos tendo sido possível caracterizar estes complexos estruturalmente.

Partindo das indicações na literatura de que há formação de complexos entre o ião Ni(II) e IC na gama de concentrações usada em espectroscopia de absorção no UV/Vis, foi estudada a interação entre o ligando IC na concentração  $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  e o nitrato de níquel na concentração  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  na gama de pH 2-10 (Figura 3.51). A Figura 3.51.a) apresenta os espectros de absorção da solução aquosa de IC e Ni(II), numa proporção de 10:1 (M:L) e a Figura 3.51.b) apresenta a variação da intensidade das bandas de absorção a 610 e 754 nm da solução aos diferentes valores de pH. Foram utilizadas condições de excesso de metal na solução numa tentativa de favorecer a complexação, devido às indicações da literatura de que poderão formar-se complexos com estequiometria de 2:1 (M:L).



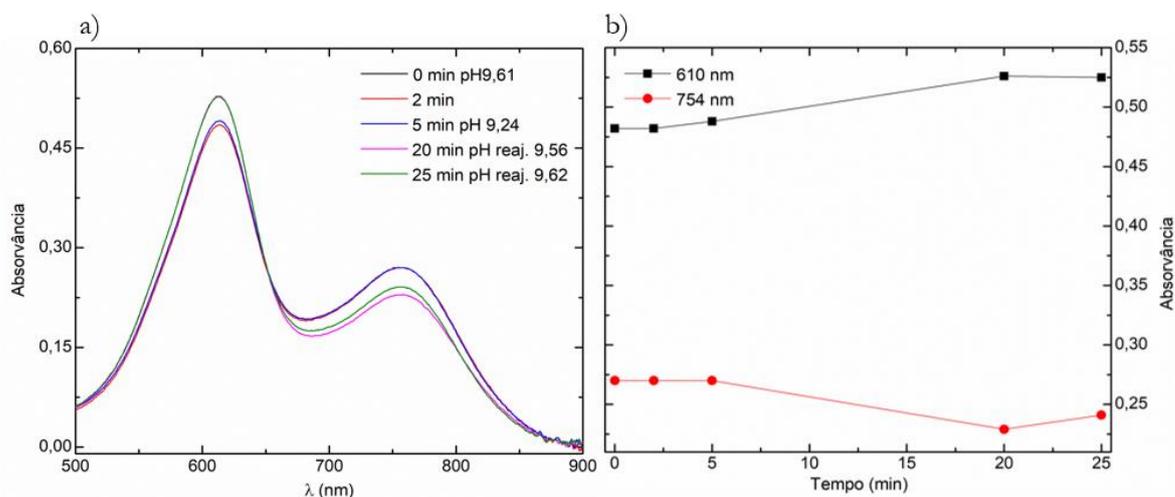
**Figura 3.51.** a) Espectros de absorvância de uma solução aquosa de IC:Ni(II)  $1 \times 10^{-5}:1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  a pH 2,10; 4,07; 5,88; 6,95; 8,04; 9,14 e 9,96; b) gráfico da intensidade das bandas de absorção a 610 e 754 nm em função do pH.

O aumento de pH de 2 para 10 resultou num aumento progressivo da intensidade da nova banda de absorção a 754 nm e diminuição simultânea da banda de absorção do IC livre a 610 nm. A pH 10 verificou-se precipitação da solução, o que se manifestou no alargamento da banda de absorção.

Paralelamente, também foi estudado o efeito do pH numa solução aquosa do sal de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Foi obtido um espectro de uma solução aquosa de nitrato de níquel (II) de concentração  $6,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  a pH 7,5, e observou-se um máximo de absorção a 722 nm. Portanto, a nova banda a 754 nm, observada para as soluções Ni(II)/IC, não se deverá ao sal de Ni(II), mas sim a uma nova espécie em solução.

Conclui-se, à semelhança do observado para o sistema Cu(II)/IC, que o aumento do pH favorece a formação de complexo(s) Ni(II):IC. Apesar do metal precipitar na forma de hidróxido de Ni(II) a pH 8,5, a formação de complexos estáveis deverá prevenir a formação de hidróxidos até um valor de pH mais elevado, e o pH ideal para o estudo do sistema Ni(II)/IC será o imediatamente antes de precipitação da solução, pH 9,5.

Tendo em consideração a baixa estabilidade dos complexos relatada na literatura realizou-se um estudo preliminar do efeito do tempo no grau de complexação. A Figura 3.52.a) apresenta espectros da solução aquosa de IC:Ni(II) de concentração  $5 \times 10^{-5} : 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , ajustada a pH 9,5 ao longo do tempo. O pH foi medido após cada espectro e, quando verificado um decréscimo deste valor, o pH foi ajustado novamente a 9,5, numa tentativa de maximizar a intensidade da banda de absorção a 754 nm. A Figura 3.52.b) apresenta a variação da intensidade das bandas de absorção do ligando e complexo, a 610 e 754 nm, respetivamente.

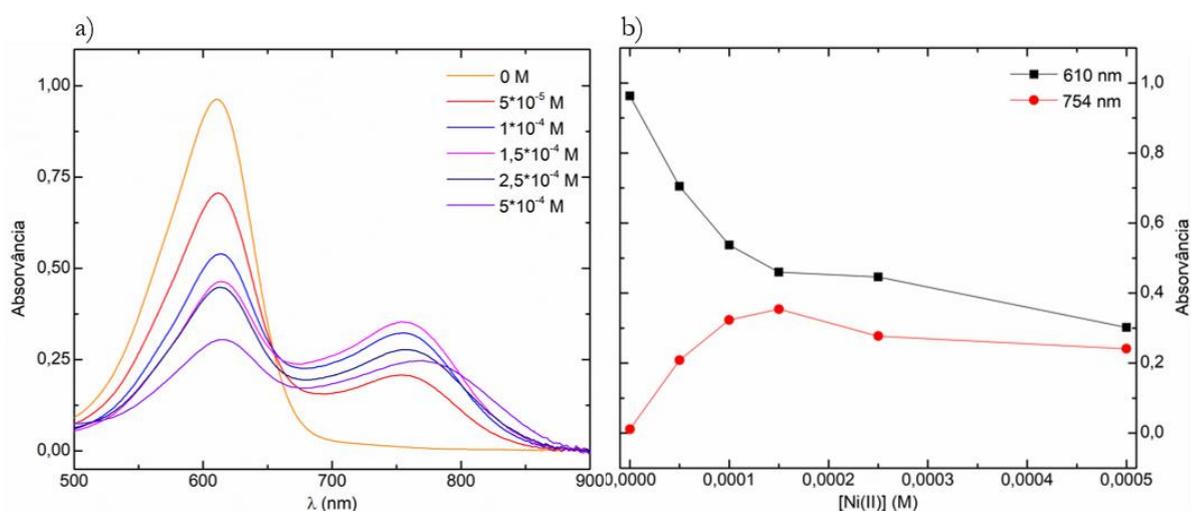


**Figura 3.52.** a) Espectros de absorvância de uma solução aquosa de IC:Ni(II)  $5 \times 10^{-5} : 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  ao longo do tempo, em minutos, e indicação de reajustes de pH; b) gráfico da intensidade das bandas de absorção a 610 e 754 nm em função do tempo, em minutos.

Verifica-se, com o passar do tempo, uma tendência para a diminuição da intensidade da nova banda a 754 nm e aumento da banda do ligando, acompanhada de uma diminuição do valor de pH da solução. Da informação retirada da Figura 3.51, o níquel(II) por si só não induz a desprotonação no ligando necessária à coordenação, sendo necessário um ajuste com uma solução de carácter básico para promoção da reação. Assim, o decréscimo do valor de pH da solução, acompanhado pela diminuição da extensão da complexação, pode ser justificado com a competição dos iões  $\text{OH}^-$  do meio pelo ião Ni(II) e formação da

espécie  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Conclui-se que o íon metálico níquel(II) é menos favorável para reações de complexação com o IC do que o cobre(II), formando complexos pouco estáveis em solução aquosa.

Conhecendo as condições ideais à maximização da complexação  $\text{Ni}(\text{II})$ :IC, foram obtidos espectros de absorção para uma solução de IC de concentração  $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , com sucessivas adições (20  $\mu\text{L}$  em cada adição) de uma solução de  $\text{Ni}(\text{II})$  e ajuste do pH a 9,5 a cada adição (espectros apresentados na Figura 3.53.a). Cada adição de solução de  $\text{Ni}(\text{II})$  correspondeu a um incremento de  $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  da concentração de  $\text{Ni}(\text{II})$ . A Figura 3.53.b) apresenta a variação da intensidade no comprimento de onda de máxima absorção das bandas a cada adição de  $\text{Ni}(\text{II})$ .

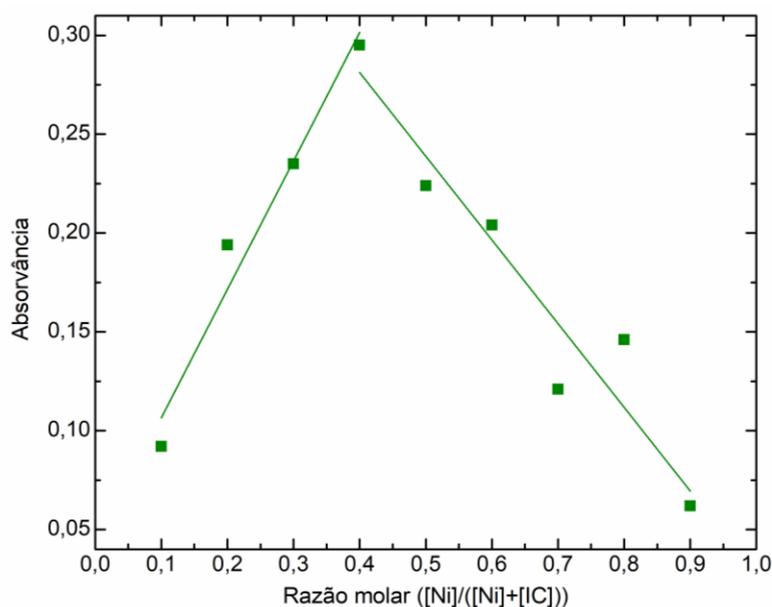


**Figura 3.53.** a) Espectros de absorvância de uma solução de IC ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) com sucessivas adições de uma solução de  $\text{Ni}(\text{II})$ , a pH 9,5; b) Gráfico da intensidade das bandas de absorção a 610 e 754 nm em função da  $[\text{Ni}(\text{II})]$ , a pH 9,5.

Verifica-se que as primeiras 3 adições de  $\text{Ni}(\text{II})$  provocaram o surgimento de um novo máximo de absorção a 754 nm, acompanhado do decréscimo gradual da intensidade de absorção da banda do ligando a 610 nm. A partir da proporção 5:1  $\text{Ni}(\text{II})$ :IC, há uma diminuição ligeira das intensidades das bandas de absorção de complexos e do ligando. Isto poderá dever-se ao facto de o excesso de metal precipitar a pH 9,5 sob a forma de hidróxido de  $\text{Ni}(\text{II})$  e causar um efeito de dispersão da luz (bem evidente no alargamento das bandas para  $[\text{Ni}(\text{II})] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). Neste sistema, não é possível identificar um ponto isobéstico bem definido, pelo que é possível que estejamos na presença de competição entre vários equilíbrios para a formação de diferentes complexos.

A Figura 3.54 apresenta o gráfico de Job da absorvância a 745 nm em função da fração molar de  $\text{Ni}(\text{II})$ , em soluções aquosas de  $\text{Ni}(\text{II})$ :IC de concentração total ( $[\text{Ni}(\text{II})] + [\text{IC}]$ )  $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  e fração molar

do íon metálico variável de 0,1 a 0,9, a pH 9,5. Foram traçadas duas retas de regressão linear em relação ao ponto 0,4, valor de fração molar de máxima absorção.



**Figura 3.54.** Gráfico de Job obtido a partir dos valores da absorvância a 754 nm nos espetros de UV/Vis de soluções de fração molar Ni(II):IC variável e concentração total  $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , a pH 9,5.

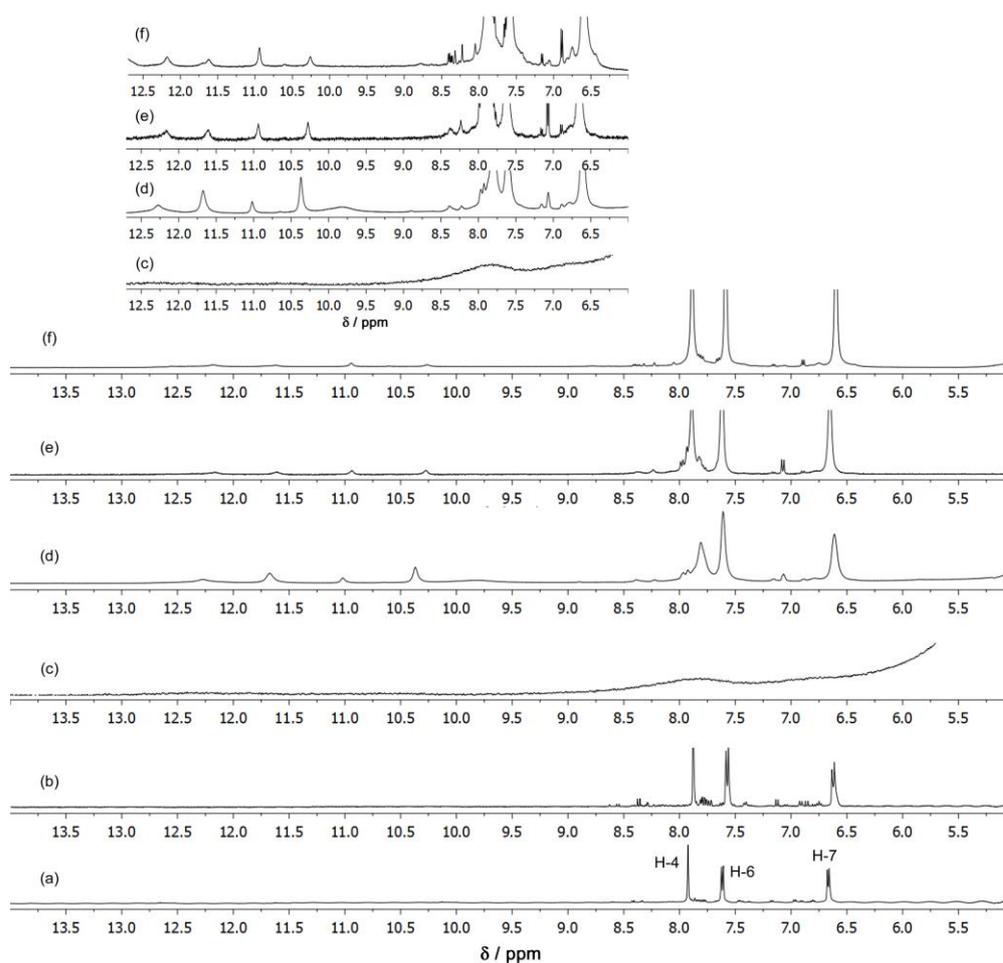
O gráfico de Job apresenta o máximo de absorção a 0,4, valor intermédio entre 0,3 e 0,5, frações molares em que seriam esperados máximos para soluções com presença de um complexo maioritário de estequiometria 1:2 e 1:1 (M:L), respetivamente. Este resultado permite concluir, apoiado pela existência de um ponto isobéstico mal definido (Figura 3.52.a) que existirá mais do que um complexo em solução, não sendo estes métodos suficiente para tirar conclusões acerca das estequiometrias.

No seguimento da caracterização dos complexos de Ni(II):IC em solução aquosa obtiveram-se também espetros RMN de  $^1\text{H}$  de soluções de IC na presença do íon metálico Ni(II) (Figura 3.55). A complexação de IC com o íon metálico Ni(II) é mais fraca do que a observada no caso do sistema Cu(II)/IC. Sendo os sinais menos intensos e mais alargados, torna-se muito difícil uma atribuição inequívoca dos sinais observados. Tal como no caso do sistema Cu(II)/IC, é muito provável a formação de 3 complexos com estequiometrias 2:1, 1:1 e 1:2. Este resultado está de acordo com os resultados de UV/Vis, que sugerem um equilíbrio entre vários complexos de estequiometrias diferentes.

Devido à rápida relaxação nuclear induzida pelas propriedades paramagnéticas do íon metálico Ni(II) ( $3d^8$ ), os sinais RMN de  $^1\text{H}$  dos ligandos complexados mostram alargamentos muito elevados e/ou desvios

para altas frequências, quando comparados com os sinais do ligando livre. Também os sinais do ligando livre apresentam alargamentos muito intensos, especialmente na presença de elevadas quantidades de metal.

Os desvios resultantes da coordenação do ligando a metais paramagnéticos podem resultar da deslocalização direta da densidade de spin dos elétrons desemparelhados do metal (desvio de contacto) ou através de interações dipolares através do espaço (desvio de pseudo-contato). O íon metálico Ni(II) ( $3d^8$ ) no complexo terá contribuições tanto de desvio de contacto como de desvio de pseudo-contato, resultando sinais RMN de  $^1\text{H}$  muito largos, especialmente para complexos mononucleares e também para o ligando livre presente em solução. Os sinais de RMN de  $^1\text{H}$  das moléculas de IC não coordenadas são alargados com a presença do complexo Ni(II)/IC, sem alterações significativas nos desvios químicos, sofrendo relaxação severa na presença de elevadas quantidades de metal, como se pode observar no espectro c) da Figura 3.54.<sup>31</sup>

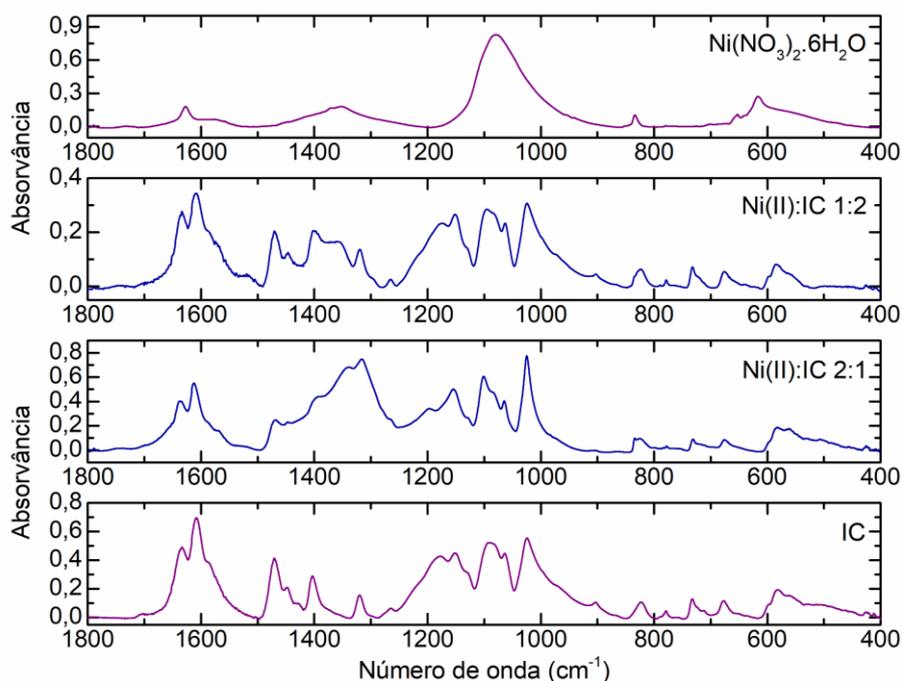


**Figura 3.55.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de: a) IC  $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 7,74$ ; b) IC  $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,05$ ; c) Ni(II):IC  $20:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,08$ ; d) Ni(II):IC  $10:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 7,55$ ; e) Ni(II):IC  $2,5:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,05$ ; f) Ni(II):IC  $2,5:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 9,50$ ; para uma melhor visualização dos sinais dos complexos, foram inseridas expansões com maior escala vertical dos espectros c) – d). Temperatura = 298 K.

De modo a obter mais informações a respeito da estrutura, estequiometria e possíveis pontos de interação entre o ligando e o íon de metal, foram preparadas soluções aquosas de Ni(II):IC ajustadas ao pH desejado e foram deixadas à temperatura ambiente até total evaporação do solvente. O mesmo procedimento foi adotado para o sal de nitrato de níquel. Foram obtidos espectros de FTIR-ATR do sólido resultante da evaporação das soluções de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O de pH 4-10 (apresentados na Figura S.23) e das amostras das misturas de razão molar 2:1 Ni(II):IC de pH 4-10 (apresentados na Figura S.24). O estudo da variação de pH foi realizado com a mistura de proporção 2:1 Ni(II):IC, seguindo a indicação encontrada na literatura de ser esta uma das possíveis estequiometrias dos complexos. Neste estudo (Figura S.24) não se observaram alterações significativas nas bandas de infravermelho por efeito do pH. Além destas soluções, foi também preparada e obtido o pó de uma solução aquosa de razão molar 1:2 Ni(II):IC, numa tentativa de explorar outras condições para a formação de complexos. A Figura 3.56 apresenta os espectros na região 1800-400 cm<sup>-1</sup> para a amostra de pó obtida a partir de soluções de concentração 5:10 e 10:5 mmol dm<sup>-3</sup>, em comparação com os espectros do sólido obtido a partir de soluções dos reagentes.

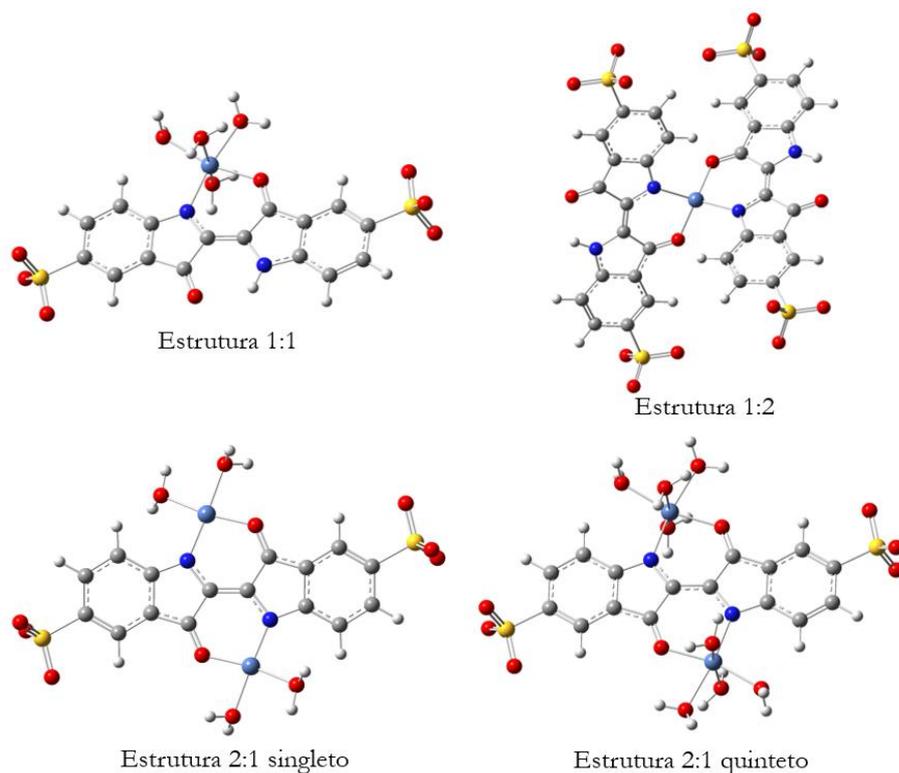
Comparando os espectros das amostras obtidas a partir das soluções 1:2 e 2:1 Ni(II):IC verifica-se que nesta região o perfil de bandas é semelhante nos dois espectros, apenas diferindo na intensidade de algumas bandas, nomeadamente na região entre os 1500 e 1200 cm<sup>-1</sup>. Nesta região observam-se 5 bandas coincidentes entre os dois espectros das amostras 1:2 e 2:1 e o espectro do IC amorfo, nomeadamente as bandas a 1471, 1448, 1403, 1320 e 1266 cm<sup>-1</sup>. Além destas, o espectro da amostra 1:2 apresenta uma nova banda a 1356 cm<sup>-1</sup> e, o da amostra 2:1, uma nova banda muito intensa a 1340 cm<sup>-1</sup>, ambas atribuíveis ao hidróxido de Ni(II), como será discutido posteriormente. A ausência de alterações nas bandas dos grupos carbonilo (1635 cm<sup>-1</sup>) sugere ausência de complexação do ligando, ou ausência de quantidades significativas de complexos, uma vez que seria de esperar coordenação do ligando ao metal pelos grupos carbonilo e amina, à semelhança do que acontece no sistema Cu(II):IC, em que estes grupos estão envolvidos na coordenação ao metal. No caso de haver coordenação ao grupo carbonilo, a ligação C=O é enfraquecida, afetando a frequência a que as respectivas bandas surgem no espectro. Esta situação não se verifica, pelo que se pode concluir que não haverá quantidades significativas de complexos nas amostras nas condições consideradas. Como visto através dos resultados de UV/Vis, ainda que inicialmente se formem complexos Ni(II):IC, há tendência, com o tempo, para o Ni(II) reagir com os íões OH<sup>-</sup> em solução e formar hidróxido de níquel. O procedimento experimental de preparação das amostras para análise por FTIR-ATR envolveu a preparação das soluções de mistura dos reagentes e evaporação à temperatura ambiente. Este processo demora aproximadamente duas semanas, o que permite que ocorra evolução da composição da solução para uma situação de equilíbrio em que o Ni(II) se encontre predominantemente na forma Ni(OH)<sub>2</sub>. Espectros de infravermelho de Ni(OH)<sub>2</sub> reportados na literatura identificam as bandas de deformação angular das ligações O-H a 1380-1390 cm<sup>-1</sup>,<sup>32</sup> frequências relativamente próximas das frequências das novas bandas presentes nos espectros das amostras 1:2 e 2:1 (as bandas de absorção 1356/1340 cm<sup>-1</sup>). Sugere-se que os espectros das misturas Ni(II):IC resultem

essencialmente da soma dos espectros do IC amorfo e dos sais de nitrato de níquel e/ou hidróxido de níquel, cujas quantidades relativas vão depender do pH. Esta nova banda atribuída ao  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  é muito mais intensa na mistura 2:1  $\text{Ni}(\text{II})$ :IC uma vez que haverá maior quantidade relativa de íons  $\text{Ni}(\text{II})$  disponíveis para formar hidróxidos de  $\text{Ni}(\text{II})$ . A comparação destes resultados experimentais com espectros teóricos das estruturas dos complexos poderá permitir validar estas conclusões.



**Figura 3.56.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir da solução de  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a pH 10,11 (espectro superior), e das soluções de  $\text{Ni}(\text{II})$ :IC 5:10 e 10:5  $\text{mmol dm}^{-3}$ , a pH 7,93 e 9,56, respectivamente (espectros centrais), e do ligando IC a pH 9,95 (espectro inferior).

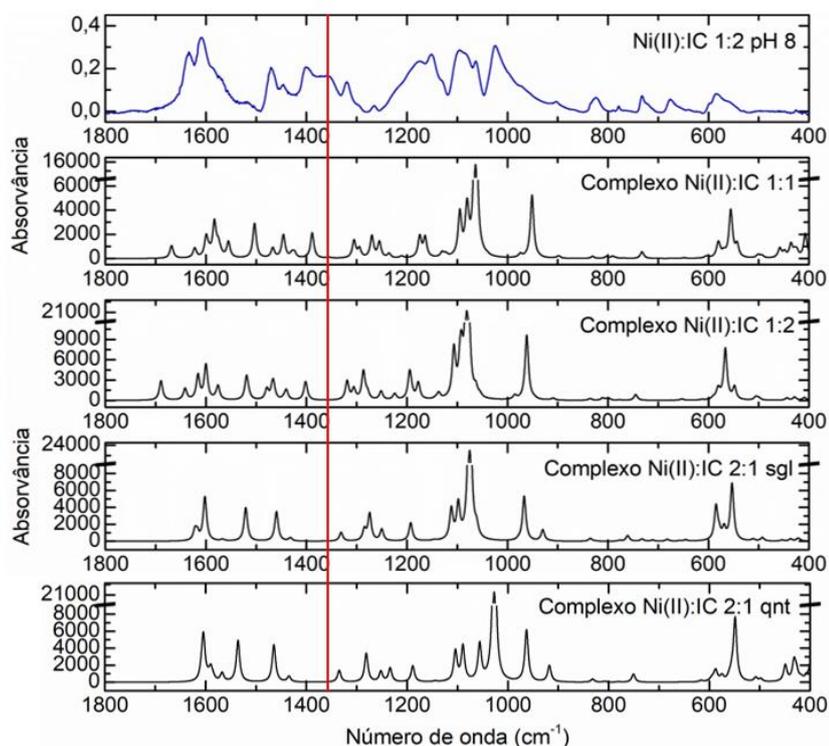
Os resultados em fase aquosa de UV/Vis e de RMN apresentam-se indicativos de complexação bastante fraca, havendo possivelmente equilíbrios envolvendo a formação de três complexos de estequiometrias 1:1, 1:2 e 2:1  $\text{Ni}(\text{II})$ :IC. Por outro lado, os resultados de FTIR-ATR sugerem que os complexos não persistem em quantidades significativas na fase sólida, após evaporação do solvente. Com o objetivo de caracterizar com maior detalhe as estruturas dos complexos formados entre o  $\text{Ni}(\text{II})$  e o ligando IC em solução aquosa, foram otimizadas estruturas possíveis para estes complexos utilizando cálculos de DFT. Foram consideradas as várias estruturas isoméricas possíveis para cada uma das estequiometrias 1:1, 1:2 e 2:1, em que a coordenação do IC ao metal é efetuada pelos átomos O e N adjacentes. A otimização das estruturas foi realizada ao nível de teoria B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), tendo em conta os efeitos do solvente  $\text{H}_2\text{O}$  através do modelo IEFPCM. As estruturas otimizadas estão apresentadas na Figura 3.57.



**Figura 3.57.** Estruturas consideradas na determinação das estruturas mais estáveis dos complexos 1:1, 1:2 e 2:1 do sistema Ni(II)/IC. Estruturas otimizadas ao nível B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), considerando os efeitos do solvente H<sub>2</sub>O através do modelo IEFPCM.

A estrutura de estequiometria **1:1** apresenta um centro metálico com número de coordenação 6, com carga global -1 e grupo pontual de simetria  $C_1$ . A estrutura **1:2** tem de número de coordenação 4, carga global -4 e grupo pontual de simetria  $C_2$ . Para a estrutura de estequiometria **2:1**, que possui dois íons Ni(II), foram consideradas duas possibilidades de spin global do complexo, o estado singlete (sgl), assumindo que ocorre emparelhamento dos elétrons desemparelhados dos íons metálicos (Ni(II) tem configuração  $3d^8$ ) e o estado quinteto (qnt), assumindo que na estrutura existem quatro elétrons desemparelhados, dois provenientes de cada um dos íons metálicos. A estrutura **2:1 sgl** apresenta número de coordenação 4, carga global 0 e grupo pontual de simetria  $C_i$  e a estrutura **2:1 qnt** apresenta número de coordenação 6, carga 0 e grupo pontual de simetria  $C_i$ .

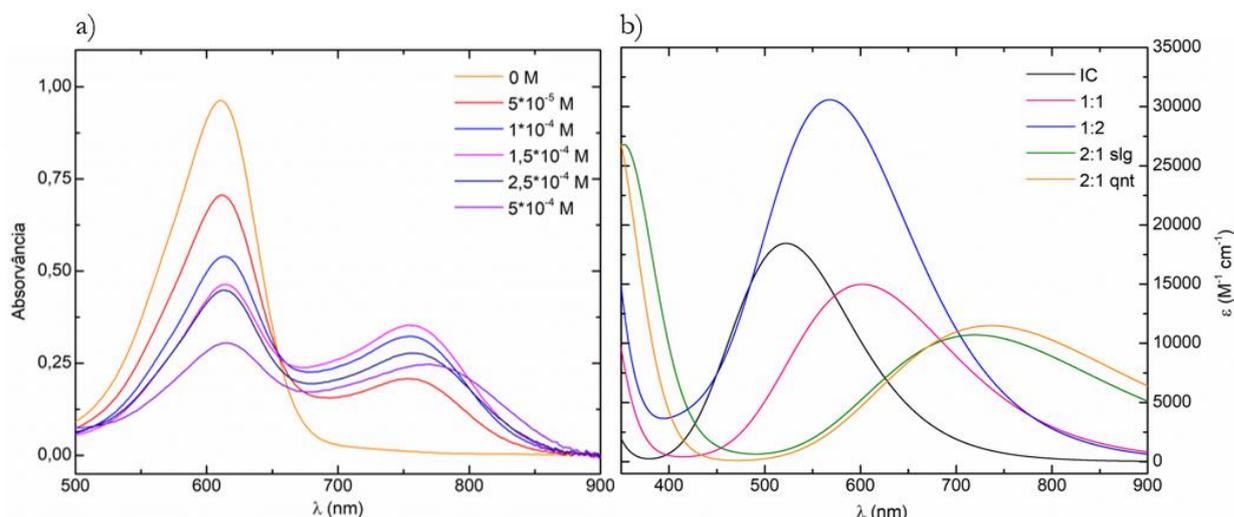
Foram simulados os espectros de infravermelho para as estruturas apresentadas na Figura 3.57, numa tentativa de identificar as novas bandas experimentais (1340 e 1356  $\text{cm}^{-1}$ ) nos espectros das misturas Ni(II):IC. A Figura 3.58 apresenta estes espectros em comparação com o espectro da amostra de razão molar 1:2 Ni(II):IC. As frequências dos espectros teóricos apresentados foram multiplicadas por um fator de escala otimizado, os mesmos utilizados no sistema Cu(II):IC (não foram calculados fatores de escala para este sistema devido à falta de correspondência entre bandas calculadas e experimentais).



**Figura 3.58.** Espectro de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) da amostra sólida obtida de uma solução de Ni(II):IC 5:10  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 8 (espectro superior), em comparação com espectros de IR calculados para as estruturas 1:1, 1:2, 2:1 sgl e qnt Ni(II):IC. As frequências calculadas para as estruturas 1:1 e 2:1 foram escaladas com o fator 0,986 e as da estrutura 1:2 com o fator 0,976.

Da comparação dos espectros teóricos e experimental verifica-se que nenhuma das estruturas prevê (com os fatores de escala utilizados) a banda experimental a  $1356 \text{ cm}^{-1}$ . Se forem corrigidos os fatores de escala para valores mais ajustados, continuará a não haver concordância entre espectros teóricos e experimentais, uma vez que os perfis de bandas previstos para os complexos na região entre  $1400$  e  $1650 \text{ cm}^{-1}$  não são compatíveis com a ausência de alterações verificada nesta região do espectro do sistema Ni(II):IC relativamente ao espectro do IC. Assim, tendo em conta esta análise dos resultados experimentais em comparação com parâmetros espectroscópicos calculados, conclui-se que no estado sólido, e nas condições experimentais descritas, não se detetam quantidades significativas de complexos Ni(II):IC. Os iões  $\text{OH}^-$  em solução competem com o IC pelo metal, formando-se IC livre e hidróxido de níquel.

Por último, foram simulados os espectros de absorção no UV/Vis para as 4 estruturas consideradas para os complexos Cu(II):IC com a extensão dependente do tempo da DFT (TD-DFT) ao nível de teoria CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), considerando parcialmente os efeitos do solvente  $\text{H}_2\text{O}$  (IEFPCM). A Figura 3.59 apresenta a comparação entre os espectros experimentais de absorção (Figura 3.59.a) e os calculados do IC e das estruturas **1:1**, **1:2**, **2:1 sgl** e **2:1 qnt** (Figura 3.59.b).



**Figura 3.59.** **a)** Espectros de absorvância de uma solução de IC ( $5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) com sucessivas adições de uma solução de Ni(II), a pH 9,5; **b)** Espectros de UV/Vis calculados ao nível TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), em  $\text{H}_2\text{O}$  (IEFPCM) para o IC livre e estruturas de estequiometria 1:1, 1:2 e 2:1 (Ni(II):IC).

Analisando os espectros calculados verifica-se que todas as estruturas consideradas reproduzem bem o espectro experimental dos complexos Ni(II):IC na região de 350 a 900 nm, tanto na forma do espectro de absorção como no desvio batocrómico do máximo de absorção dos complexos relativamente ao ligando livre. Estes resultados não permitem excluir a presença de nenhuma das estruturas das soluções aquosas Ni(II):IC.

Nos espectros experimentais registou-se um desvio batocrómico da banda de absorção de 144 nm. Os valores calculados para o desvio entre a banda de absorção do IC livre e dos complexos foram 80 nm na estrutura **1:1**, 46 nm na **1:2**, 198 nm na **2:1 slg** e 214 nm na **2:1 qnt**.

A literatura publicada até hoje a respeito de estudos em solução aquosa do sistema Ni(II):IC indica num caso<sup>20</sup> a formação de um complexo de estequiometria 2:1 (M:L) e noutro caso<sup>22</sup> a formação de um complexo 2:1. Contudo, os estudos de UV/Vis realizados neste trabalho e os resultados de RMN apresentam provas claras de que em solução aquosa existem em equilíbrio vários complexos, provavelmente de estequiometrias 1:2, 1:1 e 2:1. Neste trabalho propomos 4 possíveis estruturas para estes complexos Ni(II)/IC.

A Tabela 3.21 apresenta as energias de excitação vertical, forças de oscilador, comprimentos de onda e as principais contribuições calculadas para o primeiro estado excitado do ligando livre e alguns estados excitados das estruturas **1:1**, **1:2**, **2:1 slg** e **2:1 qnt**.

Tabela 3.21. Energias verticais de excitação, forças de oscilador ( $f$ ), comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e principais contribuições calculadas para estados excitados do ligando IC e das estruturas Ni(II):IC 1:1, 1:2, 2:1 slg e 2:1 tp (TD-DFT CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)).

Energia (eV)	$\lambda_{\text{calc.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{exp.}}$ (nm)	$f^a$	Contribuições principais (%) <sup>b</sup>
2,37	522	610	0,458	<b>IC</b> H→L (100%)
2,06	602	754	0,369	<b>Complexo 1:1</b> H $\alpha$ → L $\alpha$ (50%) + H $\beta$ → L $\beta$ (49%)
2,24	555		0,001	H-15 $\beta$ → L+1 $\beta$ (49%)
1,73	717		0,001	<b>Complexo 1:2</b> H-35 $\beta$ → L+7 $\beta$ (30%) + H-25 $\beta$ → L+7 $\beta$ (20%) + H-11 $\beta$ → L+8 $\beta$ (15%)
2,12	586		0,170	H-1 $\alpha$ → L $\alpha$ (19%) + H $\alpha$ → L+1 $\alpha$ (19%) + H-1 $\beta$ → L+1 $\beta$ (20%) + H $\beta$ → L $\beta$ (25%)
2,18	569	754	0,496	H-1 $\alpha$ → L+1 $\alpha$ (23%) + H $\alpha$ → L $\alpha$ (26%) + H-1 $\beta$ → L+1 $\beta$ (25%) + H $\beta$ → L+1 $\beta$ (26%)
2,23	555		0,068	H-35 $\beta$ → L+8 $\beta$ (36%) + L-25 $\beta$ → L+8 $\beta$ (11%)
1,72	720	754	0,263	<b>Estrutura 2:1 slg</b> H → L (100%)
1,96	632		0,002	H-26 → L+2 (40%) + H-25 → L+1 (38%)
1,58	785		0,001	<b>Estrutura 2:1 qnt</b> H-18 $\beta$ → L+4 $\beta$ (31%) + H-15 $\beta$ → L+3 $\beta$ (44%)
1,68	736	754	0,283	H $\alpha$ → L $\alpha$ (51%) + H $\beta$ → L $\beta$ (49%)
2,23	556		0,001	H-18 $\beta$ → L+1 $\beta$ (34%) + H-15 $\beta$ → L+2 $\beta$ (44%)

<sup>a</sup> Os resultados apresentados referem-se à região de 500 a 1000 nm.

<sup>b</sup> Apenas estão incluídas contribuições  $\geq 10\%$ .

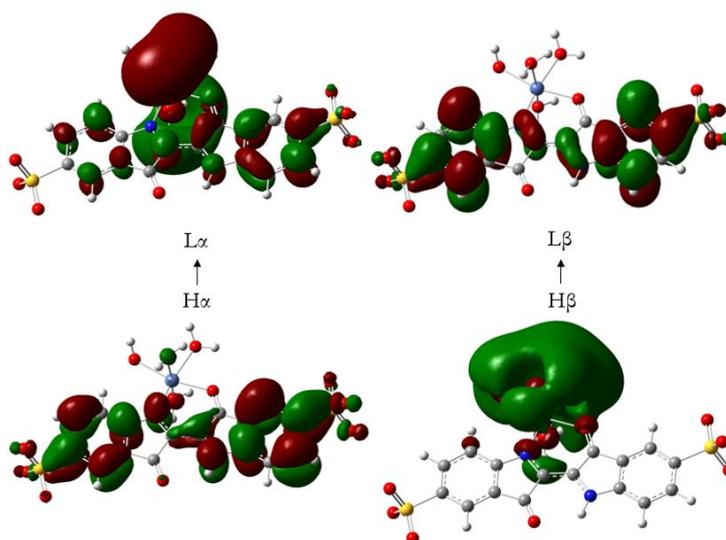
A banda de absorção observada a 754 nm para as soluções aquosas de Ni(II):IC poderá dever-se à banda prevista para o complexo **1:1** a 602 nm, de força de oscilador 0,369. O estado excitado que produz esta banda envolve transições de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Figura 3.60). As orbitais moleculares envolvidas nas principais transições que contribuem para o estado excitado a 555 nm encontram-se representadas na Figura S.25.

Para o complexo **1:2** são previstas 3 bandas de comprimento de onda muito próximo, a 555, 569 e 586 nm, sendo que experimentalmente é observada uma única banda a 754 nm, com contribuições dos vários estados excitados. O estado com a maior contribuição para a banda observada experimentalmente é o estado excitado que produz a banda prevista a 569 nm, uma vez que apresenta a maior força de oscilador ( $f = 0,496$ ), e envolve transições de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Figura 3.61). As orbitais moleculares envolvidas nas principais

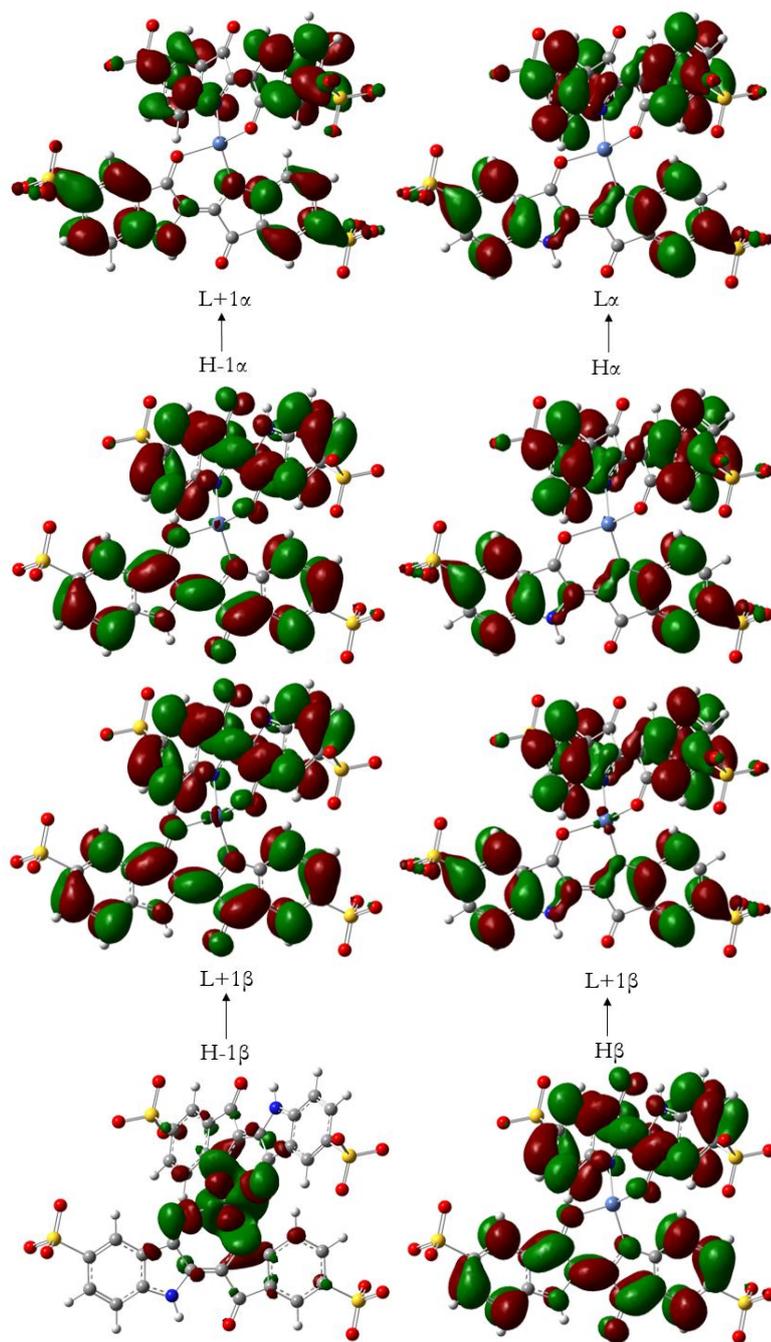
transições que contribuem para os estados excitados com máximos de absorção a 717, 586 e 555 nm encontram-se representadas nas Figura S.26, Figura S.27 e Figura S.28, respetivamente.

Os cálculos para a estrutura **2:1 sgl** preveem duas bandas, a 720 e 632 nm. A banda a 720 nm, por ter maior valor de força de oscilador deverá corresponder à banda experimental observada a 754 nm. Esta banda deve-se a uma transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre a HOMO e a LUMO (Figura 3.62). As orbitais moleculares envolvidas nas principais transições que contribuem para o estado excitado a 632 nm encontram-se representadas na Figura S.29.

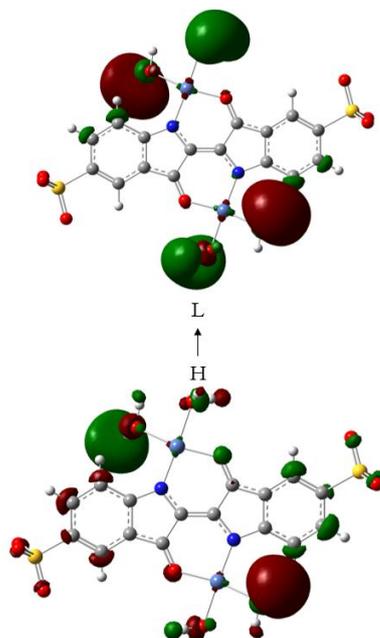
Para a estrutura **2:1 qnt** são previstas 3 bandas de comprimento de onda 556, 736 e 785 nm. O estado excitado que produz a banda prevista a 736 nm envolve transições de caracter  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Figura 3.63) e é o que tem maior contribuição para a banda observada experimentalmente. As orbitais moleculares envolvidas nas principais transições que contribuem para os estados excitados com máximos de absorção a 785 e 556 nm encontram-se representadas nas Figura S.30 e Figura S.31, respetivamente.



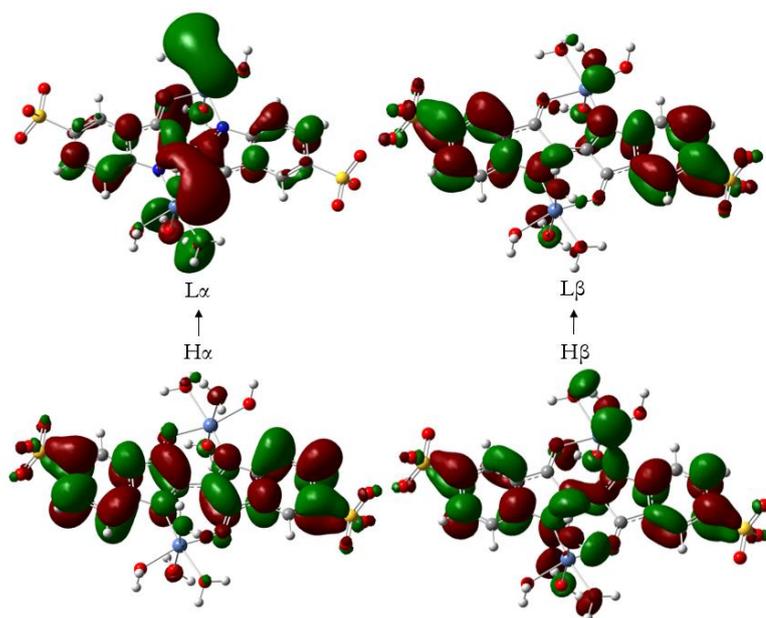
**Figura 3.60.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 602 nm do complexo 1:1 Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



**Figura 3.61.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 569 nm do complexo 1:2 Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



**Figura 3.62.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 720 nm do estrutura 2:1 sgl Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



**Figura 3.63.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 736 nm da estrutura 2:1 qnt Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).

### 3.6. Bibliografia

- [1] F. Kettner, L. Hüter, J. Schäfer, K. Röder, U. Purgahn e H. Krautscheid, *Acta Crystallogr., E*, **2011**, 67, 2867.
- [2] Indigo  $\beta$ , (INDIGO04), The Cambridge crystallographic data centre (CCDC) #796873, depositado a 29 de novembro de 2011.
- [3] H. von Eller, *Bull. Soc. Chim. France*, **1955**, 1438.
- [4] D. A. Rogers, J. D. Margerum e G. M. Wyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 2464.
- [5] Tioindigo, (SINDIG03), The Cambridge crystallographic data centre (CCDC) #1919968, depositado a 31 de maio de 2019.
- [6] G. M. Wyman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1487.
- [7] V. Bianda, J. Constenla, R. Haubrichs e P. Zaffalon, *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education*, **2013**, 22, 52.
- [8] A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, A. Müller e R. Gaufrés, *Matrix Isolation Spectroscopy, NATO Advanced Study Institute Series*, Springer, **1981**, 76.
- [9] I. D. Reva, A. J. L. Jesus, M. T. S. Rosado, R. Fausto, M. E. Eusébio e J. S. Redinha, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 5339.
- [10] I. D. Reva, S. G. Stepanian, L. Adamowicz e R. Fausto, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 374, 631.
- [11] E. Tatsch e B. Schrader, *Journal of Raman Spectroscopy*, **1995**, 26, 467.
- [12] M. Dittmann, F. F. Graupner, B. Maerz, S. Oesterling, R. de Vivie-Riedle, W. Zinth, M. Engelhard e W. Lüttke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 591.
- [13] L. Lapinski, M. J. Nowak, I. Reva, H. Rostkowska e Rui Fausto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 9615.
- [14] M. A. Spackman e D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11, 19.
- [15] Z. Zabihollahi, R. Bikas, M. Hossaini-Sadr, A. Kozakiewicz e B. Soltani, *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1265, 133356.
- [16] S. L. Tan, M. M. Jotani e E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst. E*, **2019**, 75, 308.
- [17] F. Kettner, L. Hüter, J. Schäfer, K. Röder, U. Purgahn e H. Krautscheid, *Acta Crystallogr., E*, **2011**, 67, 2867.
- [18] R. J. Staples, *Growing and Mounting Crystals Your Instrument Will Treasure*, **2017**, 1.
- [19] J. Weinstein e G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 11, 2387.
- [20] D. A. Skoog, F. J. Holler e S. R. Scrouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 7ª Edição, 2018, Cengage Learning, Australia

- [21] T. B. Zanoni, A. A. Cardoso, M. V. B. Zanoni e A. A. P. Ferreira, *Braz. J. Pharm. Sci.*, **2010**, 46, 723-730.
- [22] I. A. Haleim e M. Abbo, *Int. J. Basic Appl. Chem. Sci.*, **2014**, 4, 1.
- [23] J. M. Salas-Peregrin e J. Suarez-Varela, *J. Therm. Anal.*, **1984**, 29, 515.
- [24] H. Tavalli, G. Deilamy-Rad, A. Moaddeli e K. Asghari, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2017**, 83, 319.
- [25] J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge e D. B. Collum, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 2.
- [26] V. M. S. Gil e N. C. Oliveira, *J. Chem. Educ.*, **1990**, 67, 473.
- [27] A. R. Freitas, M. Silva, M. L. Ramos, L. L. G. Justino, S. M. Fonseca, M. M. Barsan, C. M. A. Brett, M. R. Silva e H. D. Burrows, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 11491.
- [28] L. M. P. Veríssimo, M. L. Ramos, L. L. G. Justino, H. D. Burrows, P. F. Cruz, A. M. T. D. P. V. Cabral, F. J. B. Veiga, M. A. Estes e A. C. F. Ribeiro, *J. Mol. Liq.*, **2018**, 262, 63.
- [29] A. S. Pires, J. Batista, D. Murtinho, C. Nogueira, A. Karamysheva, M. L. Ramos, B. F. Milne, N. T. Tavares, J. Gonçalves, A. C. Gonçalves, A. M. Abrantes, R. Soares, T. Gonçalves, M. F. Botelho e M. E. S. Serra, *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**, 34, 5569.
- [30] I. Ipatov, F. Cordova, L. J. Doriol e M. E. Casida, *J. Mol. Struct. Theochem*, **2009**, 914, 60.
- [31] C. Belle, C. Bougault, M. Averbuch, A. Durif, J. Pierre, J. Latour e L. Pape, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8053.
- [32] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock e B. R. MacDougall, *Proc. R. Soc. A*, **2015**, 471, 20140792.



# Capítulo 4

## Conclusões e perspectivas futuras

Na primeira parte deste trabalho foram estudadas a estrutura e propriedades físico-químicas de 4 moléculas da família do índigo. Por DFT foram previstas as estruturas mais estáveis dos compostos, com base nos cálculos das energias relativas entre os seus diferentes isómeros e tautómeros e previstas as barreiras de energia potencial que separam os isómeros *trans* e *cis* para a compreensão da inativação da (foto)isomerização *trans-cis* das moléculas.

Foram obtidos espectros de FTIR das moléculas monoméricas de índigo, tioíndigo e ciba blue 2b isoladas em matrizes de argon, e a atribuição dos modos vibracionais foi feita por comparação com os espectros de IR calculados por DFT. Por irradiação com luz UV das moléculas isoladas na matriz criogénica verificou-se que estas moléculas são fotoestáveis nestas condições.

Foram também investigados o empacotamento cristalino e as interações intermoleculares mais relevantes nos cristais. Foi realizada a análise de superfície de Hirshfeld para o índigo e tioíndigo, as duas moléculas que têm estrutura de raios-X disponível na literatura. Concluiu-se que o índigo tem contactos intermoleculares por pontes de hidrogénio mais próximos que o tioíndigo. A obtenção de espectros de FTIR-ATR dos sólidos comerciais de índigo, tioíndigo e ciba blue 2b e a posterior comparação das bandas observadas com as obtidas para a molécula isolada permitiu confirmar os resultados e verificar a fraca influência que, para estas moléculas, o potencial intermolecular tem no potencial intramolecular.

Na segunda parte desta dissertação foi explorada a complexação do IC, o derivado solúvel em água do índigo escolhido, com os metais cobre (II), níquel (II) e zinco (II).

Foram preparados em solução aquosa complexos de Cu(II), Ni(II) e Zn(II) com índigo-carmim. Através de técnicas de espectroscopia de absorção no UV/Vis e de RMN, complementadas com cálculos DFT e TD-DFT para previsão das estruturas mais estáveis dos complexos e simulação dos espectros de absorção, foi possível caracterizar os sistemas Cu(II)/IC e Ni(II)/IC quanto ao número de complexos formados, às suas estequiometrias prováveis e estruturas mais estáveis em solução. Sugere-se um equilíbrio entre complexos 1:1, 1:2 e 2:1 (M:L), em que a coordenação ao metal ocorre através de grupos carbonilo e amina adjacentes. Por FTIR-ATR foi identificada uma estrutura 1:2 dominante do sistema Cu(II)/IC na fase sólida, contudo não foi possível provar interação na mistura Ni(II)/IC. Os complexos de cobre(II) são os que formam os complexos mais estáveis em solução aquosa entre os vários iões metálicos estudados, uma vez que o sistema Ni(II)/IC apresenta tendência para diminuição do grau de complexação em solução com o tempo.

A complexação entre o Zn(II) e o ligando IC é muito fraca logo não foi possível caracterizar estruturalmente os complexos Zn(II)/IC.

Estes resultados podem ser relevantes no contexto da compreensão da interação entre o corante alimentar índigo-carmim (E132) e vários metais essenciais, devido à possível alteração de estabilidade, toxicidade e biodisponibilidade e posteriores consequências da introdução do IC na alimentação para a saúde humana. Este estudo pode ainda constituir a base para futuros trabalhos orientados para o desenvolvimento de materiais derivados da família do índigo para aplicação como sensores.









# Apêndice

Tabela S.1. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo trans T2* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	-0.62094800	2.86612400	0.00000000
C	0.82059300	2.70036700	0.00000000
C	1.63479700	3.84336700	0.00000000
C	1.02647300	5.08747200	0.00000000
C	-0.38475500	5.25065500	0.00000000
C	-1.21175600	4.15068500	0.00000000
C	-1.12296600	1.56073500	0.00000000
C	0.05465200	0.68957400	0.00000000
H	2.71356500	3.74410400	0.00000000
H	1.64957200	5.97556900	0.00000000
H	-2.29049700	4.25660300	0.00000000
C	1.21175600	-4.15068500	0.00000000
C	0.62094800	-2.86612400	0.00000000
C	0.38475500	-5.25065500	0.00000000
C	-0.82059300	-2.70036700	0.00000000
C	1.12296600	-1.56073500	0.00000000
C	-1.02647300	-5.08747200	0.00000000
C	-1.63479700	-3.84336700	0.00000000
C	-0.05465200	-0.68957400	0.00000000
H	-1.64957200	-5.97556900	0.00000000
H	-2.71356500	-3.74410400	0.00000000
N	-1.21175600	-1.38404900	0.00000000
N	1.21175600	1.38404900	0.00000000
H	2.29049700	-4.25660300	0.00000000
O	2.35373700	-1.10469200	0.00000000
O	-2.35373700	1.10469200	0.00000000
H	-2.30533900	0.10328400	0.00000000
H	2.30533900	-0.10328400	0.00000000
H	0.80234200	-6.24986500	0.00000000
H	-0.80234200	6.24986500	0.00000000

**Tabela S.2. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo trans T3* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	-0.00285400	2.97897600	0.00000000
C	1.34428100	2.51307600	0.00000000
C	2.42232700	3.40768400	0.00000000
C	2.13616600	4.76252500	0.00000000
C	0.80569200	5.24071700	0.00000000
C	-0.26203500	4.36323600	0.00000000
C	-0.82968400	1.81908200	0.00000000
C	0.00000000	0.69570400	0.00000000
H	3.44562200	3.05042000	0.00000000
H	2.95217600	5.47605100	0.00000000
H	-1.27848600	4.74468700	0.00000000
C	0.40987200	-4.36448300	0.00000000
C	0.03342400	-3.03066900	0.00000000
C	-0.60267600	-5.33131000	0.00000000
C	-1.31736000	-2.63868300	0.00000000
C	0.80448400	-1.77764000	0.00000000
C	-1.94473400	-4.94230600	0.00000000
C	-2.32350100	-3.59166500	0.00000000
C	-0.30516900	-0.69611800	0.00000000
H	-2.71543600	-5.70545300	0.00000000
H	-3.36546000	-3.29544900	0.00000000
N	-1.49176200	-1.22961800	0.00000000
N	1.32383200	1.15018200	0.00000000
H	1.45722200	-4.64590600	0.00000000
O	2.00554500	-1.58966400	0.00000000
O	-2.17822400	1.76289700	0.00000000
H	2.11070400	0.51562200	0.00000000
H	-2.53779100	2.65647500	0.00000000
H	-0.34750400	-6.38424700	0.00000000
H	0.62650300	6.30922300	0.00000000

**Tabela S.3. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo trans T4* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	-2.89196700	-0.66693100	-0.00009800
C	-2.72097600	0.77422800	-0.00006900
C	-3.87097900	1.59425800	-0.00009700
C	-5.11046600	0.99253100	-0.00014700
C	-5.27764200	-0.42785200	-0.00017300
C	-4.18523900	-1.25585100	-0.00014900
C	-1.59737000	-1.16392400	-0.00005900
C	-0.69887800	0.02917200	-0.00001200
H	-3.76252100	2.67215700	-0.00007900
H	-5.99984900	1.61383400	-0.00016800
H	-4.31608600	-2.33446700	-0.00016800
C	4.18523600	1.25585300	0.00013300
C	2.89196600	0.66693000	0.00009300
C	5.27764200	0.42785700	0.00015200
C	2.72097900	-0.77422700	0.00007400
C	1.59736800	1.16392300	0.00006500
C	5.11046900	-0.99252700	0.00013400
C	3.87098300	-1.59425500	0.00009700
C	0.69887700	-0.02917900	0.00003300
H	5.99985300	-1.61382800	0.00015200
H	3.76252600	-2.67215500	0.00008600
N	1.42736300	-1.16617100	0.00004400
N	-1.42736100	1.16616800	-0.00002300
H	4.31608200	2.33446900	0.00014500
O	1.16808800	2.42119100	0.00007000
O	-1.16809100	-2.42119500	-0.00006100
H	-1.92259300	-3.02551700	-0.00010400
H	1.92258700	3.02551500	0.00009100
H	6.27882600	0.84129700	0.00018200
H	-6.27882700	-0.84129000	-0.00021200

**Tabela S.4. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo cis T2* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	2.92941900	0.45769900	0.01278000
C	2.74366700	-0.96435200	-0.01306300
C	3.86980800	-1.79730300	-0.02100800
C	5.12388400	-1.20299200	-0.00142500
C	5.30610000	0.20473300	0.02509900
C	4.21380500	1.04482000	0.03216900
C	1.63491400	0.97977200	0.00706100
C	0.70536900	-0.22780800	-0.01984700
H	3.75100200	-2.87355000	-0.04135400
H	6.00448000	-1.83686600	-0.00653700
H	4.32904600	2.12255900	0.05174000
C	-4.20623800	1.04223900	-0.00664500
C	-2.90729000	0.46090500	-0.00690800
C	-5.28947000	0.20361600	0.01239200
C	-2.72865000	-0.98227500	0.00678000
C	-1.61557100	0.94411400	-0.02338500
C	-5.11680100	-1.21792400	0.02924600
C	-3.87437100	-1.81022500	0.02611300
C	-0.71249600	-0.21471800	-0.01714200
H	-6.00342600	-1.84254200	0.04352200
H	-3.75624000	-2.88712200	0.03708200
N	-1.43581400	-1.35947800	-0.00241000
N	1.42440500	-1.34382800	-0.02917000
H	-4.34870300	2.11951000	-0.02427300
O	-1.21040300	2.25396800	-0.05410700
O	1.36026500	2.25846800	0.02674000
H	-6.29364800	0.61050800	0.01239200
H	6.31027600	0.61006000	0.03964200
H	0.38872100	2.42519700	0.01539200
H	-1.95700000	2.85409800	0.05910800

**Tabela S.5. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *indigo cis T3* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	0.66729100	-3.00655600	0.00000000
C	-0.71986400	-2.80033100	0.00000000
C	-1.59446700	-3.87579600	0.00000000
C	-1.04217900	-5.16483400	0.00000000
C	0.33938700	-5.37074700	0.00000000
C	1.21573800	-4.27791200	0.00000000
C	1.28408700	-1.65858500	0.00000000
C	0.04023900	-0.73259500	0.00000000
H	-2.66677100	-3.72044300	0.00000000
H	-1.70505000	-6.02322300	0.00000000
H	2.29126500	-4.41715700	0.00000000
C	0.71051800	4.30184100	0.00000000
C	0.27917500	2.96335500	0.00000000
C	-0.23946900	5.30769700	0.00000000
C	-1.11300300	2.66902200	0.00000000
C	0.96202000	1.70743100	0.00000000
C	-1.61748900	4.99922900	0.00000000
C	-2.07112800	3.68954000	0.00000000
C	0.00000000	0.69547600	0.00000000
H	-2.33851100	5.80868300	0.00000000
H	-3.13118900	3.46368800	0.00000000
N	-1.25315700	1.31255300	0.00000000
N	-1.06578900	-1.42525500	0.00000000
H	1.76668400	4.55347000	0.00000000
O	2.29661800	1.51627300	0.00000000
O	2.44927600	-1.34874300	0.00000000
H	-2.10453400	0.77217100	0.00000000
H	0.07231500	6.34519600	0.00000000
H	0.73227900	-6.38055000	0.00000000
H	2.74385500	2.36943500	0.00000000

**Tabela S.6. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo cis T3* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	0.02274000	2.92960000	0.45770000
C	-0.07130800	2.71840900	-0.96732600
C	-0.13684200	3.83881100	-1.81856200
C	-0.10162400	5.09836900	-1.25318200
C	-0.00361600	5.30580400	0.15508300
C	0.05965300	4.23451700	1.01219300
C	0.05965300	1.64550400	0.98916600
C	-0.01705000	0.70798700	-0.17288000
H	-0.20965600	3.69792000	-2.89013000
H	-0.14873300	5.96887800	-1.89887100
H	0.13414600	4.39625700	2.08445700
C	-0.05965300	-4.23451700	1.01219300
C	-0.02274000	-2.92960000	0.45770000
C	0.00361600	-5.30580400	0.15508300
C	0.07130800	-2.71840900	-0.96732600
C	-0.05965300	-1.64550400	0.98916600
C	0.10162400	-5.09836900	-1.25318200
C	0.13684200	-3.83881100	-1.81856200
C	0.01705000	-0.70798700	-0.17288000
H	0.14873300	-5.96887800	-1.89887100
H	0.20965600	-3.69792000	-2.89013000
N	0.08603800	-1.40806200	-1.31734100
N	-0.08603800	1.40806200	-1.31734100
H	-0.13414600	-4.39625700	2.08445700
O	-0.17419600	-1.29151700	2.26882300
O	0.17419600	1.29151700	2.26882300
H	-0.02128600	-6.31779700	0.54041800
H	0.02128600	6.31779700	0.54041800
H	0.21103300	2.08298800	2.82179800
H	-0.21103300	-2.08298800	2.82179800

**Tabela S.7. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *ciba blue 2B trans T2* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	-0.79201500	2.82444400	0.00000000
C	0.65574200	2.73689100	0.00000000
C	1.38124700	3.94050200	0.00000000
C	0.70844400	5.14927900	0.00000000
C	-0.70844400	5.20065000	0.00000000
C	-1.47414800	4.06030600	0.00000000
C	-1.21809700	1.48912200	0.00000000
C	0.01048400	0.69099400	0.00000000
H	1.27078400	6.07345100	0.00000000
H	-2.55547200	4.09960700	0.00000000
C	1.47414800	-4.06030600	0.00000000
C	0.79201500	-2.82444400	0.00000000
C	0.70844400	-5.20065000	0.00000000
C	-0.65574200	-2.73689100	0.00000000
C	1.21809700	-1.48912200	0.00000000
C	-0.70844400	-5.14927900	0.00000000
C	-1.38124700	-3.94050200	0.00000000
C	-0.01048400	-0.69099400	0.00000000
H	-1.27078400	-6.07345100	0.00000000
N	-1.12302300	-1.45243500	0.00000000
N	1.12302300	1.45243500	0.00000000
H	2.55547200	-4.09960700	0.00000000
O	2.41984000	-0.97127200	0.00000000
O	-2.41984000	0.97127200	0.00000000
Br	3.28647500	3.90588500	0.00000000
Br	-1.54664300	6.92251900	0.00000000
Br	1.54664300	-6.92251900	0.00000000
Br	-3.28647500	-3.90588500	0.00000000
H	2.32764400	0.02548000	0.00000000
H	-2.32764400	-0.02548000	0.00000000

**Tabela S.8. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *ciba blue 2B trans T3* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	1.37614500	2.64671600	0.00000000
C	-0.00455600	2.91756800	0.00000000
C	-0.42748000	4.23927900	0.00000000
C	0.53167300	5.26336100	0.00000000
C	1.89042300	4.95719500	0.00000000
C	2.34345700	3.63327500	0.00000000
C	1.48007400	1.17127300	0.00000000
C	0.00000000	0.73013100	0.00000000
H	0.20896500	6.29558900	0.00000000
H	3.39903300	3.39275600	0.00000000
C	-2.35033700	-3.74465700	0.00000000
C	-1.46163600	-2.65345700	0.00000000
C	-1.81039300	-5.01376700	0.00000000
C	-0.05301000	-2.86962300	0.00000000
C	-1.64398600	-1.23945600	0.00000000
C	-0.41786100	-5.24414300	0.00000000
C	0.45583900	-4.17315100	0.00000000
C	-0.38103100	-0.64243600	0.00000000
H	-0.03742100	-6.25590500	0.00000000
N	0.57343300	-1.66478000	0.00000000
N	-0.80398400	1.75309400	0.00000000
H	-3.42466500	-3.60736900	0.00000000
O	-2.79989500	-0.55012900	0.00000000
O	2.45878300	0.45664200	0.00000000
H	1.57046400	-1.49331500	0.00000000
Br	-2.27748600	4.68686200	0.00000000
Br	3.16561100	6.38408500	0.00000000
Br	-2.97544300	-6.53648500	0.00000000
Br	2.34477600	-4.44629900	0.00000000
H	-3.54856100	-1.15643100	0.00000000

**Tabela S.9. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *ciba blue 2B trans T4* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	-0.77739300	2.86214400	0.00000000
C	0.67008700	2.73820200	0.00000000
C	1.42768000	3.93578700	0.00000000
C	0.78630900	5.15268400	0.00000000
C	-0.63932700	5.23680600	0.00000000
C	-1.43092700	4.12255000	0.00000000
C	-1.22750300	1.54913000	0.00000000
C	0.00012800	0.69741700	0.00000000
H	1.36561400	6.06614200	0.00000000
H	-2.51113900	4.21134400	0.00000000
C	1.43092700	-4.12255000	0.00000000
C	0.77739300	-2.86214400	0.00000000
C	0.63932700	-5.23680600	0.00000000
C	-0.67008700	-2.73820200	0.00000000
C	1.22750300	-1.54913000	0.00000000
C	-0.78630900	-5.15268400	0.00000000
C	-1.42768000	-3.93578700	0.00000000
C	-0.00012800	-0.69741700	0.00000000
H	-1.36561400	-6.06614200	0.00000000
N	-1.11015100	-1.46873000	0.00000000
N	1.11015100	1.46873000	0.00000000
H	2.51113900	-4.21134400	0.00000000
O	2.46110800	-1.06827000	0.00000000
O	-2.46110800	1.06827000	0.00000000
Br	3.32940400	3.85273500	0.00000000
Br	-1.42768000	6.98272900	0.00000000
Br	1.42768000	-6.98272900	0.00000000
Br	-3.32940400	-3.85273500	0.00000000
H	3.10615200	-1.78873300	0.00000000
H	-3.10615200	1.78873300	0.00000000

**Tabela S.10. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *ciba blue 2B cis T2* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	-2.90576400	-1.15504100	0.01583400
C	-2.72075700	0.29069100	0.00094200
C	-3.88603300	1.10168200	-0.01673300
C	-5.12802700	0.51542500	-0.01767600
C	-5.26967600	-0.90856600	0.00066700
C	-4.19644400	-1.75265900	0.01867200
C	-1.61500300	-1.63922800	0.02920600
C	-0.71352800	-0.48080100	0.02240300
H	-6.01700300	1.13090500	-0.03104600
H	-4.33832500	-2.82709000	0.03775500
C	4.20125800	-1.74660400	-0.01566000
C	2.92652400	-1.14206700	-0.00151900
C	5.28519600	-0.90153400	-0.01401800
C	2.72994300	0.27929200	0.01353200
C	1.63265600	-1.66995000	0.00556000
C	5.12848000	0.50721100	0.00170300
C	3.87337000	1.09650700	0.01560200
C	0.69984300	-0.46235800	0.02272300
H	6.00977500	1.13499900	0.00280600
N	1.41748100	0.65531000	0.02530700
N	-1.43801200	0.66758300	0.00761100
H	4.31371800	-2.82281800	-0.02709200
O	1.36435800	-2.94559400	-0.00593400
O	-1.20502800	-2.94576500	0.05875900
Br	-3.71310800	2.99518000	-0.03840500
Br	-7.04927300	-1.61814800	0.00360000
Br	7.06224000	-1.61361800	-0.03317500
Br	3.70587300	2.98907800	0.03728500
H	0.39236600	-3.11866600	0.00324400
H	-1.94427400	-3.55591500	-0.05181600

**Tabela S.11. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *ciba blue 2B trans T3* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	-2.98553500	-1.22364400	0.00013000
C	-2.73169300	0.15534700	0.00003400
C	-3.78534700	1.05912700	0.00004000
C	-5.09171100	0.56766800	0.00014300
C	-5.32462900	-0.81051700	0.00024200
C	-4.27717100	-1.72973600	0.00023900
C	-1.67408600	-1.92122800	0.00007200
C	-0.65500500	-0.78734400	0.00000000
H	-5.92335800	1.25899200	0.00014900
H	-4.45374200	-2.79749300	0.00031000
C	4.27541900	-1.75195600	0.00008100
C	2.94694300	-1.24978000	-0.00004000
C	5.29051200	-0.83855900	0.00003700
C	2.66185400	0.17745900	-0.00021200
C	1.69501400	-1.85534000	-0.00009500
C	5.05022100	0.57234600	-0.00012600
C	3.77301800	1.06800000	-0.00024200
C	0.72540800	-0.76374800	-0.00004400
H	5.89428500	1.24846800	-0.00016000
N	1.36150500	0.46084000	-0.00027500
N	-1.35949400	0.37682900	-0.00004200
H	4.48818700	-2.81472100	0.00018100
O	1.37475800	-3.15271100	-0.00016900
O	-1.46054100	-3.11070900	0.00014300
H	-0.88967300	1.27481300	-0.00010200
Br	-3.44906600	2.93638500	-0.00008700
Br	-7.13210900	-1.43918800	0.00038100
Br	7.11553800	-1.42445300	0.00016800
Br	3.46631400	2.94896400	-0.00044200
H	2.17351300	-3.69473000	-0.00018900

**Tabela S.12. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *ciba blue 2B cis T4* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = 0, Multiplicidade = 1

C	-0.04223000	2.92798100	-1.17606700
C	0.03847800	2.70448700	0.25069300
C	0.08462500	3.84244000	1.09040300
C	0.04493100	5.10286800	0.53450200
C	-0.03942400	5.28569700	-0.87721600
C	-0.08462500	4.22722400	-1.74334600
C	-0.06362400	1.64742900	-1.71461300
C	0.00850900	0.70523300	-0.55334800
H	0.07769400	5.97350200	1.17556900
H	-0.14858700	4.39108900	-2.81318900
C	0.08462500	-4.22722400	-1.74334600
C	0.04223000	-2.92798100	-1.17606700
C	0.03942400	-5.28569700	-0.87721600
C	-0.03847800	-2.70448700	0.25069300
C	0.06362400	-1.64742900	-1.71461300
C	-0.04493100	-5.10286800	0.53450200
C	-0.08462500	-3.84244000	1.09040300
C	-0.00850900	-0.70523300	-0.55334800
H	-0.07769400	-5.97350200	1.17556900
N	-0.06068500	-1.40361100	0.59659600
N	0.06068500	1.40361100	0.59659600
H	0.14858700	-4.39108900	-2.81318900
O	0.15858400	-1.29315400	-2.99241100
O	-0.15858400	1.29315400	-2.99241100
Br	0.19735100	3.62629200	2.97570600
Br	-0.09029800	7.08066500	-1.54460100
Br	0.09029800	-7.08066500	-1.54460100
Br	-0.19735100	-3.62629200	2.97570600
H	0.19376800	-2.07904200	-3.55395300
H	-0.19376800	2.07904200	-3.55395300

**Tabela S.13. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo-carmim trans T2* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = -2, Multiplicidade = 1

C	-2.92052800	-0.29360900	0.01216800
C	-2.58892200	1.12212100	0.00422100
C	-3.63648400	2.05883100	0.00353200
C	-4.94018700	1.59773100	0.01043900
C	-5.26554200	0.21131000	0.01820900
C	-4.27264800	-0.73356700	0.01914400
C	-1.68497800	-0.93641200	0.01070400
C	-0.67780700	0.13144600	0.00189200
H	-3.41593200	3.12037900	-0.00233000
H	-5.76220200	2.30477200	0.00997800
H	-4.53224600	-1.78536200	0.02511800
C	4.27264800	0.73356700	-0.01914400
C	2.92052800	0.29360900	-0.01216800
C	5.26554200	-0.21131000	-0.01820900
C	2.58892200	-1.12212100	-0.00422100
C	1.68497800	0.93641200	-0.01070400
C	4.94018700	-1.59773100	-0.01043900
C	3.63648400	-2.05883100	-0.00353200
C	0.67780700	-0.13144600	-0.00189200
H	5.76220200	-2.30477200	-0.00997800
H	3.41593200	-3.12037900	0.00233000
N	1.23906000	-1.36506100	0.00194200
N	-1.23906000	1.36506100	-0.00194200
H	4.53224600	1.78536200	-0.02511800
O	1.36369700	2.21717900	-0.01553300
O	-1.36369700	-2.21717900	0.01553300
S	7.03001500	0.25869800	-0.02708100
O	7.56061300	-0.36206700	-1.27004600
O	7.02301500	1.74311200	-0.03304800
O	7.57038800	-0.35204800	1.21665800
S	-7.03001500	-0.25869800	0.02708100
O	-7.02301500	-1.74311200	0.03304800
O	-7.56061300	0.36206700	1.27004600
O	-7.57038800	0.35204800	-1.21665800
H	-0.36416100	-2.26975700	0.01213900
H	0.36416100	2.26975700	-0.01213900

**Tabela S.14. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo-carmim trans T3* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = -2, Multiplicidade = 1

C	2.97369700	-0.31758700	-0.01249500
C	2.62747900	1.06496100	-0.01606300
C	3.61558700	2.06197700	-0.01665200
C	4.93687000	1.65963100	-0.01166100
C	5.28873400	0.28622000	-0.00695200
C	4.32909500	-0.70410600	-0.00748800
C	1.74626700	-1.03768700	-0.01326300
C	0.69817300	-0.10693500	-0.01639500
H	3.35185400	3.11263000	-0.02096800
H	5.72059200	2.40729000	-0.01314600
H	4.63173200	-1.74417400	-0.00454300
C	-4.30808000	0.71851400	-0.00415800
C	-3.01012800	0.22933200	-0.00839900
C	-5.34909800	-0.21351600	-0.00472700
C	-2.73074800	-1.14828000	-0.01112400
C	-1.70123000	0.89613600	-0.01195500
C	-5.07899100	-1.58676800	-0.00787300
C	-3.76656900	-2.07257400	-0.01115800
C	-0.71008200	-0.29552700	-0.01497500
H	-5.90291400	-2.29073900	-0.01028700
H	-3.56803100	-3.13748000	-0.01436000
N	-1.34269400	-1.43796000	-0.01466200
N	1.27138100	1.16907600	-0.01856700
H	-4.52152200	1.78012300	-0.00253800
O	-1.41567200	2.07842600	-0.01282500
O	1.56089000	-2.37163400	-0.01036900
S	-7.07213100	0.34885700	0.01520200
O	-7.64004600	-0.13939900	1.30492200
O	-7.00695900	1.83370200	-0.07266300
O	-7.71601800	-0.28440100	-1.17105700
S	7.04277200	-0.15708300	0.01689200
O	7.08847100	-1.64514200	-0.03892500
O	7.64218100	0.49372100	-1.18484100
O	7.58203200	0.39664600	1.29387400
H	0.72098800	2.01699100	-0.02024100
H	2.41134900	-2.82893500	-0.00770800

**Tabela S.15. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo-carmim trans T4* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = -2, Multiplicidade = 1

C	-2.95603100	-0.30596700	0.00601300
C	-2.61348200	1.09991400	-0.00668200
C	-3.65555800	2.05447400	-0.01207800
C	-4.95840500	1.61081300	-0.00367000
C	-5.28659600	0.21766600	0.00894000
C	-4.30798500	-0.74025400	0.01382900
C	-1.73063300	-0.96016600	0.01008900
C	-0.69007400	0.11194300	-0.00081600
H	-3.42710200	3.11356800	-0.02246500
H	-5.76618500	2.33334000	-0.00867500
H	-4.57757700	-1.78983100	0.02329500
C	4.30798500	0.74025400	-0.01382900
C	2.95603100	0.30596700	-0.00601300
C	5.28659600	-0.21766600	-0.00894000
C	2.61348200	-1.09991400	0.00668200
C	1.73063300	0.96016600	-0.01008900
C	4.95840500	-1.61081300	0.00367000
C	3.65555800	-2.05447400	0.01207800
C	0.69007400	-0.11194300	0.00081600
H	5.76618500	-2.33334000	0.00867500
H	3.42710200	-3.11356800	0.02246500
N	1.28028400	-1.33363000	0.01122500
N	-1.28028400	1.33363000	-0.01122500
H	4.57757700	1.78983100	-0.02329500
O	1.45526300	2.25390900	-0.02270100
O	-1.45526300	-2.25390900	0.02270100
S	7.03043600	0.25279800	-0.03440600
O	7.57604500	-0.30235700	-1.30767000
O	7.05187900	1.74090900	0.01319900
O	7.63575200	-0.38471500	1.17111900
S	-7.03043600	-0.25279800	0.03440600
O	-7.05187900	-1.74090900	-0.01319900
O	-7.57604500	0.30235700	1.30767000
O	-7.63575200	0.38471500	-1.17111900
H	-2.26798800	-2.78177500	0.03182100
H	2.26798800	2.78177500	-0.03182100

**Tabela S.16. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo-carmim cis T2* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = -2, Multiplicidade = 1

C	2.95360400	-0.22011000	-0.01501900
C	2.68377300	1.20459900	-0.00267200
C	3.78168700	2.10776600	0.00687200
C	5.05548200	1.60007700	0.00528500
C	5.30824400	0.18787400	-0.00717700
C	4.28295400	-0.71908400	-0.01761700
C	1.69686200	-0.82197800	-0.01880100
C	0.72868900	0.27276500	-0.00705300
H	3.60655600	3.17737100	0.01558500
H	5.90123400	2.27765900	0.01199000
H	4.50199300	-1.78038400	-0.02689000
C	-4.27665500	-0.70905000	0.01170700
C	-2.97944100	-0.20476200	0.00603600
C	-5.32921300	0.20136400	0.00760500
C	-2.74311600	1.17664100	-0.00445000
C	-1.67428600	-0.88915200	0.01072400
C	-5.08432600	1.58300700	-0.00350400
C	-3.78699200	2.09423100	-0.00939200
C	-0.65550900	0.24845100	-0.00427500
H	-5.92035000	2.27210000	-0.00504200
H	-3.60824200	3.16201600	-0.01682700
N	-1.36749100	1.40494900	-0.00817200
N	1.37554900	1.49527200	-0.00019700
H	-4.46875200	-1.77423900	0.02069600
O	-1.44759900	-2.08336200	0.02798100
O	1.37856500	-2.11747300	-0.03519200
S	-7.04308500	-0.38888700	0.00262100
O	-7.62767300	0.08622000	-1.28435800
O	-6.95349000	-1.87192100	0.09554500
O	-7.68692400	0.23933900	1.19153100
S	7.02352300	-0.37220400	0.00670200
O	6.97237500	-1.85995100	-0.05445200
O	7.66031800	0.24303400	-1.19546800
O	7.60546300	0.14163200	1.28232800
H	-0.91203300	2.30835600	-0.01585500
H	2.17735500	-2.66295600	-0.04716700

**Tabela S.17. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo-carmim cis T3* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

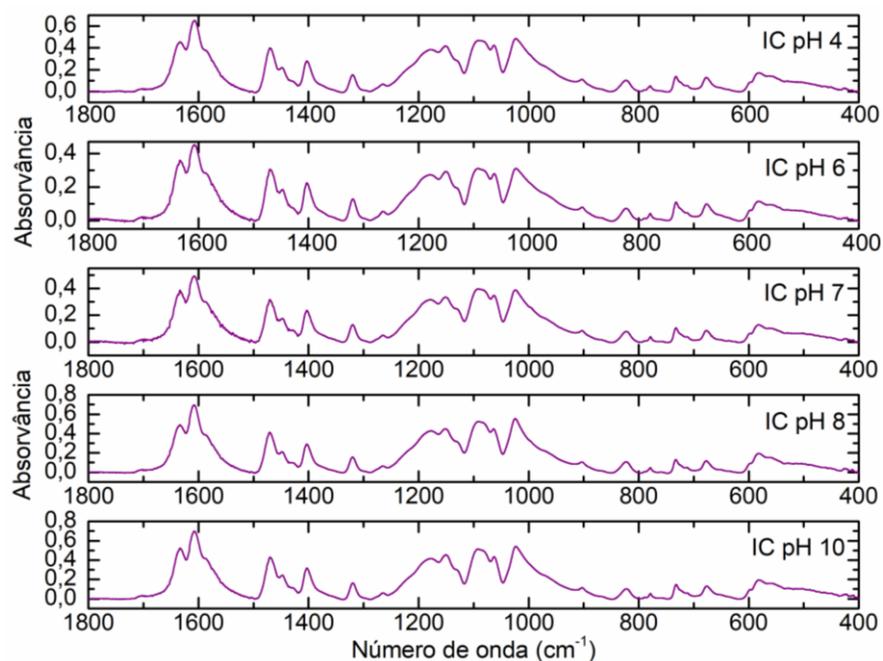
Carga = -2, Multiplicidade = 1

C	2.92616700	-0.10297800	0.00518000
C	2.74168000	1.31481500	0.03295200
C	3.86797900	2.14923500	0.04377900
C	5.12233200	1.55926200	0.02440000
C	5.29518400	0.15002500	-0.00515500
C	4.20683200	-0.69372400	-0.01394300
C	1.63041300	-0.63343200	0.00865200
C	0.69903300	0.56518000	0.03112200
H	3.76012900	3.22678200	0.06513300
H	6.00267300	2.19161000	0.02945400
H	4.33888300	-1.76787400	-0.03682100
C	-4.20676600	-0.69046700	0.01814400
C	-2.91329300	-0.10446700	0.01204500
C	-5.28753800	0.15079700	-0.00743400
C	-2.73594100	1.33259500	-0.01620200
C	-1.61820800	-0.59857200	0.03167800
C	-5.12506700	1.57257900	-0.03880400
C	-3.88139900	2.16126500	-0.04329000
C	-0.71481600	0.55675900	0.01643800
H	-6.01112700	2.19613600	-0.05689400
H	-3.77474800	3.23950000	-0.06505500
N	-1.43838700	1.71006800	-0.01189900
N	1.41896700	1.69041900	0.04610200
H	-4.35877400	-1.76264600	0.04342100
O	-1.19817000	-1.88137400	0.07149700
O	1.36159700	-1.90543600	-0.00947200
S	-6.96490700	-0.52001400	-0.00876100
O	-7.58025500	-0.06201000	-1.28907800
O	-6.81531300	-1.99973400	0.07259000
O	-7.63403800	0.07018900	1.18742800
S	6.97638800	-0.51734100	-0.02246000
O	6.82214900	-1.99524900	-0.11133900
O	7.63060800	0.08211200	-1.22101000
O	7.59929600	-0.06525000	1.25509400
H	0.38774000	-2.08279100	0.00592200
H	-1.91907800	-2.52566400	0.03191500

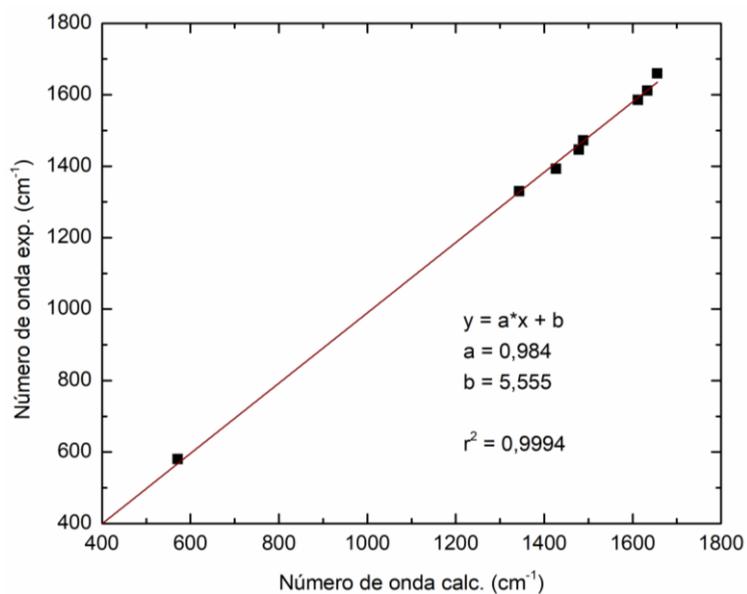
**Tabela S.18. Coordenadas cartesianas da estrutura otimizada do *índigo-carmim cis T4* calculada ao nível DFT/B3LYP/6311++G(d,p).**

Carga = -2, Multiplicidade = 1

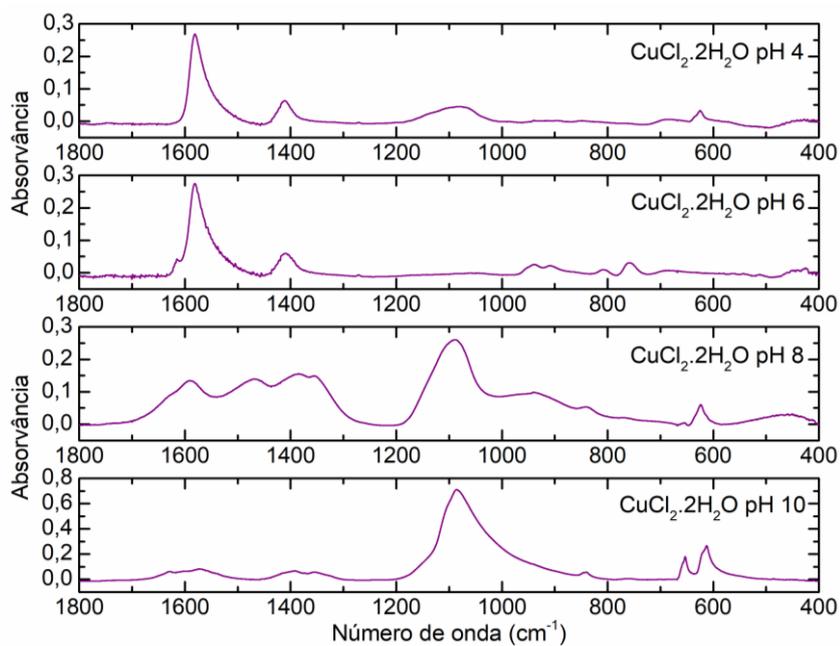
C	0.46114100	-2.89940600	-0.13837500
C	0.37646900	-2.69557400	1.28281600
C	0.51131500	-3.80519200	2.14095400
C	0.72364900	-5.04954400	1.58282000
C	0.80808100	-5.24049300	0.17186700
C	0.68081000	-4.18276700	-0.69445300
C	0.28667400	-1.62626500	-0.68391700
C	0.09821100	-0.69982400	0.47071100
H	0.45137300	-3.67946600	3.21545600
H	0.83218200	-5.91113000	2.23129900
H	0.74808300	-4.35176200	-1.76286700
C	-0.68081000	4.18276700	-0.69445300
C	-0.46114100	2.89940600	-0.13837500
C	-0.80808100	5.24049300	0.17186700
C	-0.37646900	2.69557400	1.28281600
C	-0.28667400	1.62626500	-0.68391700
C	-0.72364900	5.04954400	1.58282000
C	-0.51131500	3.80519200	2.14095400
C	-0.09821100	0.69982400	0.47071100
H	-0.83218200	5.91113000	2.23129900
H	-0.45137300	3.67946600	3.21545600
N	-0.16720300	1.39695200	1.62744000
N	0.16720300	-1.39695200	1.62744000
H	-0.74808300	4.35176200	-1.76286700
O	-0.29964500	1.26529700	-1.95331900
O	0.29964500	-1.26529700	-1.95331900
S	-1.07883700	6.91127600	-0.46105900
O	0.09821100	7.70944500	-0.00919000
O	-1.16072300	6.77427100	-1.94185900
O	-2.35401100	7.37490700	0.15910200
S	1.07883700	-6.91127600	-0.46105900
O	1.16072300	-6.77427100	-1.94185900
O	2.35401100	-7.37490700	0.15910200
O	-0.09821100	-7.70944500	-0.00919000
H	0.43841600	-2.03029200	-2.53143900
H	-0.43841600	2.03029200	-2.53143900



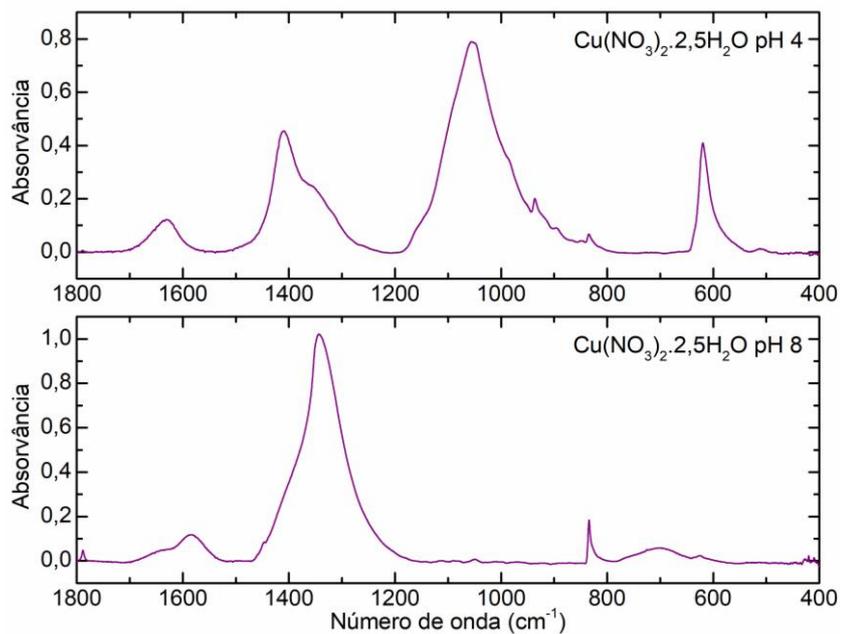
**Figura S.1.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções aquosas de IC  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  para pH 4,13; 5,89; 7,12; 8,07 e 9,95.



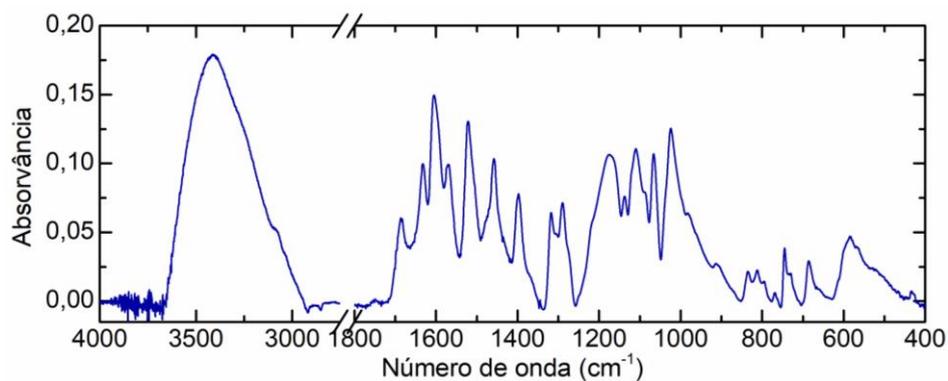
**Figura S.2.** Gráfico da determinação de um fator de escala para as frequências calculadas para o IC ao nível B3YP/6-311++G(d,p), considerando os efeitos do solvente  $\text{H}_2\text{O}$  através do modelo IEFPCM, a partir do ajuste linear entre as frequências experimentais obtidas no espectro FTIR-ATR do IC puro e as respectivas frequências calculadas.



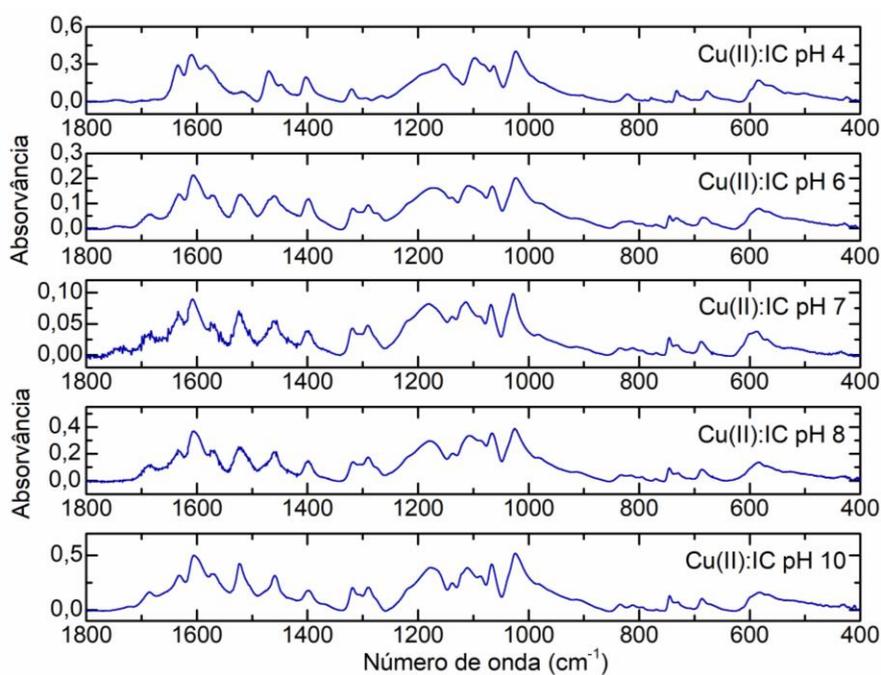
**Figura S.3.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções aquosas de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,05  $\text{mol dm}^{-3}$  para pH 3,93; 5,86; 8,14 e 10,11.



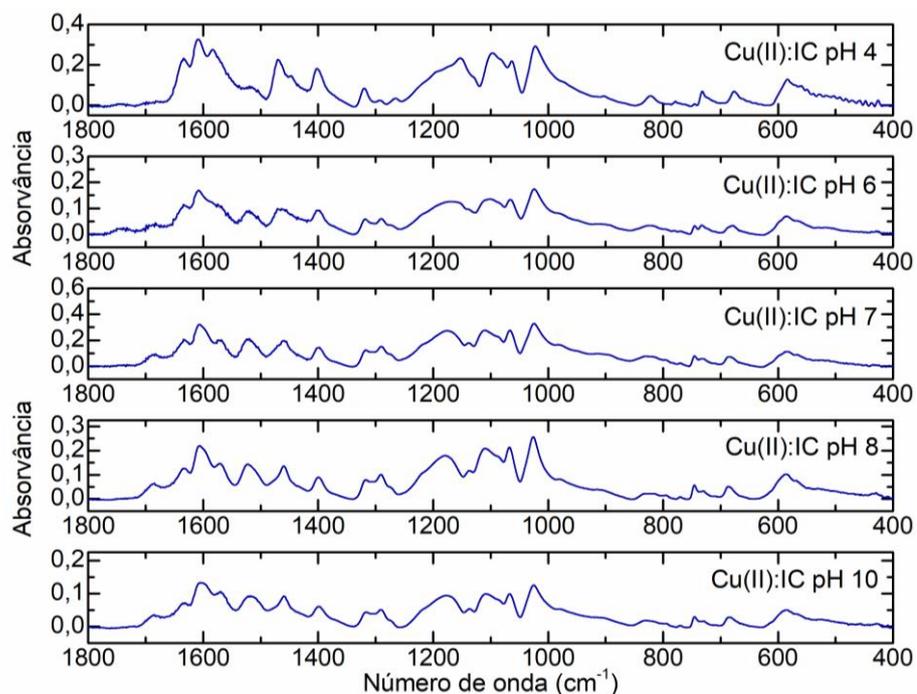
**Figura S.4.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções aquosas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  0,05  $\text{mol dm}^{-3}$  para pH 4,16 e 8,17.



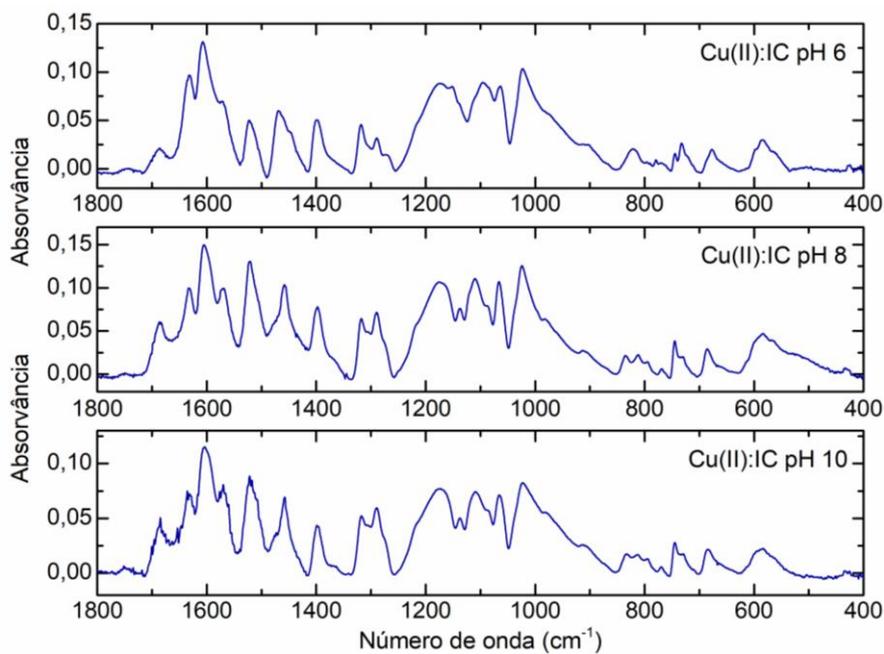
**Figura S.5.** Espectro de FTIR-ATR (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) da amostra sólida obtida a partir de uma solução  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{IC}$  5:10  $\text{mmol dm}^{-3}$ , pH 7,95.



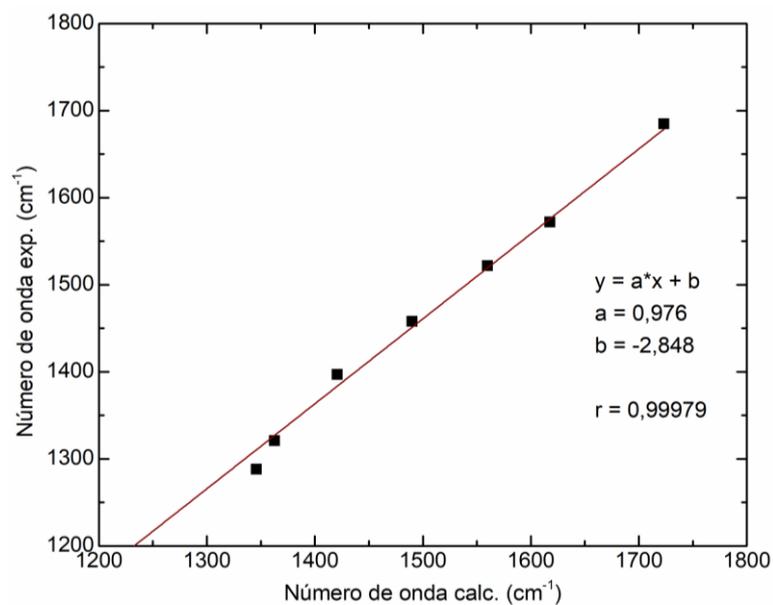
**Figura S.6.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{IC}$  10:10  $\text{mmol dm}^{-3}$  para pH 3,92; 6,09; 7,03; 8,11 e 9,95.



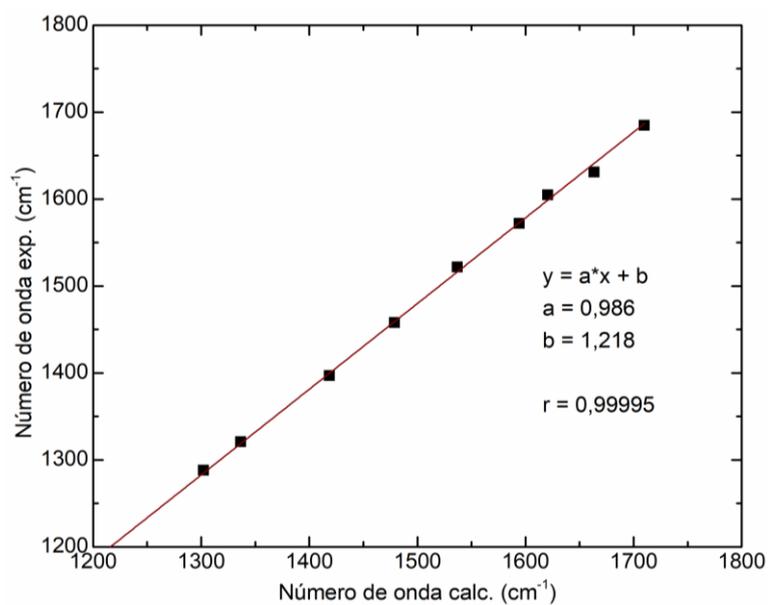
**Figura S.7.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{IC}$  10:5  $\text{mmol dm}^{-3}$  para pH 4,11; 5,92; 6,90; 8,00 e 9,94.



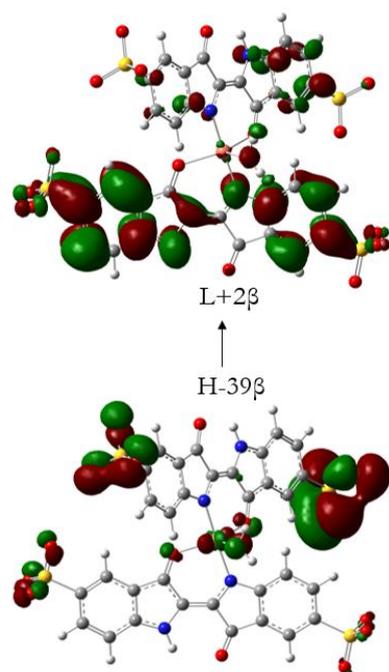
**Figura S.8.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{IC}$  5:10  $\text{mmol dm}^{-3}$  para pH 5,98, 7,95 e 9,95.



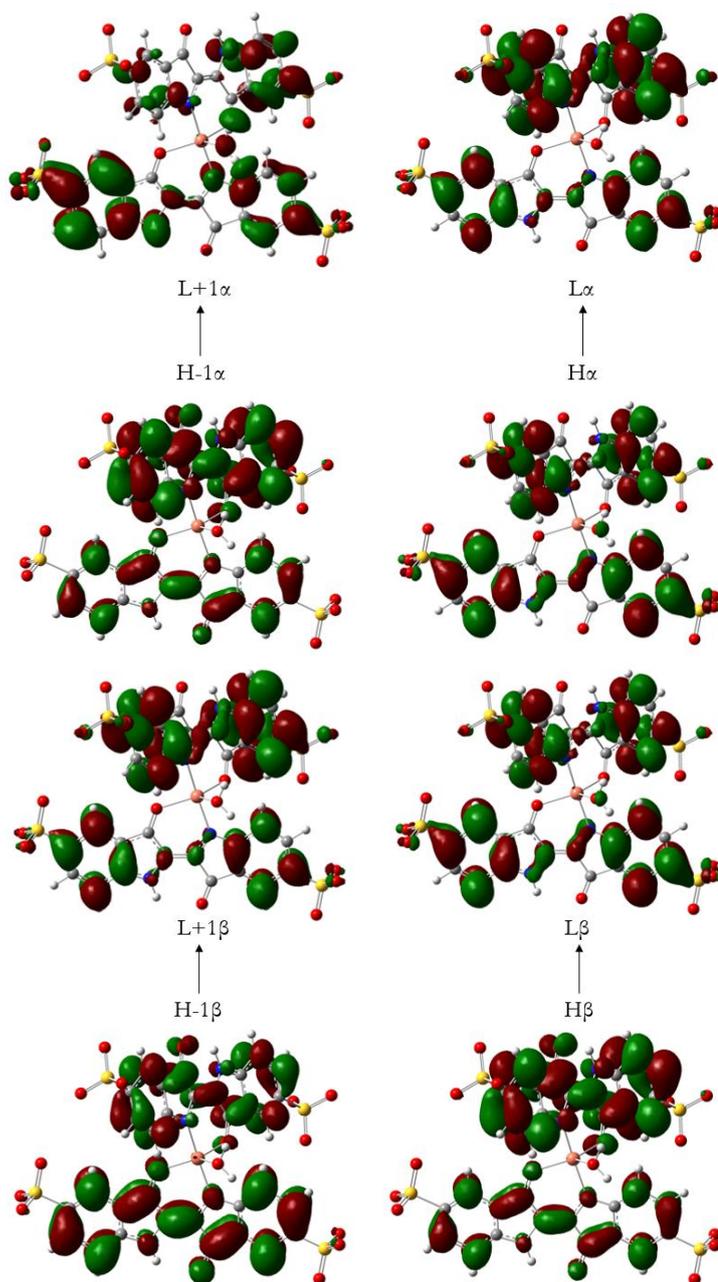
**Figura S.9.** Gráfico da determinação de um fator de escala para as frequências calculadas para o complexo Cu(II):IC 1:1 ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) a partir do ajuste linear entre as frequências experimentais obtidas no espectro FTIR-ATR da amostra sólida obtida de uma solução de Cu(II):IC 5:10 mmol dm<sup>-3</sup>, pH 8, e as respectivas frequências calculadas.



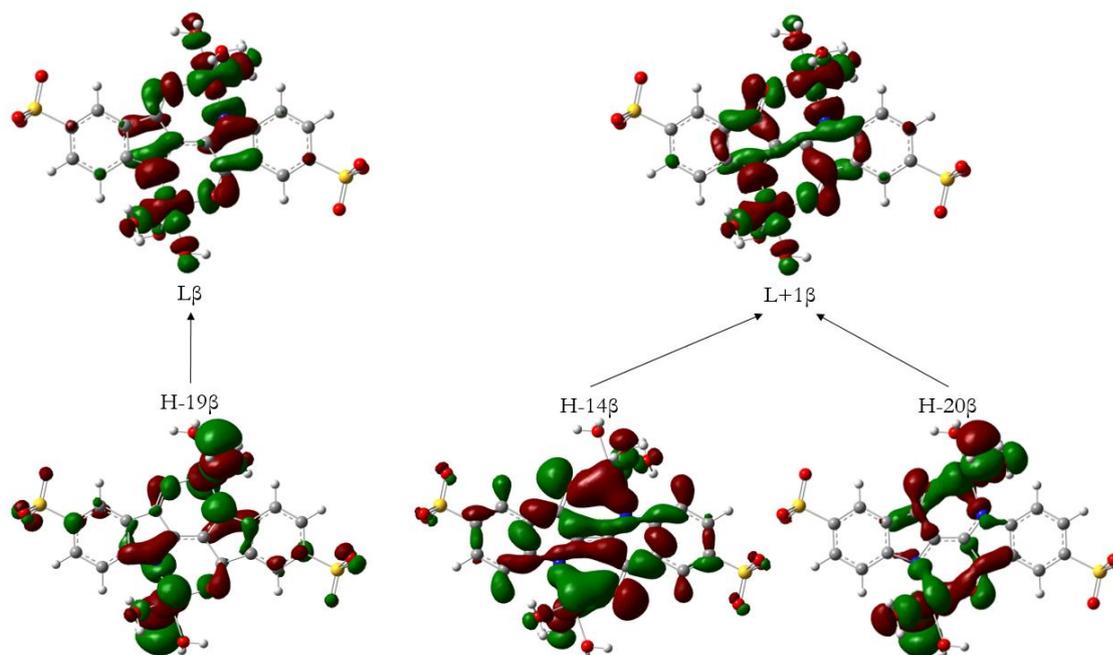
**Figura S.10.** Gráfico da determinação de um fator de escala para as frequências calculadas para o complexo Cu(II):IC 1:2 ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) a partir do ajuste linear entre as frequências experimentais obtidas no espectro FTIR-ATR da amostra sólida obtida de uma solução de Cu(II):IC 5:10 mmol dm<sup>-3</sup>, pH 8, e as respectivas frequências calculadas.



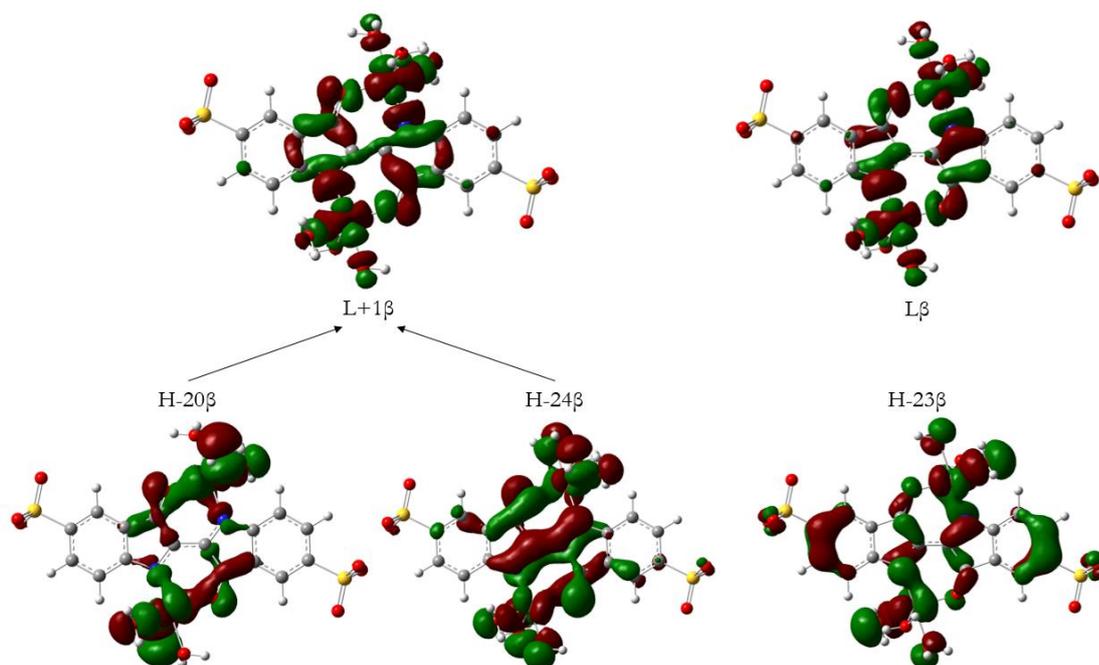
**Figura S.11.** Principal transição que contribui para o estado excitado que produz a banda prevista a 735 nm do complexo 1:2 Cu(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



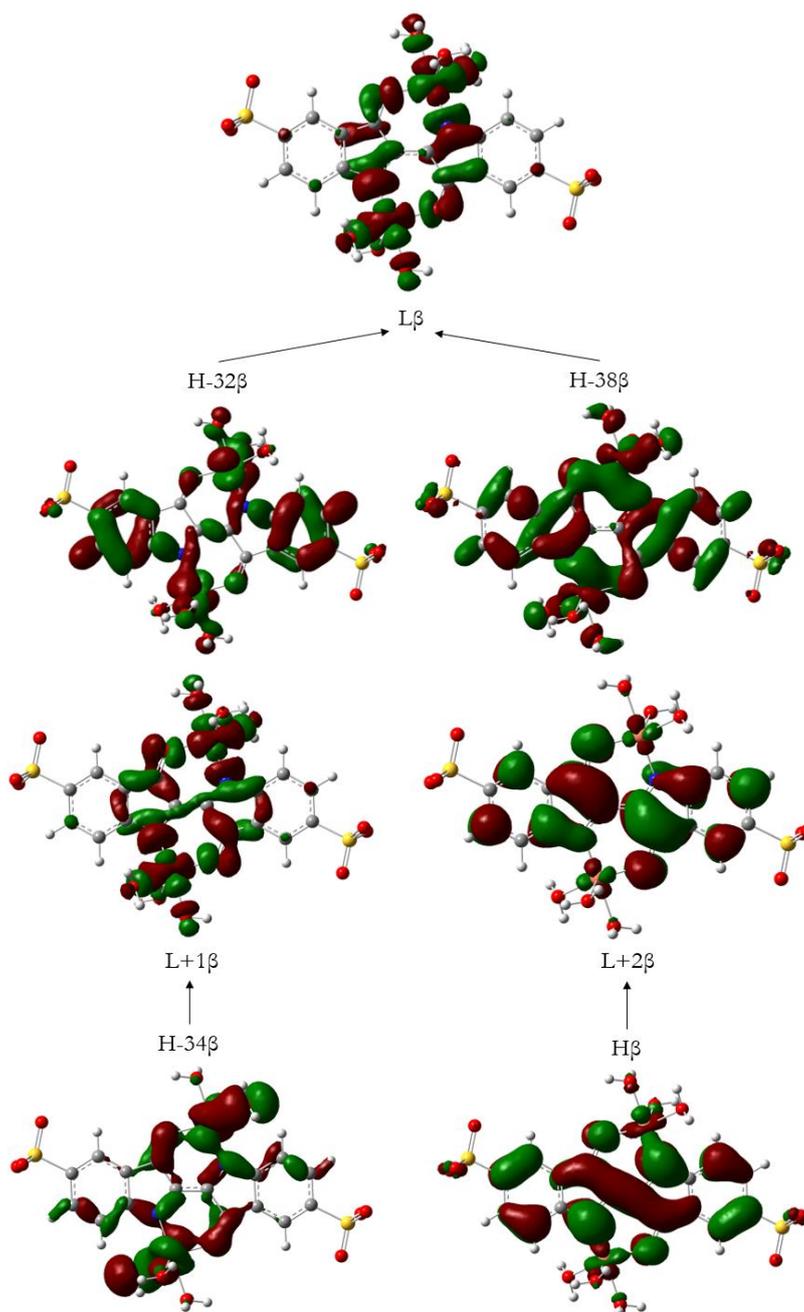
**Figura S.12.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 615 nm do complexo 1:2 Cu(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



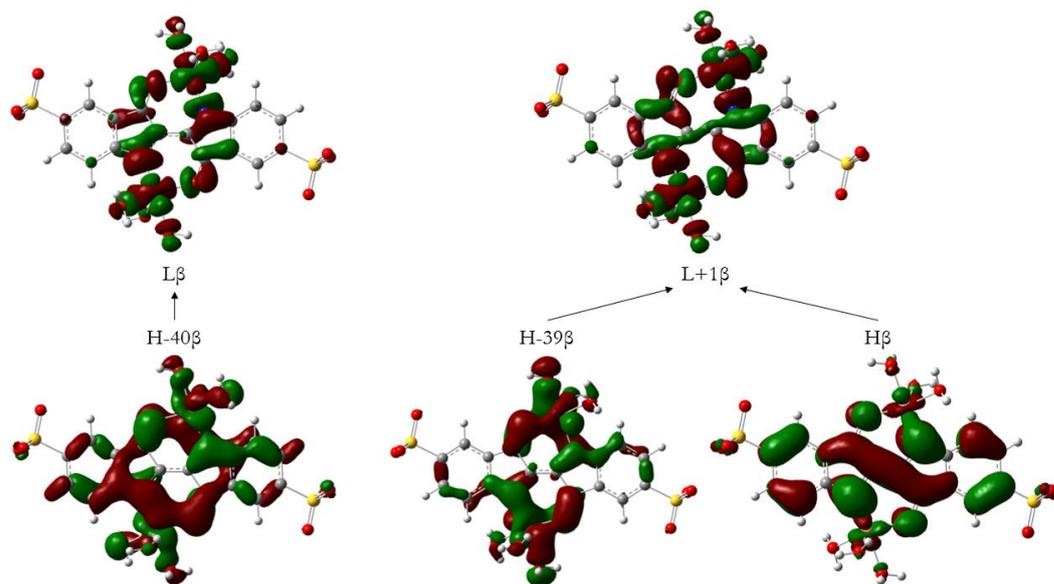
**Figura S.13.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 942 nm do complexo Cu(II):IC 2:1 (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



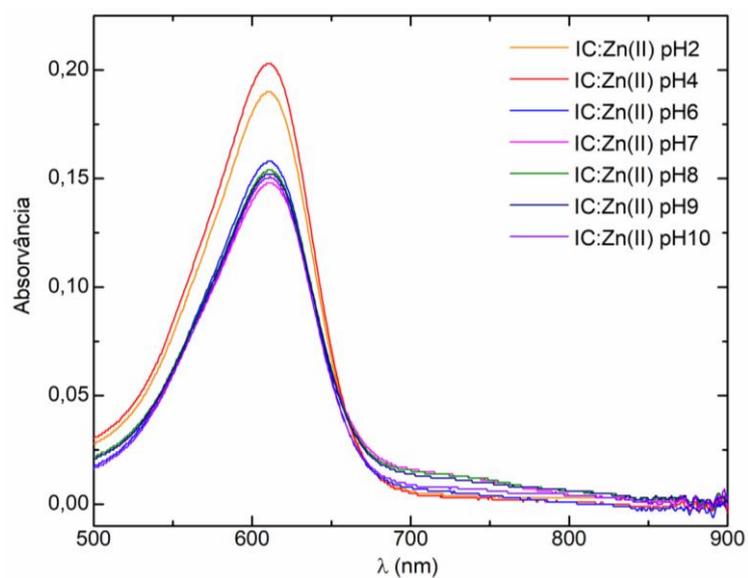
**Figura S.14.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 821 nm do complexo Cu(II):IC 2:1 (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



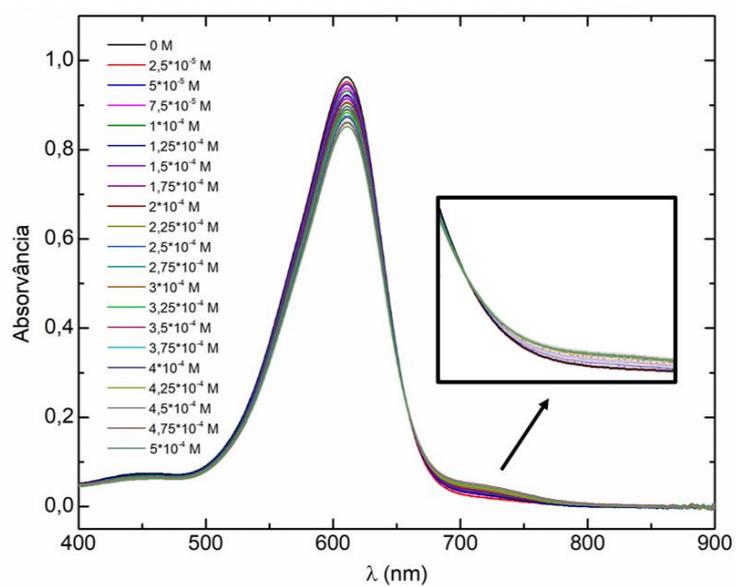
**Figura S.15.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 674 nm do complexo Cu(II):IC 2:1 (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ//6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



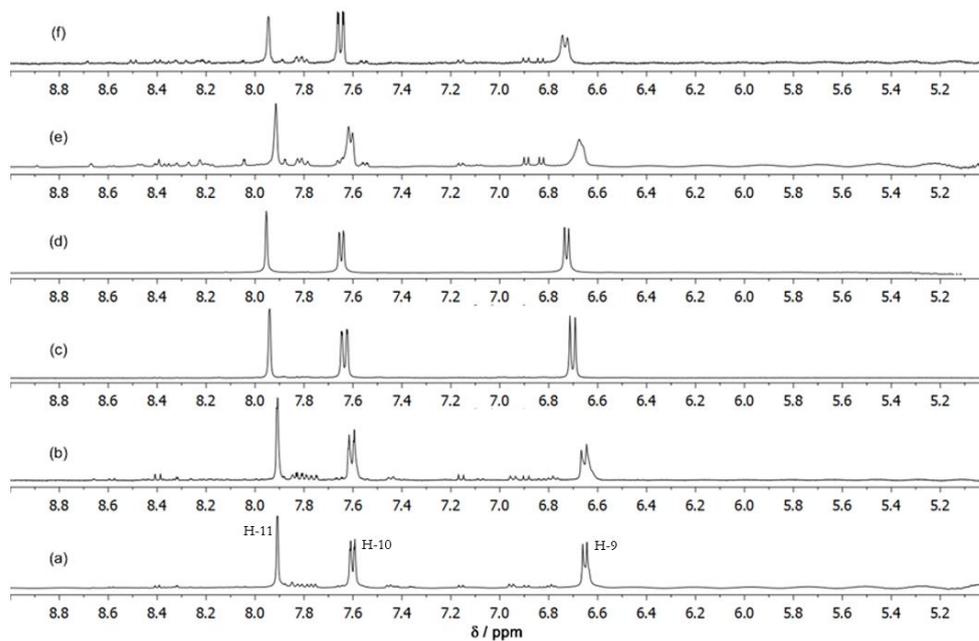
**Figura S.16.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 656 nm do complexo Cu(II):IC 2:1 (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



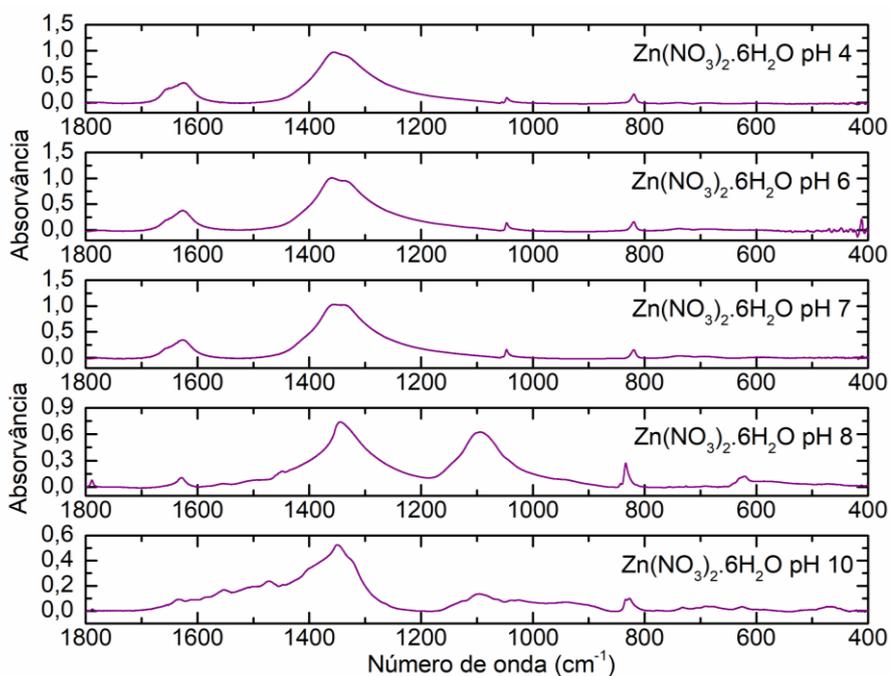
**Figura S.17.** Espectros de absorvância de uma solução aquosa de IC:Zn(II)  $1 \times 10^{-5} : 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  a pH 2,17; 4,06; 6,17; 6,95; 8,04; 8,93 e 10,10.



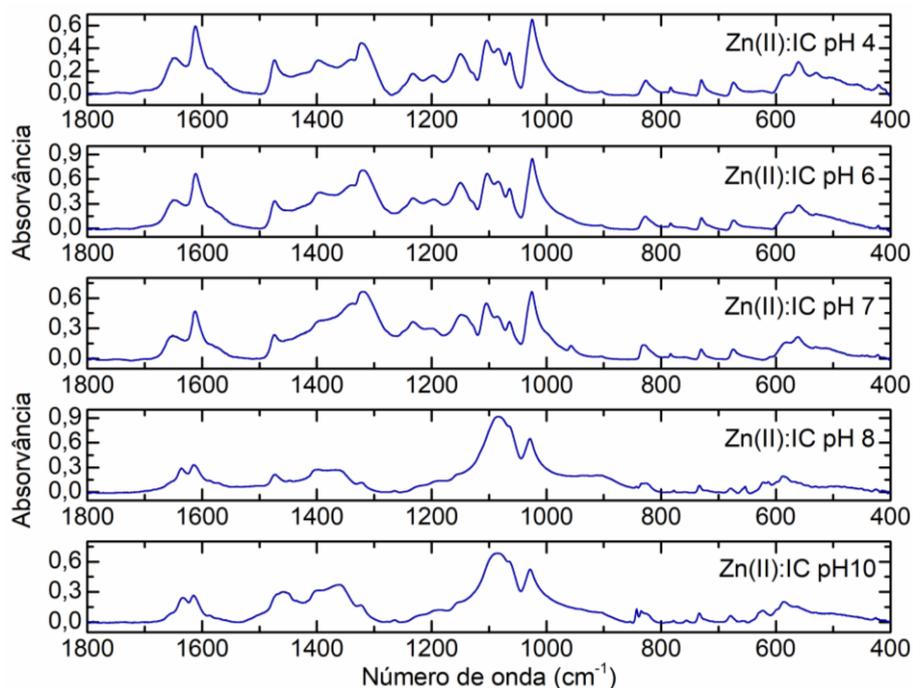
**Figura S.18.** Espectros de absorvância de uma solução de IC ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) com sucessivas adições de uma solução de Zn(II), a pH 7.



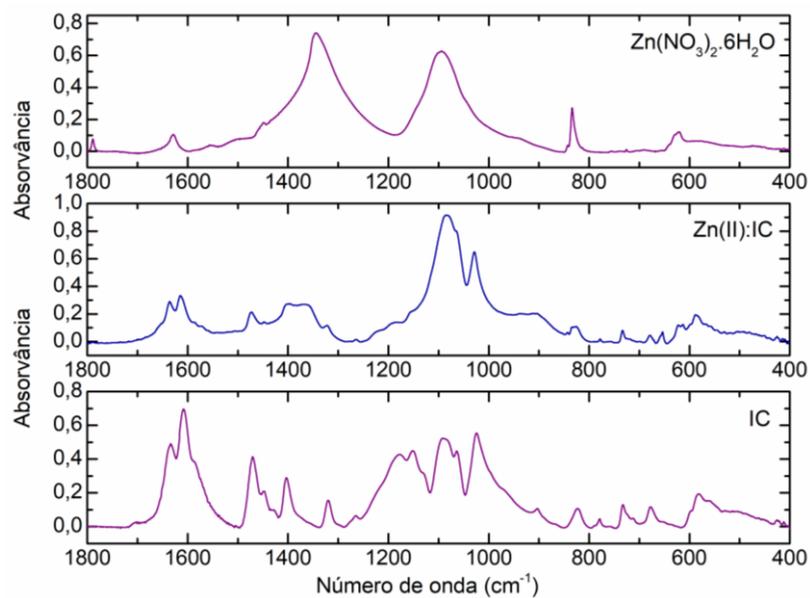
**Figura S.19.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de soluções em  $\text{D}_2\text{O}$  de: a) IC  $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 7,74$ ; b) IC  $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,05$ ; c)  $\text{Zn(II):IC } 2,5:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 7,98$ ; d)  $\text{Zn(II):IC } 5,0:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 7,75$ ; e)  $\text{Zn(II):IC } 10:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 7,75$ ; f)  $\text{Zn(II):IC } 20:5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}^* 8,06$ ; Temperatura =  $298 \text{ K}$ .



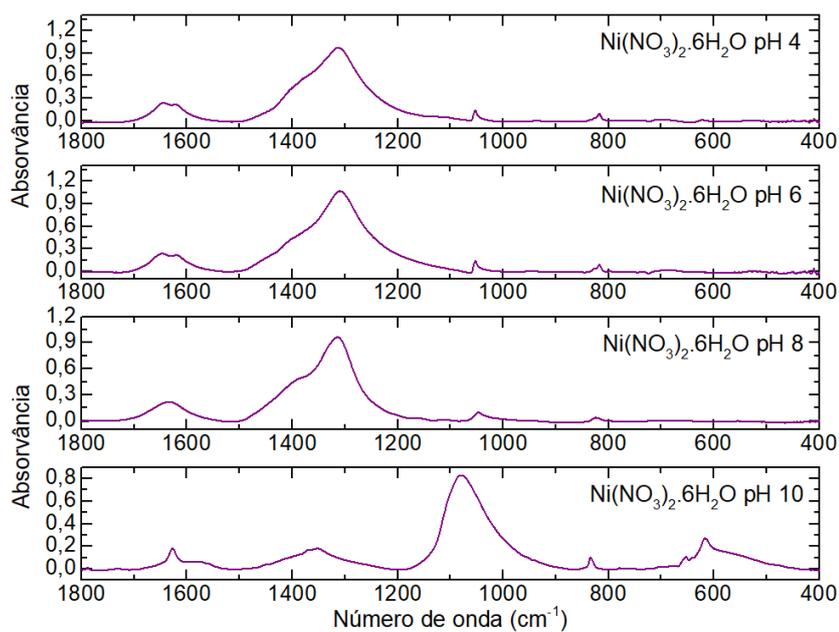
**Figura S.20.** Espectros de FTIR-ATR ( $1800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções aquosas de  $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  para  $\text{pH } 3,96; 5,96; 6,94; 8,15 \text{ e } 9,99$ .



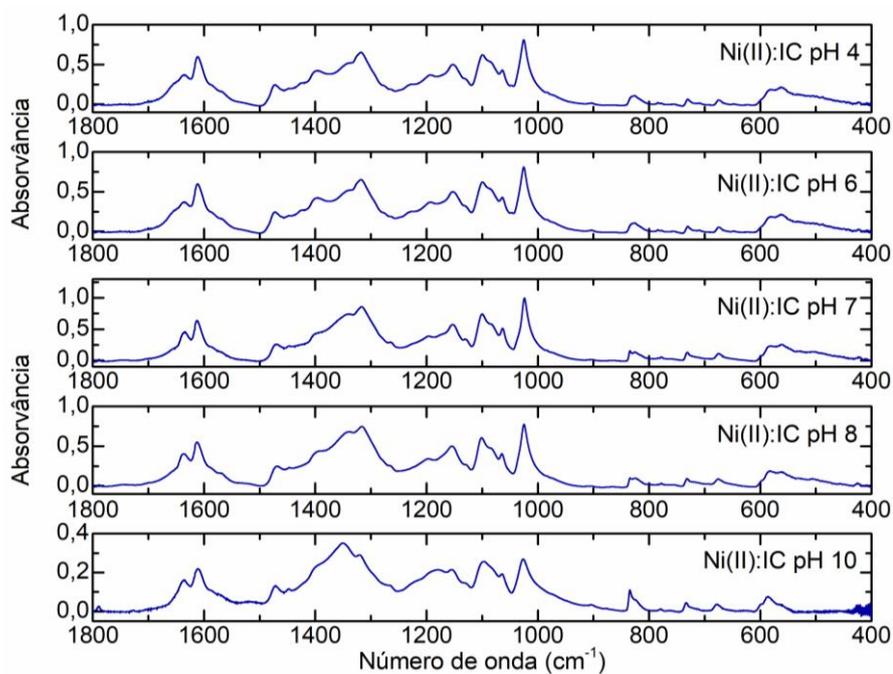
**Figura S.21.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções Zn(II):IC 10:5  $\text{mmol dm}^{-3}$  para pH 4,02; 5,91; 6,93; 7,99 e 9,88.



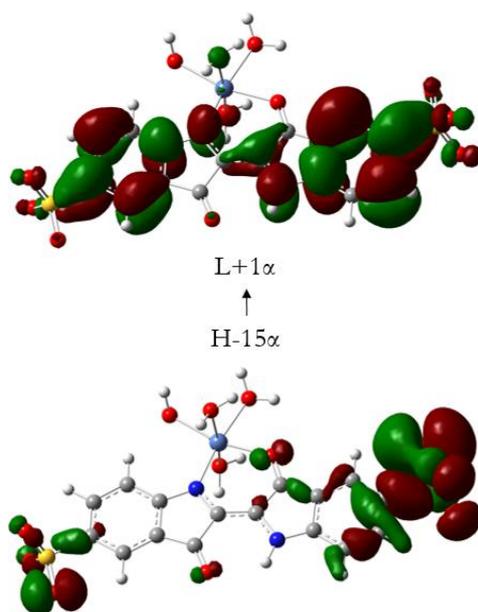
**Figura S.22.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir da solução aquosa de Zn(II), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a pH 8,15 (espectro superior), Zn(II):IC 10:5  $\text{mmol dm}^{-3}$  pH 7,99 (espectro central) e do ligando IC a pH 8,07 (espectro inferior).



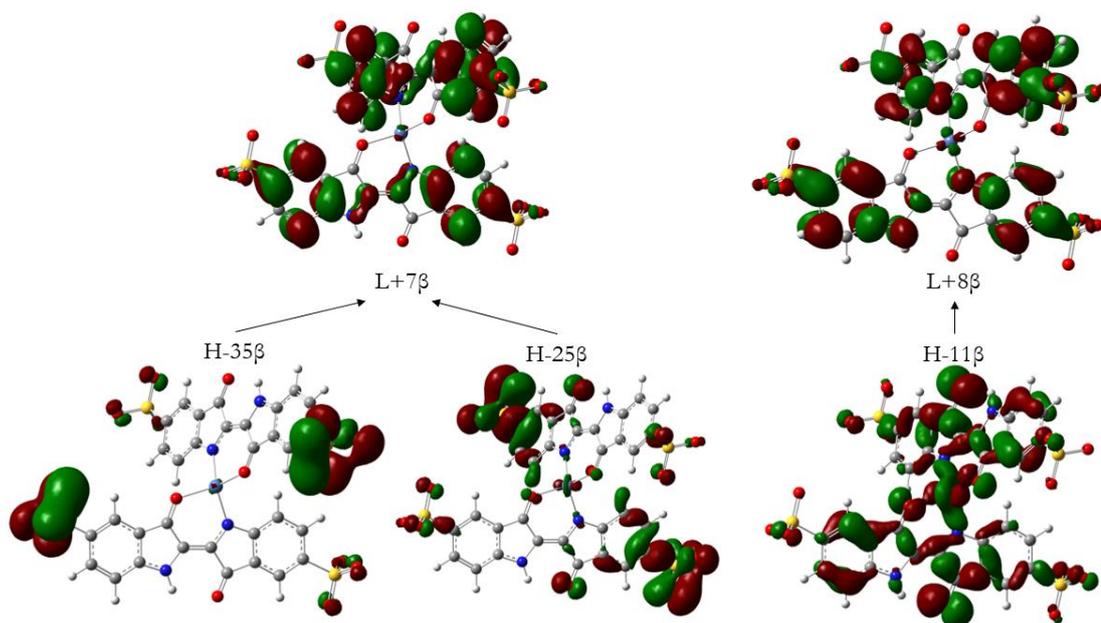
**Figura S.23.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções aquosas de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,05  $\text{mol dm}^{-3}$  para pH 4,11; 6,07; 7,90 e 10,11.



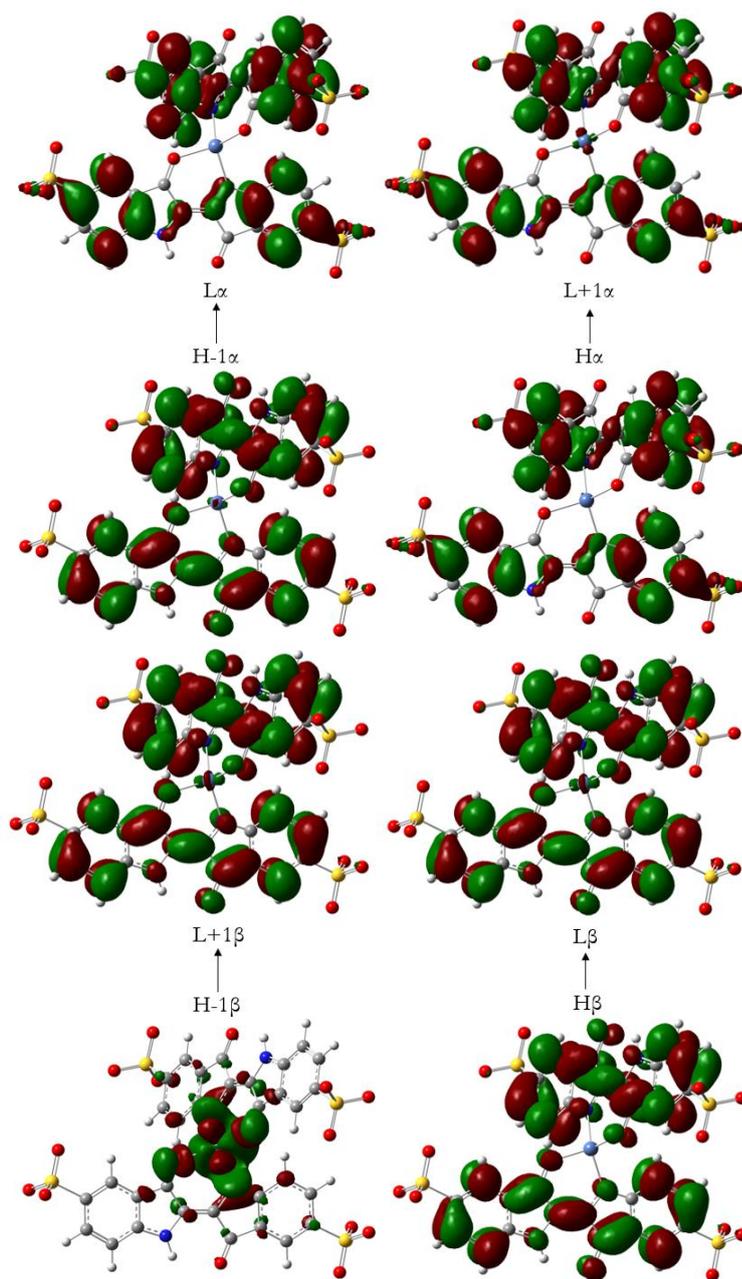
**Figura S.24.** Espectros de FTIR-ATR (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras sólidas obtidas a partir de soluções aquosas de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{IC}$  0,010:0,005  $\text{mol dm}^{-3}$  para pH 4,11; 6,07; 7,95 e 10,11.



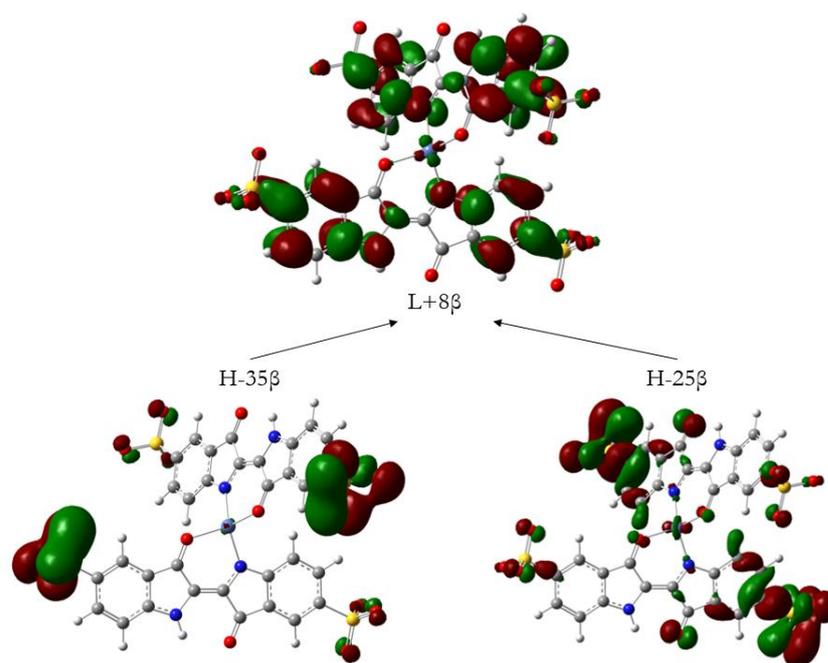
**Figura S.25.** Principal transição que contribui para o estado excitado que produz a banda prevista a 555 nm do complexo 1:1 Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



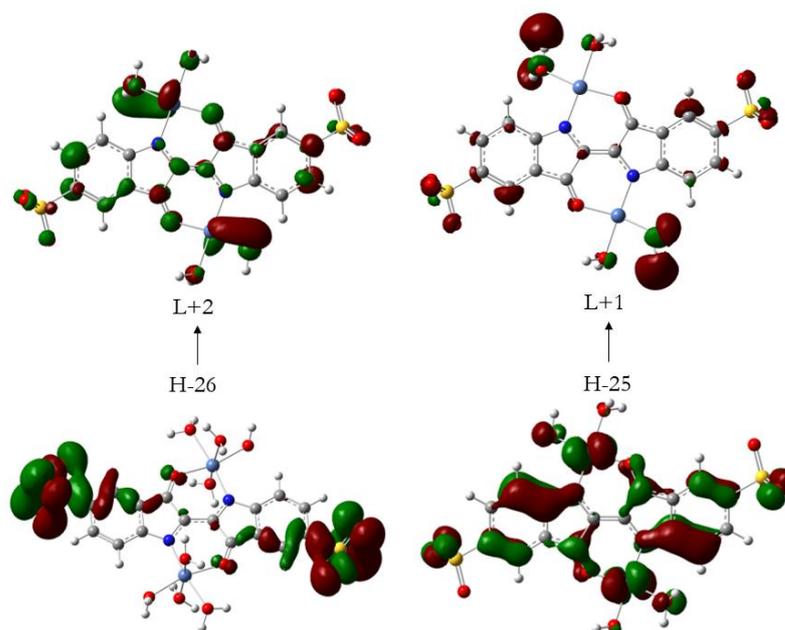
**Figura S.26.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 717 nm do complexo 1:2 Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



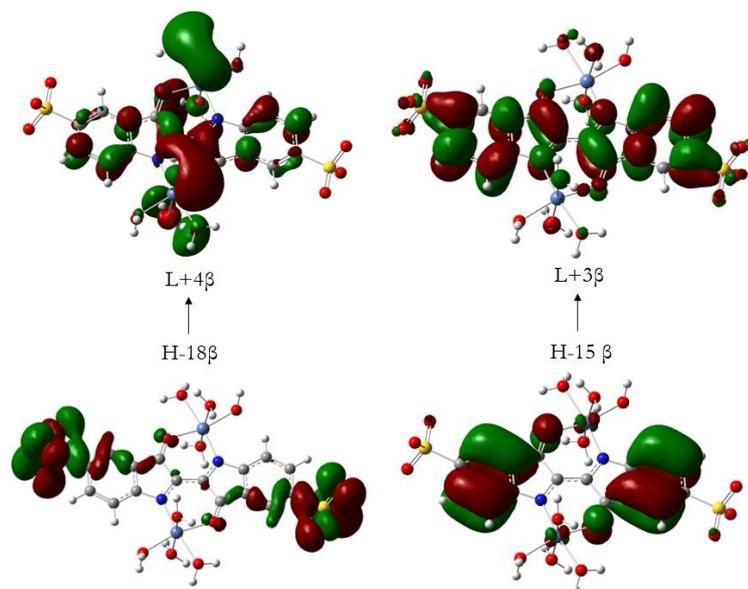
**Figura S.27.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 586 nm do complexo 1:2 Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



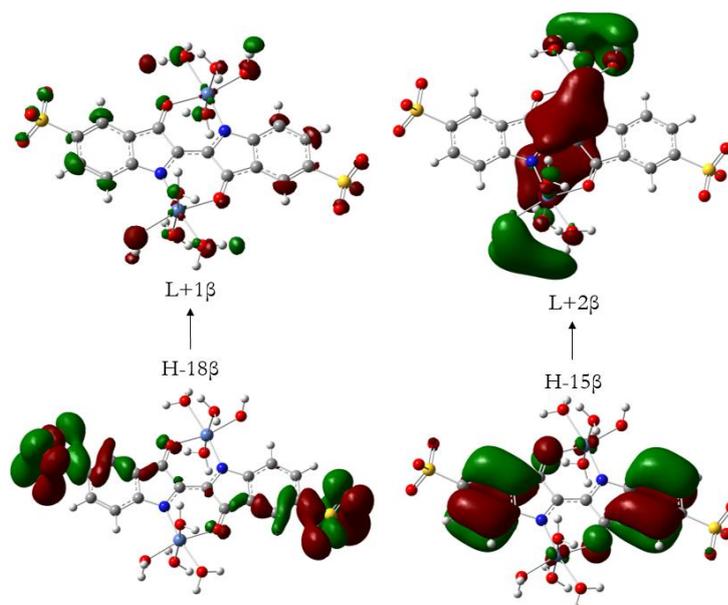
**Figura S.28.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 555 nm do complexo 1:2 Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



**Figura S.29.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 632 nm da estrutura 2:1 sgl Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



**Figura S.30.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produz a banda prevista a 785 nm da estrutura 2:1 qnt Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).



**Figura S.31.** Principais transições que contribuem para o estado excitado que produzem a banda prevista a 556 nm da estrutura 2:1 qnt Ni(II):IC (TD-DFT CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311++G(d,p), IEFPCM (H<sub>2</sub>O)).