



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO  
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
CURSO DE INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

AMANDA SAHORY NUNES SERAFIM

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E  
ELETRÔNICAS DA P-AMINODIFENILAMINA POR MÉTODO DFT**

MOSSORÓ-RN  
2020

AMANDA SAHORY NUNES SERAFIM

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DA P-  
AMINODIFENILAMINA POR MÉTODO DFT**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Roner Ferreira Da Costa

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Eveline Matias Bezerra

MOSSORÓ-RN  
2020

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

S482p Serafim, Amanda Sahory Nunes.  
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DA P-  
AMINODIFENILAMINA POR MÉTODO DFT / Amanda Sahory  
Nunes Serafim. - 2020.  
37 f. : il.

Orientador: Roner Ferreira Da Costa.  
Coorientadora: Eveline Matias Bezerra.  
Monografia (graduação) - Universidade Federal  
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e  
Tecnologia, 2020.

1. Polianilina. 2. DFT. 3. Polímeros  
Condutores. I. Costa, Roner Ferreira Da, orient.  
II. Bezerra, Eveline Matias, co-orient. III.  
Título.

AMANDA SAHORY NUNES SERAFIM

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS E  
ELETRÔNICAS DA P-AMINODIFENILAMINA POR MÉTODO DFT**

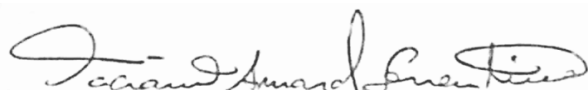
Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Defendida em: 07 / 02 / 2020.

**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Roner Ferreira da Costa (UFERSA)  
Presidente e Orientador



Prof. Dr. Taciano Amaral Sorrentino (UFERSA)  
Membro Examinador



Profa. Dra. Eveline Matias Bezerra (UFRN)  
Membro Examinador

## **AGRADECIMENTOS**

Reservo meu principal agradecimento ao meu amado Deus, que me ergueu a cada amanhecer e esteve comigo nos momentos mais difíceis. Sendo meu apoio quando achei que nada daria certo.

Aos meus pais Márcia Ednice e Manoel Nunes e irmãos Alisson Andreus e Aline Yathamura, pelo amor, por serem meus exemplos de vida, por sempre acreditar em mim e decidirem dedicar seus esforços aos meus estudos. Muito obrigado minha família, eu amo muito vocês.

Aos meus orientadores Eveline Matias Bezerra e Roner Ferreira da Costa pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa acadêmica, pelos seus ensinamentos, pela sua paciência, confiança e carinho. Foi uma honra e um prazer indiscutível, termos trabalhado juntos, e com certeza levo comigo lições de vida e uma admiração eterna.

Aos demais professores que contribuíram para meu desenvolvimento pessoal e profissional desde a escola até à universidade, especialmente Subênia Medeiros e Fabrício Figueredo por marcarem minha vida acadêmica.

A minha grande amiga Sophia Victoria, por estar sempre ao meu lado. Aos que me ajudaram de todas as formas possíveis ao longo desses três anos: Rafaella Sales, Mariana Medeiros, Guilherme Alves, Nicolas Medeiros, Matheus Erick, Márcio Lucas, Carlos Alberto, Giovanna Beatriz, Pedro Ferreira, Pedro Martins e Gabriel Lago. Espero ter todos vocês por todo tempo que me for concedido.

Aos amigos que se encontram na categoria de irmãos: Josias Hilário, Valeria Bezerra; E também João Victor Marinho que mesmo longe de meu convívio atual sempre lembro com carinho.

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido pela estrutura e apoio financeiro.

“A ciência é uma maneira de ensinar como algo pode ser conhecido, o que não é conhecido, em que extensão as coisas são conhecidas (pois nada é conhecido de forma absoluta), como lidar com a dúvida e a incerteza, quais são as regras de evidência, como pensar sobre as coisas de modo que se possa fazer um julgamento e como diferenciar a verdade da fraude e do espetáculo.”

(Richard Feynman)

## RESUMO

Os estudos acerca de matérias, especialmente sobre polímeros condutores intrínsecos, têm se mostrado como um ramo de pesquisa extremamente promissor, tanto pela importância científica como pelo potencial em aplicações tecnológicas. Dentre os polímeros condutores intrínsecos, a polianilina formada por monômeros de anilina, tem se destacado. Para estudo de sistemas moleculares complexos, como esse as simulações computacionais têm se mostrado favorável na descrição de propriedades físicas. Este trabalho consiste no estudo das propriedades vibracionais da polianilina ao longo da cadeia polimérica, através da Teoria do Funcional da Densidade com o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-311++G(d,p) no vácuo. Segundo os cálculos realizados no dímero e no trímero, ambos apresentaram apenas um conformero de mais baixa energia. E finalmente, foram obtidos os espectros IR e Raman e assinalamos os principais modos vibracionais.

**Palavras-chave:** Polianilina, DFT, Polímeros Condutores.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Variações da polianilina de acordo com a dopagem.....                                                                        | 12 |
| Figura 2 - Superfície de energia potencial.....                                                                                         | 15 |
| Figura 3 - Formas de vibração molecular.....                                                                                            | 16 |
| Figura 4 – Representação planar do dímero .....                                                                                         | 18 |
| Figura 5 - Representação planar do trímero .....                                                                                        | 18 |
| Figura 6 - Esquema tridimensional do dímero com átomos de Carbono em cinza, Hidrogênio em branco e Nitrogênio em azul.....              | 18 |
| Figura 7 - Esquema tridimensional do trímero, com átomos de Carbono em cinza, Hidrogênio em branco e Nitrogênio em azul.....            | 19 |
| Figura 8 – Representação esquemática dos diedros para o scan do dímero, mostrando o diedro em rosa.....                                 | 20 |
| Figura 9 - Representação esquemática dos diedros para o scan do trímero, mostrando o primeiro diedro em roxo e o segundo em verde ..... | 20 |
| Figura 10 - Superfície de energia potencial do dímero, destacando o confômero de menor energia .....                                    | 22 |
| Figura 11 – Representação confômero número 3 do dímero, mostrando o diedro em rosa e a angulação após o scan.....                       | 22 |
| Figura 12 - Superfície de energia potencial do trímero .....                                                                            | 23 |
| Figura 13 - Mapa de contorno bidimensional do trímero.....                                                                              | 24 |
| Figura 14 - Variação de energia para cada confômero do trímero, destacando confômero de menor energia .....                             | 24 |
| Figura 15 – Representação confômero número 11 do trímero, destacando os diedros e o resultado ângulo do scan.....                       | 25 |
| Figura 16 - Estrutura otimizada dímero.....                                                                                             | 25 |
| Figura 17 - Estrutura otimizada trímero .....                                                                                           | 26 |
| Figura 18 - Comprimentos de ligação do dímero antes e depois da reotimização .....                                                      | 27 |
| Figura 19 - Comprimento de ligação do trímero antes e depois da reotimização .....                                                      | 29 |
| Figura 20 - Espectro vibracional de infravermelho do dímero, região de 0 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....                                  | 29 |
| Figura 21 - Espectro vibracional de infravermelho do dímero, região de 0 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ .....                                  | 30 |
| Figura 22 - Espectro vibracional de infravermelho do dímero, região de 3000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ...                                 | 30 |
| Figura 23 - Atividade Raman do dímero, região de 0 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....                                                        | 31 |
| Figura 24 - Espectro vibracional de infravermelho do trímero, região de 0 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....                                 | 31 |

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 25 - Espectro vibracional de infravermelho do trímero, região de 0 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ .....          | 32 |
| Figura 26 - Espectro vibracional de infravermelho do trímero, região de 3000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ...         | 32 |
| Figura 27 - Atividade Raman do trímero, região de 0 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....                                | 32 |
| Figura 28 - Comparação atividade Raman do dímero e do trímero, região de 0 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ..            | 33 |
| Figura 29 - Comparação espectros infravermelho do dímero e do trímero, região de 0 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ..... | 33 |

## SUMÁRIO

|          |                                                    |           |
|----------|----------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                             | <b>10</b> |
| 1.1      | POLÍMEROS CONDUTORES.....                          | 11        |
| 1.1.1    | <b>Polianilina.....</b>                            | <b>11</b> |
| <b>2</b> | <b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>                   | <b>13</b> |
| 2.1      | MODELAGEM MOLECULAR .....                          | 13        |
| 2.2      | TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE. ....             | 13        |
| 2.2.1    | <b>Funcional híbrido B3LYP .....</b>               | <b>14</b> |
| 2.2.2    | <b>Conjunto de base.....</b>                       | <b>14</b> |
| 2.3      | ESTRUTURA MOLECULAR E OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA..... | 15        |
| 2.4      | PROPRIEDADES VIBRACIONAIS .....                    | 16        |
| 2.4.1    | <b>Espectroscopia Infravermelho.....</b>           | <b>17</b> |
| 2.4.2    | <b>Espectroscopia Raman .....</b>                  | <b>17</b> |
| <b>3</b> | <b>METODOLOGIA.....</b>                            | <b>18</b> |
| 3.1      | SCAN E OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA.....                | 19        |
| 3.2      | OBTENÇÃO DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN.....  | 20        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                | <b>22</b> |
| 4.1      | OTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS .....                    | 22        |
| 4.2      | ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN.....               | 26        |
| <b>5</b> | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>                  | <b>34</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                           | <b>35</b> |
|          | <b>APÊNDICE A .....</b>                            | <b>37</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Entender o que acontece a nível molecular possibilita compreender fenômenos físicos e químicos de diversas estruturas. Devido a isso, pesquisas na área de métodos teórico computacionais em ciência de materiais, tem se mostrado uma ferramenta poderosa para o estudo de novos materiais e a compreensão de sua estrutura e propriedades.

Para Rino e Studart (2001, p. 838) dentre os motivos que justificam o uso da simulação computacional estão: a contribuição para compreensão da teoria acerca de diversas propriedades e para descobertas experimentais; não estar limitado apenas a processos que ocorrem naturalmente; além de reduzir o uso de matérias. Logo, como existem limitações no tratamento de materiais de forma experimental, os métodos teóricos vêm sendo utilizados como complemento, ligando teoria à prática e contribuindo para o avanço de ambas.

Dentro deste contexto, a descoberta da condutividade de polímeros por Shirakawa, Heeger e MacDiarmid (LIMA *et al.*, 2018, p. 1) tem chamado atenção tanto da comunidade científica, quanto da indústria para essas matérias (CÂNDIDO *et al.*, 2016, p. 357), impulsionado pela possibilidade de ajustar quimicamente suas propriedades ópticas e eletrônicas (GROVES, 2017, p. 1).

Além das possibilidades de aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, os polímeros condutores tornaram viáveis novos dispositivos em campos como medicina, detecção química, displays para telefones celulares e televisões e tecnologias fotovoltaicas (GROVES, 2017, p. 2), visto a necessidade recente por fontes de energia renovável (SCHIERMEIER *et al.*, 2008).

A capacidade de condução elétrica dos polímeros condutores deve-se há diversos fatores e não somente pela a estrutura do polímero. O modelo de bandas tem destaque para explicar os primeiros modelos de condutividade desses materiais, contudo sua condutividade está associada a portadores de carga de spin zero e não a elétrons deslocalizados (FAEZ *et al.*, 2000, p. 14).

A aplicação de métodos computacionais nesse trabalho visa melhorar a descrição de características moleculares de polímeros condutores, com enfoque na polianilina. O objetivo é analisar os parâmetros estruturais e propriedades vibracionais. Para isso, foi realizada análise e caracterização do dímero e do trímero da polianilina. As otimizações foram realizadas dentro da Teoria do Funcional da Densidade com o funcional B3LYP aplicando-se o conjunto de base 6-311++G(d,p). Em seguida, foram obtidos os espectros infravermelhos e Raman e seus respectivos modos vibracionais no mesmo nível de cálculo.

## 1.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros representam uma grande quantidade de substâncias, que podem ser naturais ou sintéticas. São notoriamente conhecidos por suas características físicas e estruturais e pela baixa condutividade elétrica e térmica. Apesar de uma ampla parte dos polímeros serem isolantes, a possibilidade desses materiais conduzirem eletricidade já era considerada desde 1858 com a pesquisa de Natta e colaboradores, porém o primeiro polímero condutor só foi descoberto no ano de 1976 de forma acidental por Shirakawa, Heeger e MacDiarmid (MEDEIROS *et al.*, 2012, p. 63). Tais descobertas conduziram à várias pesquisas sobre condução em polímeros, e novos polímeros foram descobertos ou modificados (LIMA *et al.*, 2018, p. 1).

Também chamados de polímeros eletrônicos, esses materiais são subdivididos em duas categorias: polímeros condutores extrínsecos, nos quais são inseridas de cargas condutivas, e polímeros condutores intrínsecos (PIC), nos quais o próprio polímero se torna condutor (LIMA *et al.*, 2018, p. 2). Os polímeros da família das polianilinas são considerados os mais promissores para a condução (MOURA *et al.*, 2015, p. 1).

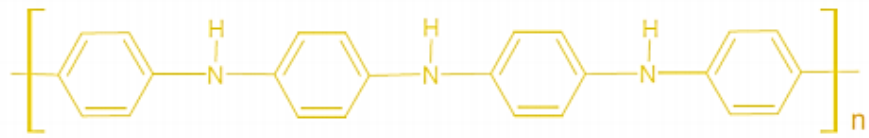
### 1.1.1 Polianilina

A polianilina (PANI) é um polímero formado por monômeros de anilina, pertencente a categoria PIC, seus derivados formam uma outra classe de polímeros condutores em relação ao processo de dopagem que pode ser visto na Figura 1, os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos: leucoesmeraldina, pernigranilina e esmeraldina que pode ser básica ou salina (FAEZ *et al.*, 2000).

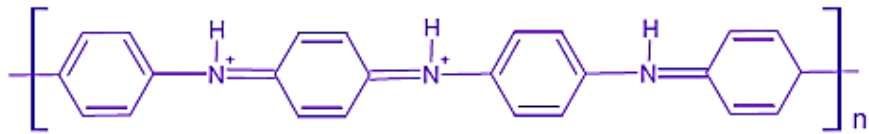
Durante o processo de polimerização da anilina, em condições ácidas, pode ocorrer uma dimerização: formação do dímero p-aminodifenilamina, predominante no processo de polimerização da polianilina condutora. Na sequência, o dímero sofre oxidação, podendo reagir tanto com um monômero ou com um dímero para formar respectivamente um trímero ou um tetrâmero (RATES, 2006).

A polianilina também possui propriedades eletrocrômicas, exibindo diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou o potencial elétrico (LIMA *et al.*, 2018, p. 6).

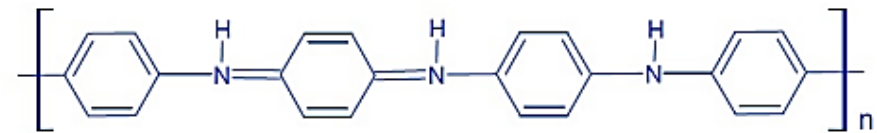
Figura 1 - Variações da polianilina de acordo com a dopagem



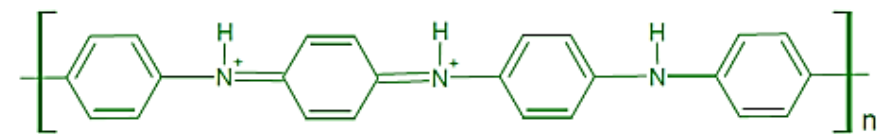
(a) Leucoesmeraldina



(b) Pernigranilina



(c) Base esmeraldina



(d) Sal esmeraldina

Fonte: Reis, 2016

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 MODELAGEM MOLECULAR

O estudo das estruturas moleculares e das suas propriedades, bem como o desenvolvimento de novos materiais permanece como objeto de investigação científica. Nesse contexto, a Modelagem Molecular, conjunto de métodos computacionais designado para simulações de sistemas físicos e químicos, se mostra uma ferramenta fundamental, possibilitando descrever comportamentos antes mesmo de serem feitos testes em laboratórios (PESSÔA *et al.*, 2018a, p. 9).

O avanço na área dos computadores, tanto para hardwares, quanto para softwares contribuiu para o crescimento de pesquisas no campo da modelagem nas diversas áreas como nanotecnologia, engenharia ambiental, área mineralógica, fármacos, síntese orgânica entre outros. (OLIVEIRA, 2018)

A depender dos recursos computacionais e da natureza das informações a serem estudadas, as técnicas de modelagem computacional admitem diferentes níveis e aproximação. Os métodos de modelagem molecular empregados podem ser divididos em três principais categorias: o métodos empírico, método quânticos e método híbrido (OLIVEIRA, 2018). Os métodos empíricos são embasados em propriedades atômica fundamentais e utiliza parâmetros obtidos experimentalmente. Já os métodos quânticos, empregam funções de onda de elétrons e são representados pelos métodos semiempíricos, que se utilizam dos parâmetros experimentais para simplificar os cálculos, os métodos *ab initio* e funcional de densidade. Por fim, o método Híbrido se utiliza das duas abordagens, uma parte dos cálculos é feito por meio de métodos quânticos, enquanto o restante é calculado por mecânica molecular. De modo que um único método não resolve por si somente, necessitando do complemento de outros métodos (PESSÔA *et al.*, 2018a, p. 11).

### 2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.

A aplicação de mecânica quântica à materiais reais nem sempre é uma tarefa simples. As leis físicas, que regem o funcionamento de matérias, e são necessárias para a teoria matemática de uma grande parte da física e química, são conhecidas. Porém a aplicação exata dessas leis, leva a equações muito complicadas para se obter uma solução (JAIN; SHIN; PERSSON, 2016, p. 1–2).

Fenômenos que ocorrem em escala atômica dão origem às propriedades macroscópicas de materiais e esse comportamento pode ser estudado por meio da equação de Schrödinger. Para exemplificar, segundo Jain, Shin e Persson (2016) para resolver a equação de Schrödinger para uma grama de material qualquer com um supercomputador, levaria um período equivalente a quase metade do universo. Ainda que muitos materiais possam ser representados por unidades menores, se abordada diretamente, essa equação se torna intratável.

Na década de 60 Hohenberg, Kohn e Sham desenvolveram a Teoria Funcional da Densidade (DFT) (KOHN; SHAM, 1965), que resultou em um dos artigos mais citados (VAN NOORDEN; MAHER; NUZZO, 2014) e no prêmio Nobel de química de 1999 para Kohn.

A Teoria Funcional da Densidade reformula a equação de Schrödinger, e determina que todas as propriedades do estado fundamental podem ser moldadas em funcional de densidade de carga que deve ser minimizado. A resolução desse funcional da densidade de cargas para um sistema complexo também não é computacionalmente viável. Mas uma série de funcionais empíricos de DFT, como B3LYP, MPWB1K e M06 possibilita o estudo de reações orgânicas com uma demanda com menor custo computacional (DOMINGO; RÍOS-GUTIÉRREZ; PÉREZ, 2016, p. 2).

### **2.2.1 Funcional híbrido B3LYP**

Desenvolvido nos anos 80, B3LYP é um funcional híbrido muito utilizado em cálculos de DFT. Nesse funcional, a energia de troca de funcionalidades, B3, utiliza os valores de coeficientes propostos por Becke que usa 3 parâmetros para relacionar a metodologia Hartree-Fock e LYP é a funcionalidade de correlação de Lee Yang e Parr (BECKE, 1993).

### **2.2.2 Conjunto de base**

Segundo Telo (2016, p. 31): “uma função de base corresponde à descrição matemática de orbitais atômicos”, desse modo, diferentes métodos de modelagem molecular necessitam de uma escolha adequada de funções de base. Um conjunto de base possui como notação a-bcG, no qual cada letra representará o número de funções gaussianas usadas no modelo. Quando a descrição está acrescentada do símbolo \* (asterisco) a base, significa que o cálculo leva em conta a polarização dos orbitais, em outra forma de representação são acrescentadas as letras dos orbitais acrescentados (p, d ou f) (PESSÔA *et al.*, 2018b, p. 22).

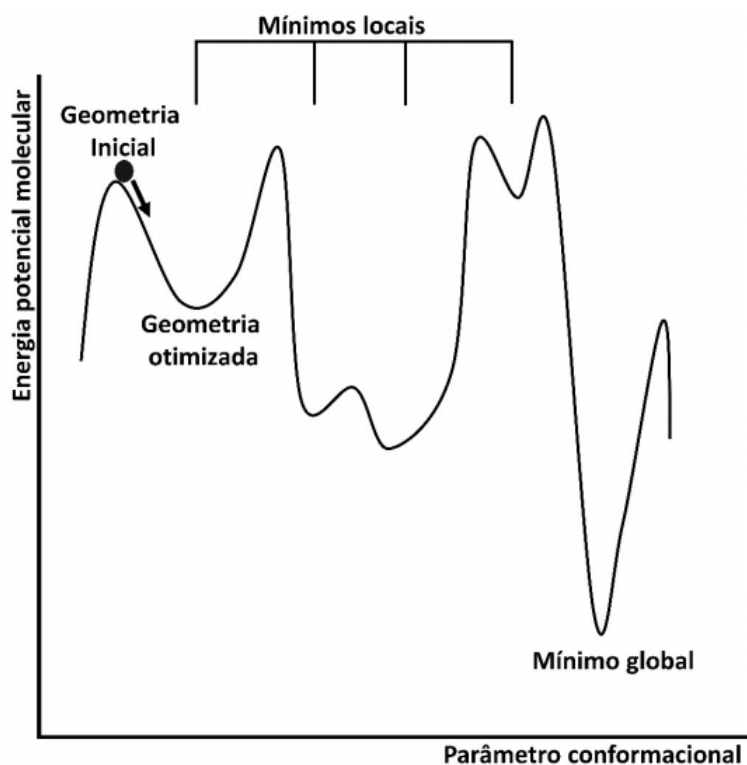
Uma das metodologias mais usada para moléculas orgânicas consiste em utilizar a Teoria do Funcional Densidade (DFT), com funcional B3LYP e base 6-31G\*\*, devido à indicadores que demonstram que esse conjunto melhor representa dados experimentais (CÂNDIDO *et al.*, 2016, p. 358).

### 2.3 ESTRUTURA MOLECULAR E OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA

A computação gráfica permitiu a representação de estruturas moleculares em geral, porém, para isso é necessário conhecer sua geometria. Para se obter tal informação, pode-se utilizar valores padronizados para distâncias e ângulos de ligação, o que não necessariamente corresponde a estrutura de menor energia (PESSÔA *et al.*, 2018a, p. 21).

Pode-se moldar a estrutura molecular de forma a minimizar a energia dos diversos tipos de interações entre os átomos que a compõe, modificando ângulos e comprimento de ligações originais, garantindo maior confiabilidade de ensaios que dependam da estrutura. Sendo assim a otimização da geometria é a busca por conformações estáveis na superfície de energia potencial que corresponde aos os mínimos locais (S. NETO *et al.*, 2018).

Figura 2 - Superfície de energia potencial



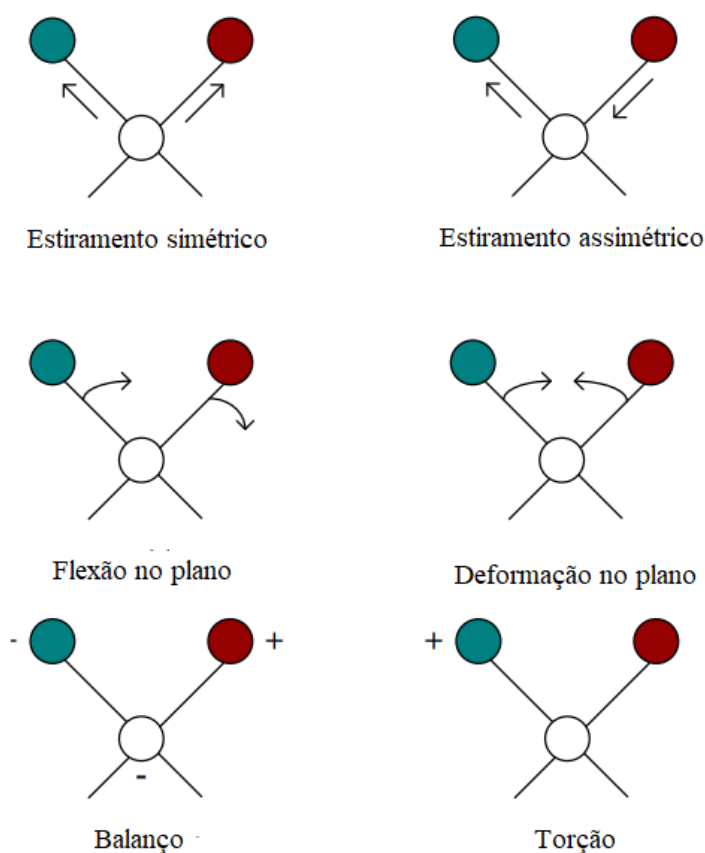
Fonte: S. NETO *et al.*, 2018

Dependendo da estrutura, podem ter vários mínimos locais, como pode ser visto na Figura 2 e a busca pelo mínimo de menor valor, mínimo global, torna-se complexa. A minimização da energia é importante pois a estrutura obtida servirá como parâmetros para os cálculos adicionais.

## 2.4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS

Moléculas nunca são de todo rígidas, pelo contrário, em modelos mais realistas as ligações moleculares são tidas como molas (YOUNG; FREEDMAN, 2016, p. 379), portanto moléculas estão em constante movimento e podem vibrar em torno de suas posições de equilíbrio. Essas vibrações podem ser decompostas matematicamente e são chamadas de modos de vibração, alguns desses modos podem ser vistos na Figura 3. A energia de vibração molecular é quantizada, logo uma molécula só pode se esticar e dobrar em determinadas frequências.

Figura 3 - Formas de vibração molecular



Fonte: Adaptado de YU *et al.*, 2019

As vibrações moleculares são estudadas a partir da espectroscopia. O avanço da tecnologia tem melhorado a eficiência, e diminuído o custo de técnicas espectroscópicas possibilitando seu uso para os mais diversos materiais. Dentre as técnicas mais usadas pode-se destacar a espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia Raman (RODRIGUES; GALZERANI, 2012, p. 1). Como cada ligação tem seu tipo natural de vibração, a espectroscopia funciona para moléculas de forma análoga às impressões digitais para os seres humanos (PAVIA *et al.*, 2010, p. 17).

#### **2.4.1 Espectroscopia Infravermelho**

Uma molécula, ao ser exposta a radiação eletromagnética que corresponde a um de seus modos de vibração na maioria dos casos absorve a energia proveniente da radiação e salta para um estado vibracional mais elevado, no entanto a frequência vibracional não muda. Em quase todos os casos essa radiação está contida na região infravermelha do espectro eletromagnético (YOUNG; FREEDMAN, 2016, p. 381).

O instrumento que obtém o espectro de absorção no infravermelho é chamado de espectrômetro de infravermelho ou espectrofotômetro. Instrumentos atuais, normalmente baseiam-se no interferômetro de Michelson, que divide um feixe de radiação em duas partes recombinando-os em seguida de maneira que um é subtraído do outro (RODRIGUES; GALZERANI, 2012, p. 3).

#### **2.4.2 Espectroscopia Raman**

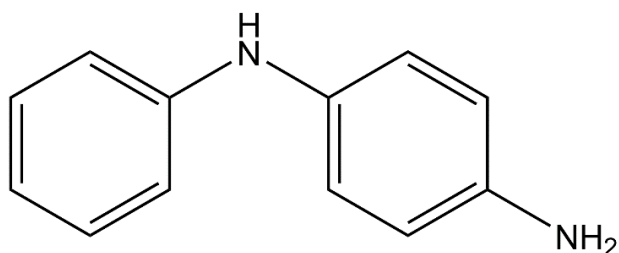
A espectrometria Raman é uma técnica fotônica de alta resolução governada por processos de espalhamento de luz pela matéria. Segundo Rodrigues e Galzerani (2012), uma onda eletromagnética ao atingir o material, interage com moléculas que compõe. Desse modo que grande parte da luz retorna inalterada e apenas uma fração desta luz é absorvida e retransmitida na forma de luz espalhada. Essa fração de luz emergente apresenta leves mudanças da frequência que são características do material analisado.

A técnica pode ser utilizada para uma gama muito grande de aplicações e permite a análise de amostras sólidas, em pó e líquidas. A realização de suas medidas pode ser feita com uso de três componentes básicos, uma fonte de luz excitadora, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um fotodetector.

### 3 METODOLOGIA

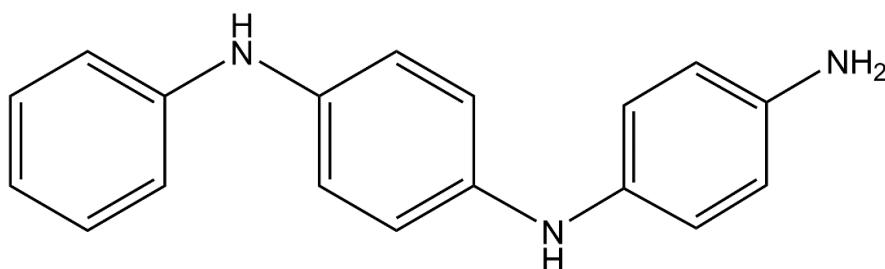
Inicialmente as moléculas foram desenhadas utilizando o programa ChemBioDraw Ultra, conjunto de desenho químico e biológico, como visto na Figura 4 e Figura 5.

Figura 4 – Representação planar do dímero



Fonte: Própria, 2019

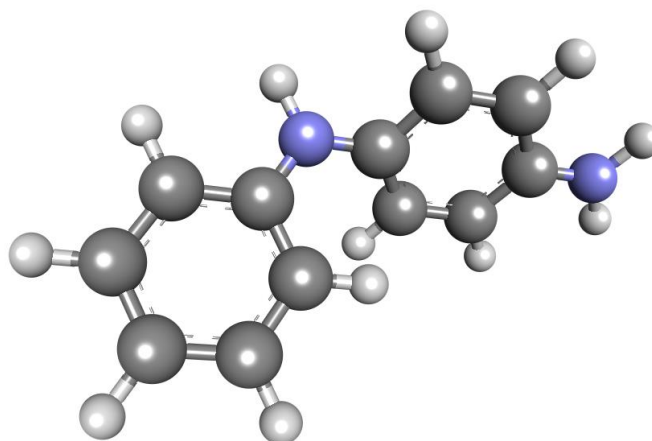
Figura 5 - Representação planar do trímero



Fonte: Própria, 2019

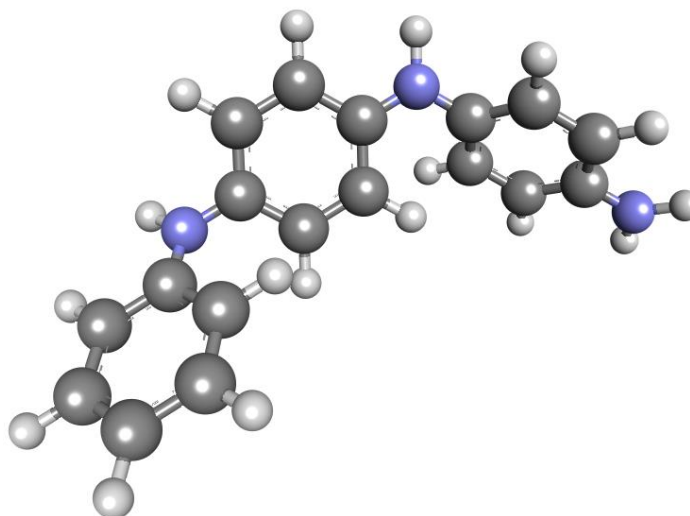
Em seguida, com o auxílio do ChemBio3D Ultra foi possível confeccionar as moléculas no formato tridimensional como visto na Figura 6 e Figura 7.

Figura 6 - Esquema tridimensional do dímero com átomos de Carbono em cinza, Hidrogênio em branco e Nitrogênio em azul



Fonte: Própria, 2019

Figura 7 - Esquema tridimensional do trímero, com átomos de Carbono em cinza, Hidrogênio em branco e Nitrogênio em azul



Fonte: Própria, 2019

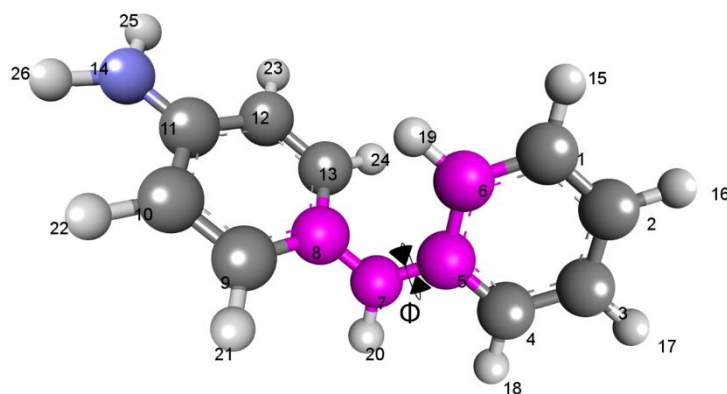
### 3.1 SCAN E OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA

A investigação estrutural foi feita após exportar os arquivos para um formato suportado pelo Gaussian09W. O Gaussian é um pacote de programas para química computacional, inicialmente lançado em 1970 por John Pople e seu grupo de pesquisa no Carnegie Mellon University e seu nome se origina no uso de conjuntos de base do tipo gaussianas (PESSÔA *et al.*, 2018a, p. 15). A interface gráfica do programa Gaussian é o programa GaussView.

Uma vez fornecidos ao Gaussian09W os dados de entrada, iniciou-se a varredura pela superfície potencial. O scan no dímero foi feito selecionando-se o diedro formado pelos átomos 6,5,7 e 8, destacado na Figura 8. E para o scan do trímero selecionou-se o diedro formado pelos átomos 6,5,7 e 8 no primeiro plano e 12, 11, 14, 15 no segundo plano, como visto na Figura 9. Em ambos os casos, utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade com funcional B3LYP e conjunto de bases 6-311G ++G(d,p), e os diedros foram rotacionados a cada 90°.

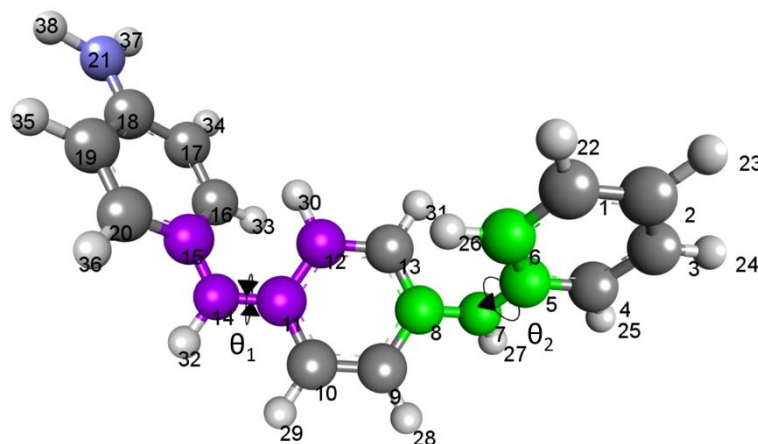
Ao final do processo de scan são selecionadas as moléculas cujas posições atômicas correspondem ao arranjo com menor energia, e uma nova otimização é feita.

Figura 8 – Representação esquemática dos diedros para o scan do dímero, mostrando o diedro em rosa



Fonte: Própria, 2019

Figura 9 - Representação esquemática dos diedros para o scan do trímero, mostrando o primeiro diedro em roxo e o segundo em verde



Fonte: Própria, 2019

### 3.2 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

A partir das estruturas otimizadas do dímero e do trímero, as propriedades vibracionais foram calculadas no mesmo método de cálculo. Os dados necessários para plotar os espectros Raman e infravermelho gerados pelo Gaussian09W, foram analisados pelo software Chencraft, que compreende um conjunto de ferramentas gráficas para facilitar o trabalho com cálculos de química quântica. Os assinalamentos dos modos normais de vibração foram realizados utilizando o software VEDA4.

O assinalamento dos modos normais foi feito com base no seguinte modelo de representação para as formas de vibração:  $\nu$  - estiramento (stretching),  $\tau$  - torção (twisting),  $\beta$  - deformação no plano (bending),  $\eta$  - flexão no plano (rocking),  $\mu$  - balanço (wagging),  $\pi$  - movimento para fora do plano (out of plane). Após a identificação, em parentes vira a

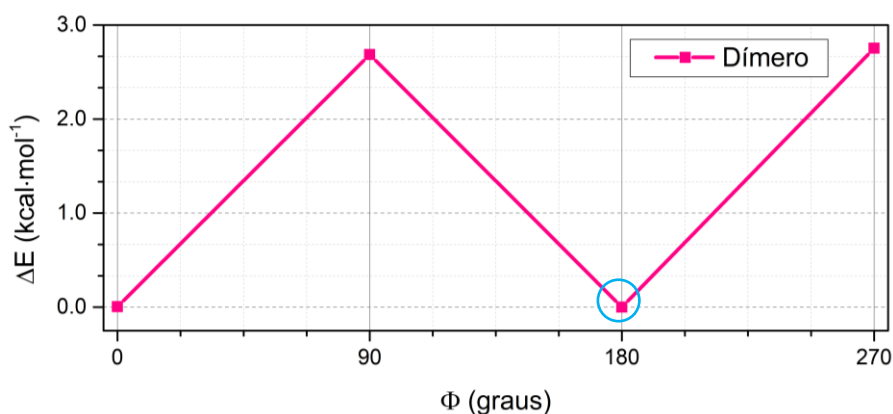
Distribuição da Energia Potencial (PED) (do inglês Potential Energy Distribution) em porcentagem quantificando o tipo de movimento que ocorre no assinalamento.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 OTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS

Os resultados do scan do dímero, que podem ser vistos na Figura 10, mostram os 4 confôrmeros obtidos a partir da rotação do diedro analisado. Os confôrmeros de número 1 e 3 apresentaram a conformação de mais baixa energia, contudo não apresentaram variações significativas em geometria e optou-se por utilizar para os demais cálculos apenas o confôrmero de número 3. As demais estruturas foram descartadas por apresentar uma variação de energia muito alta, indicando que nenhuma outra conformação dentre as obtidas seja mais estável.

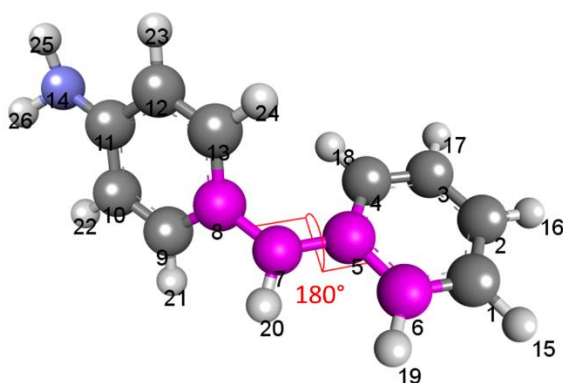
Figura 10 - Superfície de energia potencial do dímero, destacando o confôrmero de menor energia



Fonte Própria, 2020

A Figura 11, representa o confôrmero de número 3, nela está representado o valor obtido para o diedro analisado: 180°. A energia associada a molécula em questão é de -574,162 Hartree, o equivalente a -360292,369 kcal/mol. As demais energias podem ser vistas na Tabela 3 em anexo.

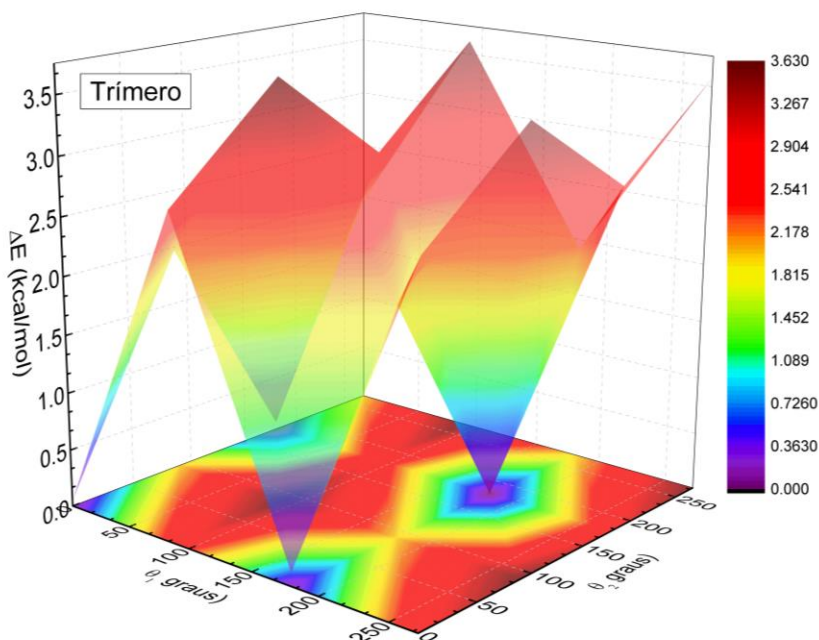
Figura 11 – Representação confôrmero número 3 do dímero, mostrando o diedro em rosa e a angulação após o scan.



Fonte: Própria, 2020

Os resultados do scan do trímero, que podem ser vistos na Figura 12.

Figura 12 - Superfície de energia potencial do trímero

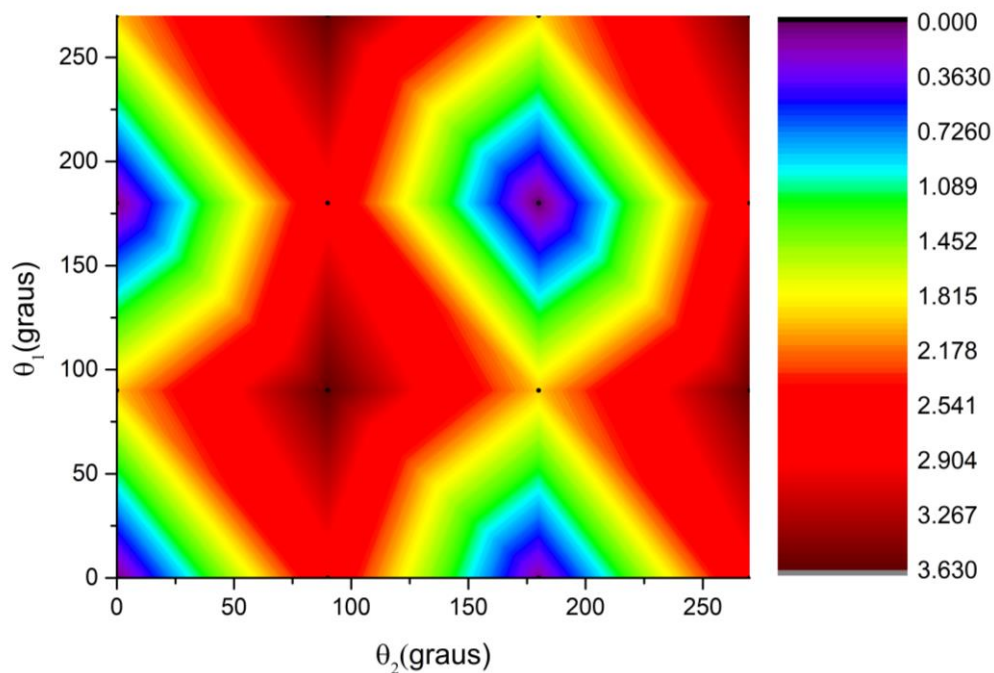


Fonte: Própria, 2020

O trímero obteve em seus resultados 16 confôrmeros, dos quais os números 1, 3, 9 e 11 apresentaram a conformação de mais baixa energia, contudo não apresentaram variações significativas em geometria e optou-se por utilizar para os demais cálculos apenas o confôrmero de número 11. As demais estruturas foram descartadas por apresentar uma variação de energia muito alta, indicando que nenhuma outra conformação dentre as obtidas seja mais estável. A Figura 13, mostra o mapa bidimensional da variação da energia entre os confôrmeros obtidos através do scan do trímero em função de seus diedros. As cores que vão de tons azuis escuro a roxo mostram níveis de energia mais baixos, na faixa de 0,0 a 0,726 kcal/mol. Já as cores vermelhas ou próximas de seu espectro nos sugerem níveis de energia alto na faixa de 2,178 a 3,630 kcal/mol.

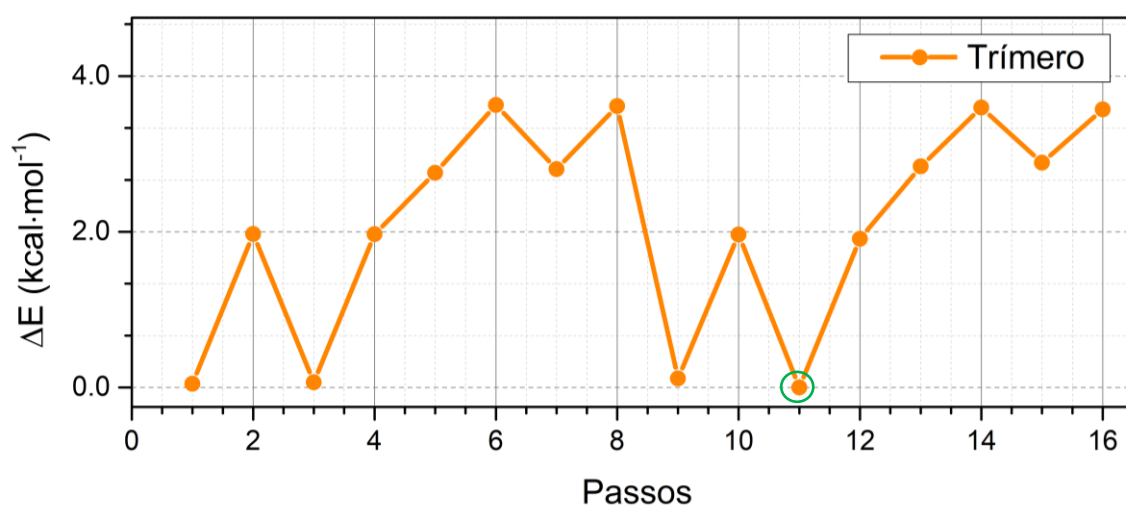
A Figura 14 mostra mais uma representação do desenvolvimento da curva de variação de energia, porém nesse caso em função dos passos, descrevendo mais precisamente os confôrmeros que apresentam as menores energias.

Figura 13 - Mapa de contorno bidimensional do trímero



Fonte: Própria, 2020

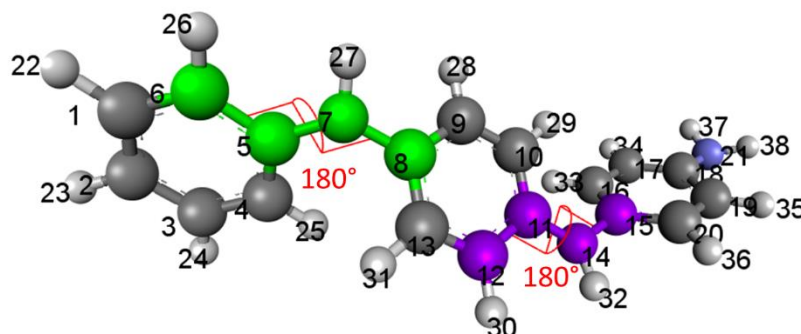
Figura 14 - Variação de energia para cada conformero do trímero, destacando conformero de menor energia



Fonte: Própria, 2020

O conformero de número 11 está representado na Figura 15, o valor obtido para os diedros em análise foram ambos de  $180^\circ$ . A energia associada a molécula em questão é de -860,637 Hartree, o equivalente a  $-540058,131 \text{ kcal/mol}$ . As demais energias podem ser vistas na em anexo na Tabela 4 .

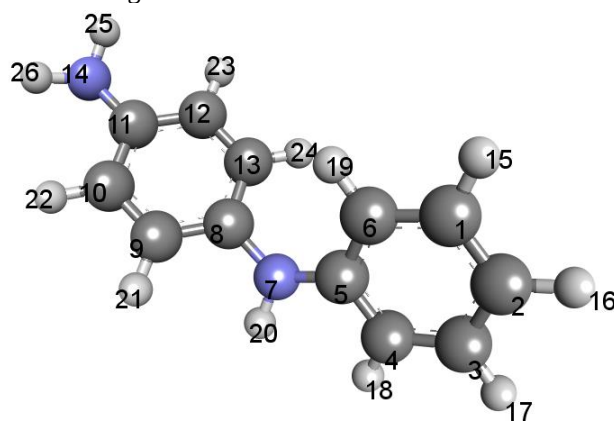
Figura 15 – Representação confôrmere número 11 do trímero, destacando os diedros e o resultado ângulo do scan



Fonte: Própria, 2020

Em seguida, as estruturas do dímero e trímero passaram por uma nova otimização e o resultado pode ser visto na Figura 16 e Figura 17, respectivamente.

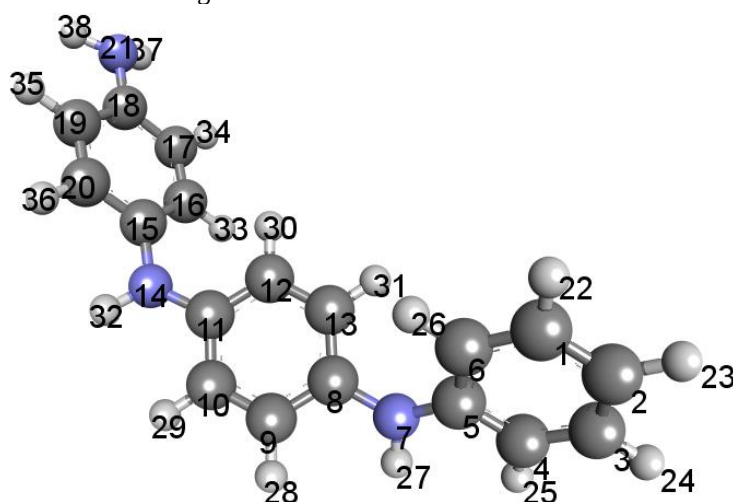
Figura 16 - Estrutura otimizada dímero



Fonte: Própria, 2020

Os parâmetros geométricos do dímero e do trímero após a reotimização - comprimentos de ligação e ângulos entre ligações químicas - são comparados com os valores antes da otimização nas Tabela 1 e na Tabela 2, respectivamente. De forma a melhorar a visualização das mudanças nos comprimentos de ligação, foram feitos gráficos que podem ser vistos na Figura 18 e na Figura 19. A nomenclatura utilizada para identificar os átomos de ambas as moléculas, pode ser melhor compreendida através da Figura 16 e Figura 17, onde cada um desses átomos aparece associado à sua identificação. Uma vez que a geometria global de cada molécula está intimamente relacionada à energia mínima, esses parâmetros variam conforme a mudança na energia.

Figura 17 - Estrutura otimizada trímico



Fonte: Própria, 2020

Para o dímero as principais diferenças em relação ao comprimento de ligação ocorreram entre o Carbono e o Nitrogênio, e são as ligações 5-7, 7-8, e 11-14, visto na Figura 18. Seguido pelas ligações entre Nitrogênio e Hidrogênios: 7-20, 14-25 e 14-26 que apresentaram pequenas variações. As ligações entre Carbono e Hidrogênio e entre Carbono e outro Carbono devido a rigidez da estrutura não apresentaram variações significativas.

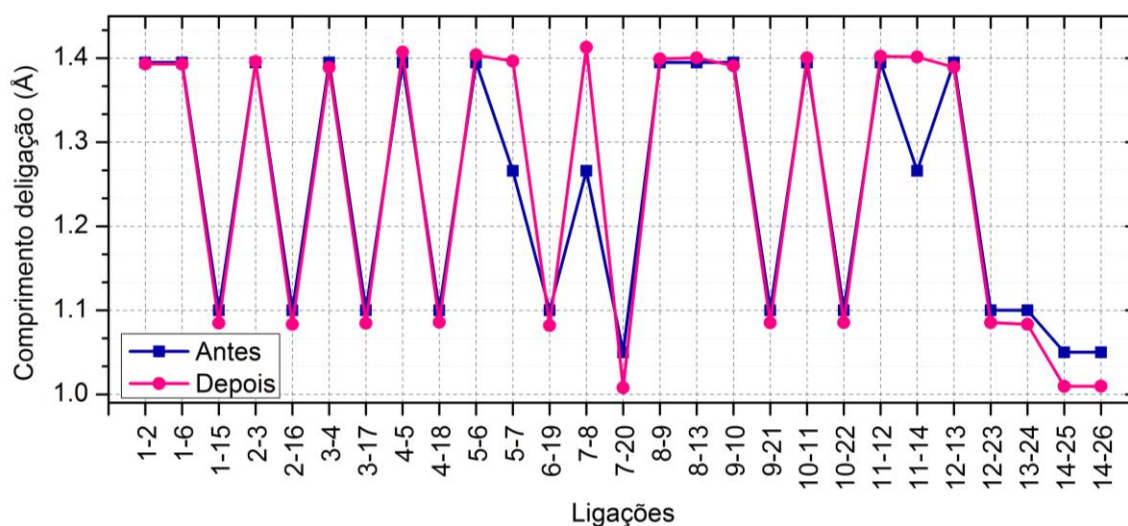
Tabela 1 - Comprimento das ligações químicas antes e depois da otimização

| Ligações | Comprimento de ligação (Å) |        | Ligações | Ângulo (°) |         |
|----------|----------------------------|--------|----------|------------|---------|
|          | Antes                      | Depois |          | Antes      | Depois  |
| 1-2      | 1.3948                     | 1.3932 | 2-1-6    | 120.003    | 121.213 |
| 1-6      | 1.3948                     | 1.3929 | 2-1-15   | 119.999    | 119.897 |
| 1-15     | 1.1000                     | 1.0849 | 1-2-3    | 119.997    | 118.709 |
| 2-3      | 1.3949                     | 1.3958 | 1-2-16   | 120.002    | 120.666 |
| 2-16     | 1.1000                     | 1.0834 | 6-1-15   | 119.999    | 118.887 |
| 3-4      | 1.3948                     | 1.3888 | 1-6-5    | 120.000    | 120.220 |
| 3-17     | 1.1000                     | 1.0847 | 1-6-19   | 120.000    | 119.786 |
| 4-5      | 1.3948                     | 1.4071 | 3-2-16   | 120.002    | 120.625 |
| 4-18     | 1.1000                     | 1.0859 | 2-3-4    | 120.000    | 120.680 |
| 5-6      | 1.3949                     | 1.4039 | 2-3-17   | 120.000    | 120.091 |
| 5-7      | 1.2660                     | 1.3964 | 4-3-17   | 120.000    | 119.227 |
| 6-19     | 1.1000                     | 1.0820 | 3-4-5    | 120.003    | 120.804 |
| 7-8      | 1.2660                     | 1.4129 | 3-4-18   | 119.998    | 119.945 |
| 7-20     | 1.0500                     | 1.0079 | 5-4-18   | 119.998    | 119.250 |
| 8-9      | 1.3948                     | 1.3991 | 4-5-6    | 119.997    | 118.369 |
| 8-13     | 1.3948                     | 1.4003 | 4-5-7    | 120.001    | 118.533 |
| 9-10     | 1.3949                     | 1.3909 | 6-5-7    | 120.001    | 123.096 |
| 9-21     | 1.1000                     | 1.0853 | 5-6-19   | 120.000    | 119.987 |
| 10-11    | 1.3948                     | 1.4003 | 5-7-8    | 120.000    | 127.325 |
| 10-22    | 1.1000                     | 1.0855 | 5-7-20   | 120.000    | 115.026 |
| 11-12    | 1.3948                     | 1.4023 | 8-7-20   | 120.000    | 115.372 |
| 11-14    | 1.2660                     | 1.4015 | 7-8-9    | 119.999    | 120.212 |
| 12-13    | 1.3949                     | 1.3893 | 7-8-13   | 119.999    | 121.699 |
| 12-23    | 1.1000                     | 1.0855 | 9-8-13   | 120.003    | 118.008 |
| 13-24    | 1.1000                     | 1.0833 | 8-9-10   | 119.997    | 121.186 |
| 14-25    | 1.0500                     | 1.0096 | 8-9-21   | 120.002    | 119.425 |

| Ligações | Comprimento de ligação (Å) |        | Ligações | Ângulo (°) |         |
|----------|----------------------------|--------|----------|------------|---------|
|          | Antes                      | Depois |          | Antes      | Depois  |
| 14-26    | 1.0500                     | 1.0097 | 8-13-12  | 120.000    | 120.899 |
|          |                            |        | 8-13-24  | 120.000    | 119.555 |
|          |                            |        | 10-9-21  | 120.002    | 119.389 |
|          |                            |        | 9-10-11  | 120.000    | 120.798 |
|          |                            |        | 9-10-22  | 120.000    | 119.496 |
|          |                            |        | 11-10-22 | 120.000    | 119.702 |
|          |                            |        | 10-11-12 | 120.003    | 117.995 |
|          |                            |        | 10-11-14 | 119.998    | 121.030 |
|          |                            |        | 12-11-14 | 119.998    | 120.894 |
|          |                            |        | 11-12-13 | 119.997    | 121.087 |
|          |                            |        | 11-12-23 | 120.001    | 119.551 |
|          |                            |        | 11-14-25 | 120.000    | 115.241 |
|          |                            |        | 11-14-26 | 120.000    | 115.227 |
|          |                            |        | 13-12-23 | 120.001    | 119.342 |
|          |                            |        | 12-13-24 | 120.000    | 119.541 |
|          |                            |        | 25-14-26 | 120.000    | 111.623 |

Fonte: Própria, 2020

Figura 18 - Comprimentos de ligação do dímero antes e depois da reotimização



Fonte: Própria, 2020

Para o trímero, as principais diferenças nos comprimentos de ligação ocorreram para os mesmos átomos do dímero, com adição da ligação 18-21 entre Carbono e Hidrogênio. Ao longo da cadeia os valores de comprimento são extremamente próximos.

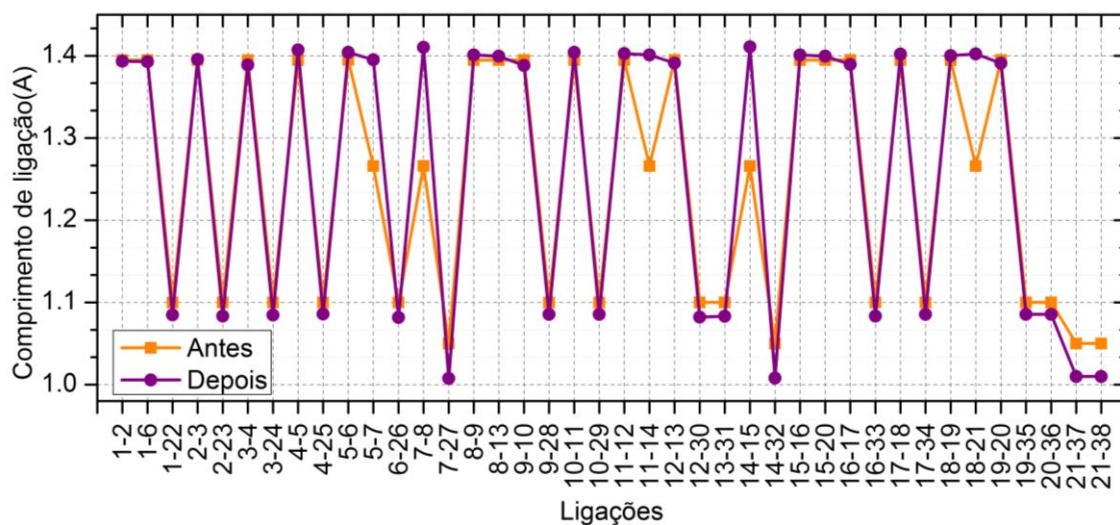
Tabela 2 - Comprimento das ligações químicas antes e depois da otimização do trímero

| Ligações | Comprimento de ligação (Å) |        | Ligações | Ângulo (°) |         |
|----------|----------------------------|--------|----------|------------|---------|
|          | Antes                      | Depois |          | Antes      | Depois  |
| 1-2      | 1.3948                     | 1.3934 | 2-1-6    | 120.003    | 121.209 |
| 1-6      | 1.3948                     | 1.3928 | 2-1-22   | 119.999    | 119.905 |
| 1-22     | 1.1000                     | 1.0848 | 1-2-3    | 119.997    | 118.724 |
| 2-3      | 1.3949                     | 1.3956 | 1-2-23   | 120.002    | 120.654 |
| 2-23     | 1.1000                     | 1.0834 | 6-1-22   | 119.999    | 118.882 |
| 3-4      | 1.3948                     | 1.3889 | 1-6-5    | 120.000    | 120.220 |
| 3-24     | 1.1000                     | 1.0847 | 1-6-26   | 120.000    | 119.794 |
| 4-5      | 1.3948                     | 1.4072 | 3-2-23   | 120.002    | 120.621 |

| Ligações | Comprimento de ligação (Å) |        | Ligações | Ângulo (°) |         |
|----------|----------------------------|--------|----------|------------|---------|
|          | Antes                      | Depois |          | Antes      | Depois  |
| 4-25     | 1.1000                     | 1.0859 | 2-3-4    | 120.000    | 120.668 |
| 5-6      | 1.3949                     | 1.4042 | 2-3-24   | 120.000    | 120.092 |
| 5-7      | 1.2660                     | 1.3952 | 4-3-24   | 120.000    | 119.237 |
| 6-26     | 1.1000                     | 1.0818 | 3-4-5    | 120.003    | 120.813 |
| 7-8      | 1.2660                     | 1.4102 | 3-4-25   | 119.998    | 119.930 |
| 7-27     | 1.0500                     | 1.0076 | 5-4-25   | 119.998    | 119.257 |
| 8-9      | 1.3948                     | 1.4011 | 4-5-6    | 119.997    | 118.360 |
| 8-13     | 1.3948                     | 1.3996 | 4-5-7    | 120.001    | 118.521 |
| 9-10     | 1.3949                     | 1.3881 | 6-5-7    | 120.001    | 123.112 |
| 9-28     | 1.1000                     | 1.0854 | 5-6-26   | 120.000    | 119.976 |
| 10-11    | 1.3948                     | 1.4042 | 5-7-8    | 120.000    | 128.132 |
| 10-29    | 1.1000                     | 1.0856 | 5-7-27   | 120.000    | 115.255 |
| 11-12    | 1.3948                     | 1.4027 | 8-7-27   | 120.000    | 115.565 |
| 11-14    | 1.2660                     | 1.4011 | 7-8-9    | 119.999    | 119.802 |
| 12-13    | 1.3949                     | 1.3911 | 7-8-13   | 119.999    | 122.290 |
| 12-30    | 1.1000                     | 1.0821 | 9-8-13   | 120.003    | 117.826 |
| 13-31    | 1.1000                     | 1.0831 | 8-9-10   | 119.997    | 121.104 |
| 14-15    | 1.2660                     | 1.4108 | 8-9-28   | 120.002    | 119.454 |
| 14-32    | 1.0500                     | 1.0080 | 8-13-12  | 120.000    | 121.237 |
| 15-16    | 1.3948                     | 1.4009 | 8-13-31  | 120.000    | 119.647 |
| 15-20    | 1.3948                     | 1.3996 | 10-9-28  | 120.002    | 119.440 |
| 16-17    | 1.3949                     | 1.3894 | 9-10-11  | 120.000    | 121.096 |
| 16-33    | 1.1000                     | 1.0833 | 9-10-29  | 120.000    | 119.471 |
| 17-18    | 1.3948                     | 1.4021 | 11-10-29 | 120.000    | 119.429 |
| 17-34    | 1.1000                     | 1.0856 | 10-11-12 | 120.003    | 117.784 |
| 18-19    | 1.3948                     | 1.4001 | 10-11-14 | 119.998    | 118.794 |
| 18-21    | 1.2660                     | 1.4023 | 12-11-14 | 119.998    | 123.420 |
| 19-20    | 1.3949                     | 1.3910 | 11-12-13 | 119.997    | 120.898 |
| 19-35    | 1.1000                     | 1.0855 | 11-12-30 | 120.001    | 119.942 |
| 20-36    | 1.1000                     | 1.0855 | 11-14-15 | 120.000    | 126.966 |
| 21-37    | 1.0500                     | 1.0099 | 11-14-32 | 120.000    | 114.814 |
| 21-38    | 1.0500                     | 1.0098 | 13-12-30 | 120.001    | 119.160 |
|          |                            |        | 12-13-31 | 120.000    | 119.116 |
|          |                            |        | 15-14-32 | 120.000    | 115.101 |
|          |                            |        | 14-15-16 | 119.999    | 121.755 |
|          |                            |        | 14-15-20 | 119.999    | 120.231 |
|          |                            |        | 16-15-20 | 120.003    | 117.926 |
|          |                            |        | 15-16-17 | 120.000    | 120.905 |
|          |                            |        | 15-16-33 | 120.000    | 119.617 |
|          |                            |        | 15-20-19 | 119.997    | 121.223 |
|          |                            |        | 15-20-36 | 120.002    | 119.439 |
|          |                            |        | 17-16-33 | 120.000    | 119.471 |
|          |                            |        | 16-17-18 | 119.997    | 121.147 |
|          |                            |        | 16-17-34 | 120.001    | 119.307 |
|          |                            |        | 18-17-34 | 120.001    | 119.538 |
|          |                            |        | 17-18-19 | 120.003    | 117.940 |
|          |                            |        | 17-18-21 | 119.998    | 120.918 |
|          |                            |        | 19-18-21 | 119.998    | 121.075 |
|          |                            |        | 18-19-20 | 120.000    | 120.833 |
|          |                            |        | 18-19-35 | 120.000    | 119.711 |
|          |                            |        | 18-21-37 | 120.000    | 115.102 |
|          |                            |        | 18-21-38 | 120.000    | 115.147 |
|          |                            |        | 20-19-35 | 120.000    | 119.443 |
|          |                            |        | 19-20-36 | 120.002    | 119.337 |
|          |                            |        | 37-21-38 | 120.000    | 111.515 |

Fonte: Própria, 2020

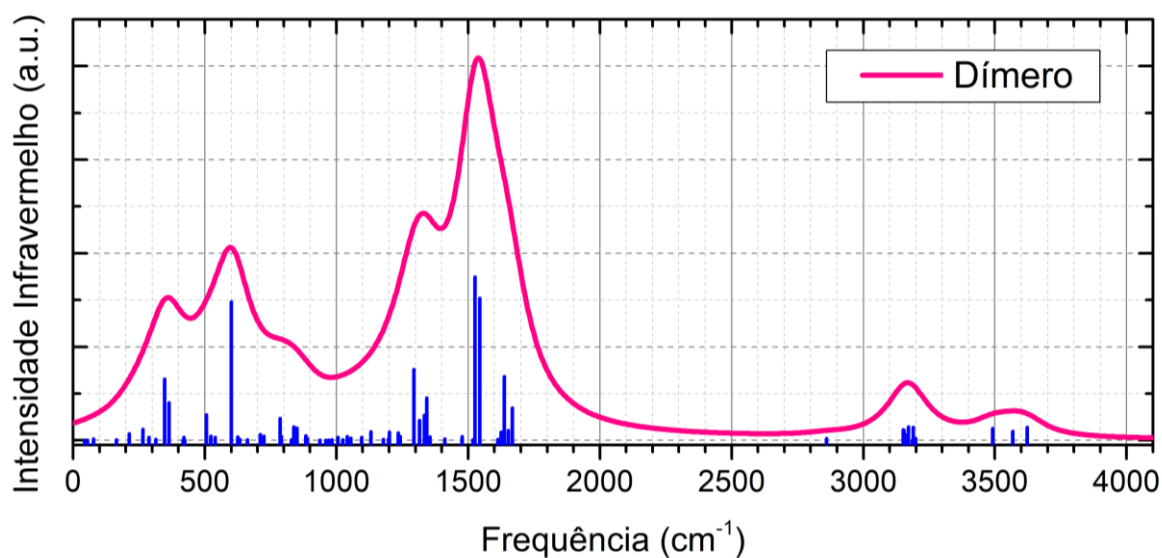
Figura 19 - Comprimento de ligação do trímero antes e depois da reotimização



Fonte: Própria, 2020

## 4.2 ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

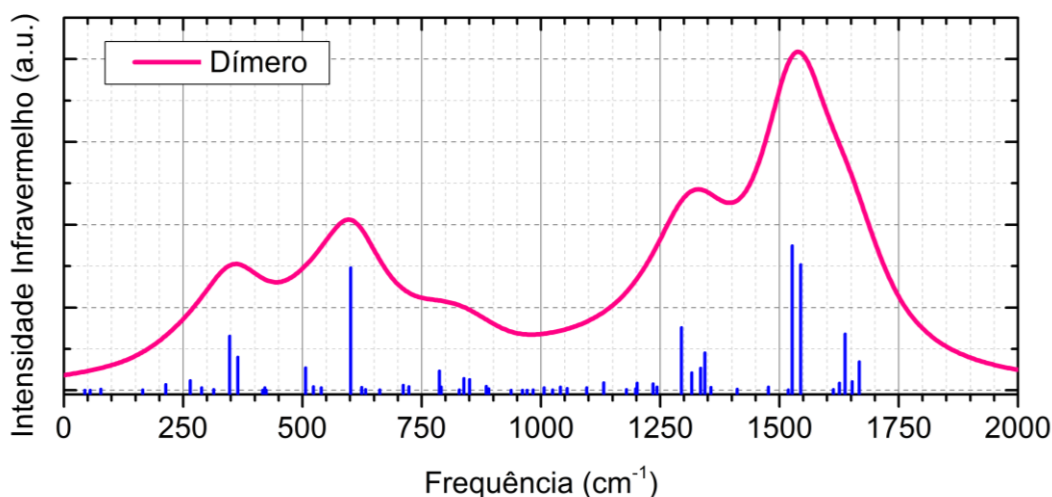
O dímero e o trímero possuem respectivamente 71 e 108 modos normais de vibração. Dos 71 modos do dímero, 25 são movimentos de estiramento, 24 são deformações no plano e 23 são modos de torção. Para o trímero dos 108 modos, 37 são movimento de estiramento, 36 são deformações no plano e 35 são movimentos de torção.

Figura 20 - Espectro vibracional de infravermelho do dímero, região de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ 

Fonte: Própria, 2020

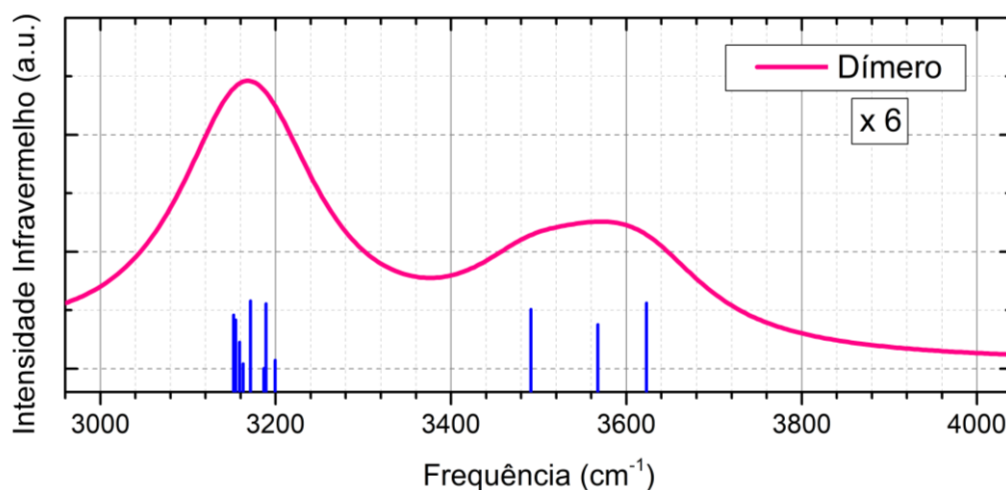
A Figura 20 ilustra o espectro de infravermelho do dímero. Os espectros infravermelho referentes à faixa de número de onda que varia entre 0 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  estão esquematizados na Figura 21. Nessa região destacam-se os picos com assinalamentos  $[\tau\text{C9C8C13C12}]$   $[\pi\text{N14C10C12C11}]$  (50) na frequência 509  $\text{cm}^{-1}$  ocorrendo um movimento de torção e outro para fora do plano e na frequência 1548  $\text{cm}^{-1}$   $[\tau\text{H24C13C12}]$   $[\tau\text{H23C12C13}]$   $[\tau\text{H22C10C11}]$  (32) com três movimentos de torção. Na região de 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , visto na Figura 22, boa parte não apresenta picos consideráveis, destacando-se apenas na frequência 3172  $\text{cm}^{-1}$  os assinalamentos  $[\nu\text{C9H21}]$   $[\nu\text{C10H22}]$  (92) com dois movimentos de estiramento. A atividade Raman do dímero pode ser vista na Figura 23, reafirmando o comportamento obtido com o espectro infravermelho.

Figura 21 - Espectro vibracional de infravermelho do dímero, região de 0 a 2000  $\text{cm}^{-1}$

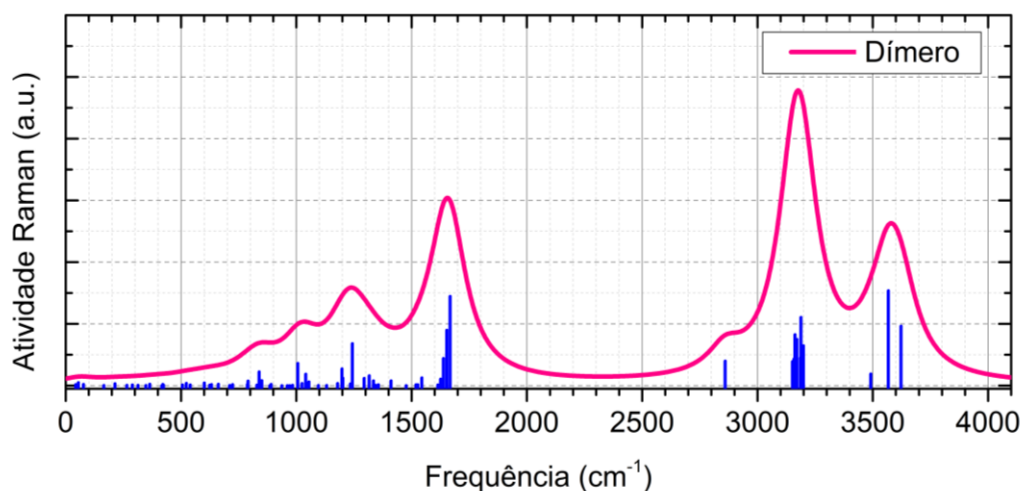


Fonte: Própria, 2020

Figura 22 - Espectro vibracional de infravermelho do dímero, região de 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$

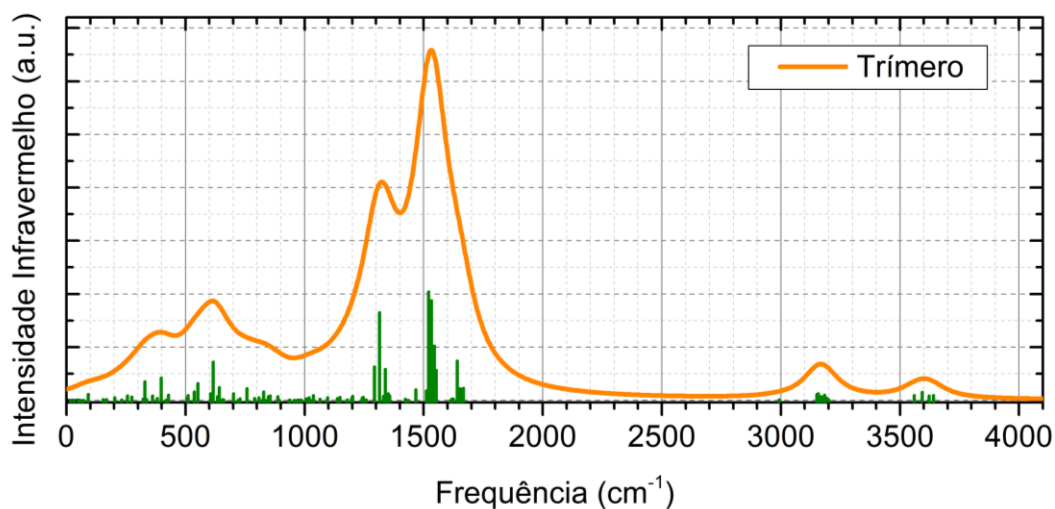


Fonte: Própria, 2020.

Figura 23 - Atividade Raman do dímero, região de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ 

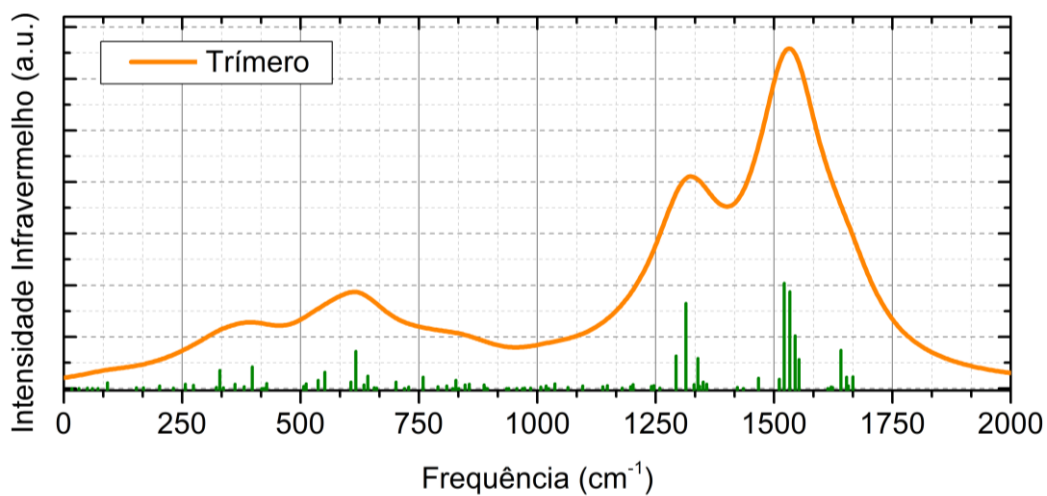
Fonte: Própria, 2020

O espectro de infravermelho do trímero é encontrado na Figura 24. Na região de 0 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  esquematizado na Figura 25, destaca-se o pico com assinalamentos [vC10C9] [vC13C12] (26) [ $\beta$ H29C10C11] [ $\beta$ H30C12C13] [ $\beta$ H31C13C12] (49) na frequência 1140,98  $\text{cm}^{-1}$ , ocorrendo dois movimentos de estiramento e três movimentos de deformação do plano e o pico a frequência de 1553  $\text{cm}^{-1}$  os assinalamentos [ $\beta$ H27C7N8] (18) [ $\beta$ H33C16C17] [ $\beta$ H34C17C18] [ $\beta$ H35C19C20] [ $\beta$ H36C20C19] (16). Na região de 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , visto na Figura 26, predomina-se apenas na frequência 3172  $\text{cm}^{-1}$  os assinalamentos [vC3H24] [vC4H25] (11) [vC1H22] [vC2H23] [vC3H23] (12) com, novamente, dois movimentos de estiramento. A atividade Raman do trímero pode ser vista na Figura 27.

Figura 24 - Espectro vibracional de infravermelho do trímero, região de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ 

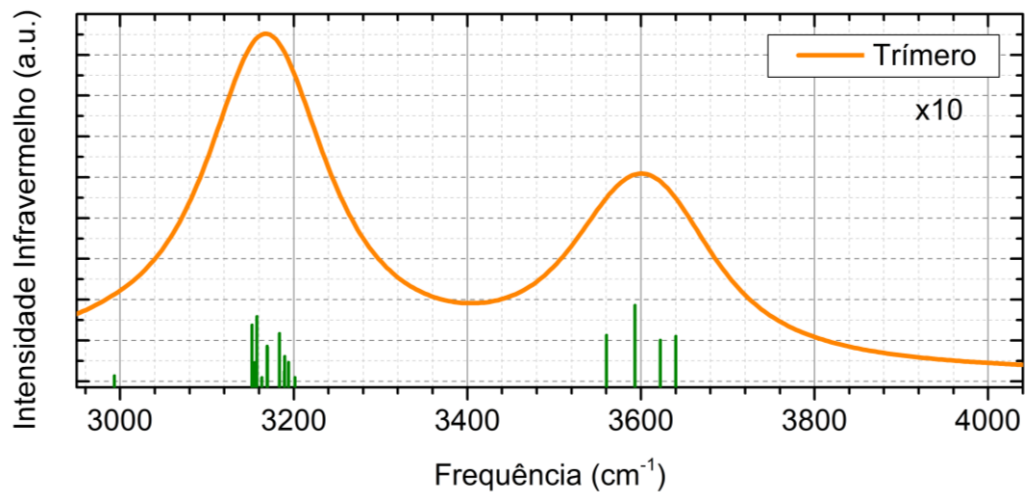
Fonte: Própria, 2020

Figura 25 - Espectro vibracional de infravermelho do trímero, região de 0 a 2000  $\text{cm}^{-1}$



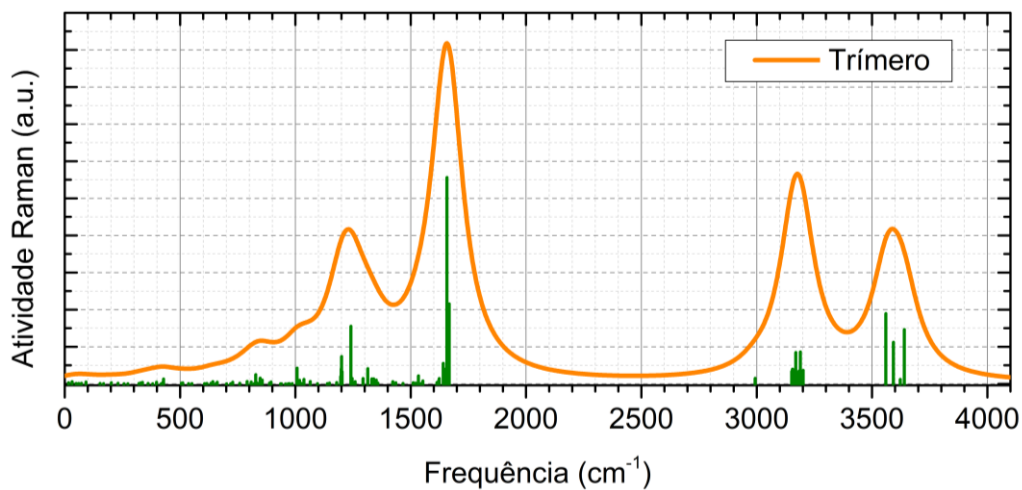
Fonte: Própria, 2020

Figura 26 - Espectro vibracional de infravermelho do trímero, região de 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: Própria, 2020

Figura 27 - Atividade Raman do trímero, região de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: Própria, 2020

Devido às moléculas diferirem apenas na quantidade de monômeros, possuindo os mesmos grupos funcionais, os espectros Infravermelho das duas, bem como o espectro Raman, são semelhantes como visto na Figura 28 e Figura 29.

Figura 28 - Comparação atividade Raman do dímero e do trímero, região de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$

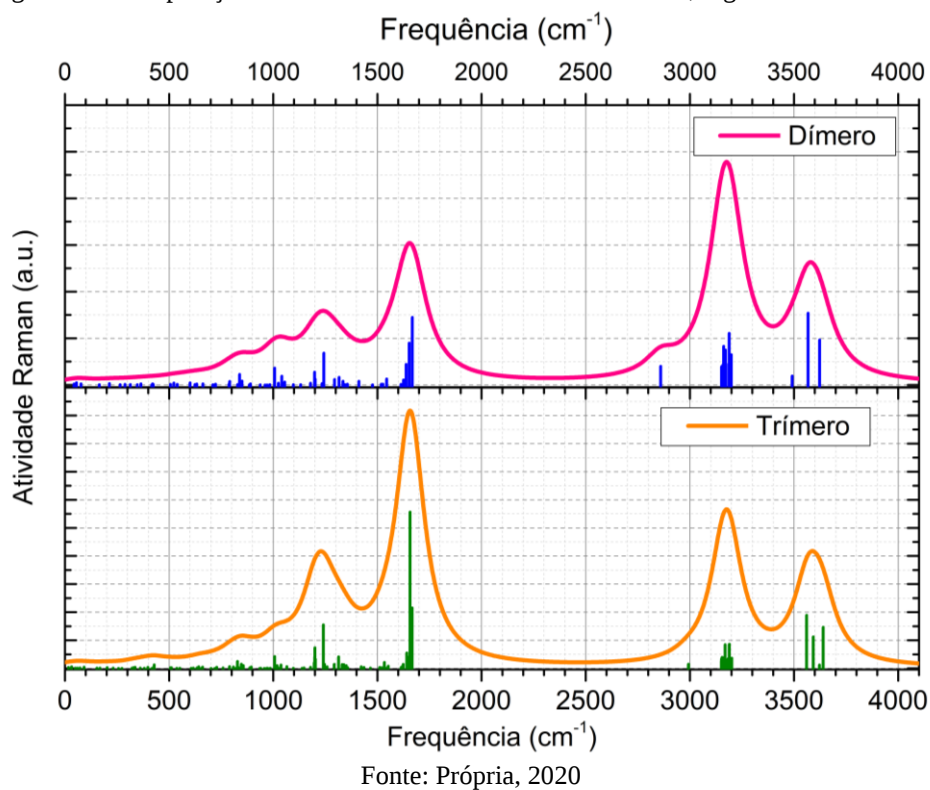
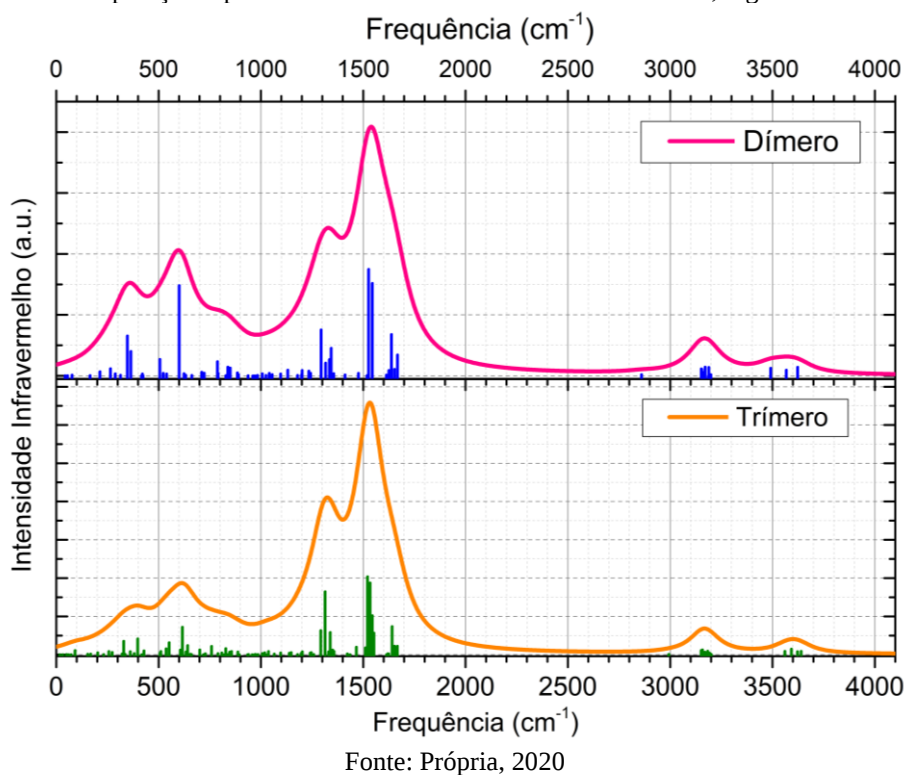


Figura 29 - Comparação espectros infravermelho do dímero e do trímero, região de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dado os diversos dispositivos em que podem ser empregados os polímeros condutores, compreender os fenômenos envolvidos por traz das propriedades desses materiais torna-se de suma importância, nesse contexto a simulação computacional vem como meio de complementar o discernimento acerca da teoria envolvida nesses fenômenos.

O estudo acerca das propriedades vibracionais da polianilina ao longo da cadeia polimérica com a caracterização do dímero e o trímero da polianilina obteve como resultados apenas um confômero de menor energia para ambos e as estruturas obtiveram 71 e 107 modos de vibração normal respectivamente. Como as estruturas são formadas pelas mesmas subunidades não foi possível observar significantes variações em ambos os espectros.

Em função da complexidade e amplitude do tema foi desenvolvido um trabalho intermediário que ajudasse no embasamento quanto a propriedades da polianilina. Ao fim de que o passo seguinte é investigar a capacidade de condução de corrente elétrica ao longo da cadeia polimérica.

## REFERÊNCIAS

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

CÂNDIDO, K. F. ; *et al.* Estratégias para a Redução do Custo Computacional no Processo de Otimização das Geometrias do Estado Fundamental e do Primeiro Estado Excitado de Moléculas Orgânicas Strategies to Reduce the Computational Cost of the Ground State and the First Excited Sta. **Rev. Virtual Quim.**, 13 mar. 2016. , v. 8, n. 2, p. 356–368.

DOMINGO, L. R.; RÍOS-GUTIÉRREZ, M.; PÉREZ, P. Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity. **Molecules**, v. 21, n. 6, p. 22, 9 jun. 2016.

FAEZ, R. *et al.* Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.

GROVES, C. Simulating charge transport in organic semiconductors and devices: A review. **Reports on Progress in Physics**, v. 80, n. 2, 1 fev. 2017.

JAIN, A.; SHIN, Y.; PERSSON, K. A. Computational predictions of energy materials using density functional theory. **Nature Reviews Materials**, 11 jan. 2016. , v. 1, n. 1.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1134–1135, nov. 1965.

LIMA, P. H. C. *et al.* Polímeros condutores com propriedades eletrocromicas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 1, p. 1–17, 2018.

MEDEIROS, E. S. *et al.* Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012. Disponível em: [www.dema.ufcg.edu.br](http://www.dema.ufcg.edu.br). Acesso em: 10 jan. 2020.

MOURA, S. L. *et al.* Conductive organic polymers: An electrochemical route for the polymerization of dapsone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 757, p. 230–234, 15 nov. 2015. DOI 10.1016/j.jelechem.2015.09.037.

OLIVEIRA, A. M. de. **Introdução à modelagem Molecular para Química, Engenharia e Biomédicas: fundamentos e exercícios**. 1. ed. Curitiba: Appris, 2018.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. [s.l.]: Cengage Learning, 2010.

PESSÔA, K. F. *et al.* **Revisão de alguns principais métodos utilizados em modelagem molecular Parte I-Mecânica Molecular**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC: (Série Tecnologia Mineral, 99), 2018a.

PESSÔA, K. F. *et al.* **Revisão de alguns principais métodos utilizados em modelagem**

**molecular Parte II-Métodos Quânticos.** Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC: (Série Tecnologia Mineral, 99), 2018b.

RATES, S. C. B. **Síntese E Caracterização Do Copolímero Poli(Anilina-Co-Melamina).** 2006. 68 f. CURITIBA, 2006.

REIS, A. D. S. **Estudo Das Propriedades Eletrônicas Da Polianilina Por Cálculos De Primeiros Princípios.** 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Manaus, AM, 2016.

RINO, J. P.; STUDART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 838–845, nov. 2001.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 1–9, dez. 2012.

S. NETO, F. O. *et al.* Busca de Pontos Estacionários em Superfícies de Energia Potencial com Perspectivas em Reações Químicas: Teorias e Protocolos. **Revista Processos Químicos**, v. 12, n. 23, p. 47–53, 2 jan. 2018. DOI 10.19142/rpq.v12i23.425.

SCHIERMEIER, Q. *et al.* Energy alternatives: Electricity without carbon. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 816–823, 14 ago. 2008.

TELO, A. C. M. **Geração de Conjuntos de Funções de Base Gaussianos para Metais de Transição do Sc-Zn a partir do Método da Coordenada Geradora Polinomial.** 2016. 85p f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Química - Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação, Universidade de São Paulo (IQSC-USP), São Carlos, SP, 2016.

VAN NOORDEN, R.; MAHER, B.; NUZZO, R. The top 100 papers. **Nature**, 30 out. 2014. , v. 514, n. 7524, p. 550–553.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física IV: Sears e Zemansky: ótica e física moderna.** 14. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.

YU, H. *et al.* Impact of ultraviolet radiation on the aging properties of SBS-modified asphalt binders. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1–13, jul. 2019.

## APÊNDICE A

Tabela 3 - Resultados Scan Dímero

| Passo | Coordenada Scan | Energia (Hartree) | Energia (kcal/mol) | $\Delta E$ (kcal/mol) |
|-------|-----------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| 1     | 0               | -574.1623077      | -360292.0155       | 0.00449673            |
| 2     | 90              | -574.1580363      | -360289.3352       | 2.684831142           |
| 3     | 180             | -574.1623149      | -360292.02         | 0                     |
| 4     | 270             | -574.1579277      | -360289.2671       | 2.752987404           |

Fonte: Própria, 2020

Tabela 4 - Resultados Scan Trímero

| Passo | $\Theta_1$ | $\Theta_2$ | Energia (Hartree) | Energia (kcal) | $\Delta E$ (kcal/mol) |
|-------|------------|------------|-------------------|----------------|-----------------------|
| 1     | 0.0        | 0.0        | -860.6371545000   | -540057.560183 | 0.0473                |
| 2     | 0.0        | 90.0       | -860.6340883600   | -540055.636153 | 1.9713                |
| 3     | 0.0        | 180.0      | -860.6371229300   | -540057.540373 | 0.0671                |
| 4     | 0.0        | 270.0      | -860.6340902300   | -540055.637326 | 1.9702                |
| 5     | 90.0       | 0.0        | -860.6328368400   | -540054.850813 | 2.7567                |
| 6     | 90.0       | 90.0       | -860.6314488700   | -540053.979849 | 3.6276                |
| 7     | 90.0       | 180.0      | -860.6327585300   | -540054.801672 | 2.8058                |
| 8     | 90.0       | 270.0      | -860.6314686000   | -540053.992230 | 3.6153                |
| 9     | 180.0      | 0.0        | -860.6370453300   | -540057.491678 | 0.1158                |
| 10    | 180.0      | 90.0       | -860.6341013500   | -540055.644304 | 1.9632                |
| 11    | 180.0      | 180.0      | -860.6372298800   | -540057.607485 | 0.0000                |
| 12    | 180.0      | 270.0      | -860.6341850400   | -540055.696820 | 1.9107                |
| 13    | 270.0      | 0.0        | -860.6327051600   | -540054.768182 | 2.8393                |
| 14    | 270.0      | 90.0       | -860.6314997500   | -540054.011777 | 3.5957                |
| 15    | 270.0      | 180.0      | -860.6326288900   | -540054.720322 | 2.8872                |
| 16    | 270.0      | 270.0      | -860.6315373500   | -540054.035371 | 3.5721                |

Fonte: Própria, 2020