

UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
FACULDADE DE FÍSICA

ADRIELE DA SILVA RIBEIRO

ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA MOLÉCULA DE HEROÍNA

Marabá-PA

2018

ADRIELE DA SILVA RIBEIRO

ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA MOLÉCULA DE HEROÍNA

Trabalho de Conclusão de curso apresentado a Faculdade de Física da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará como requisito parcial para a obtenção do título de graduação em Licenciatura em Física.

Orientador: Dr. Rodrigo do Monte Gester

Marabá- PA

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Ribeiro, Adriele da Silva

Espectroscopia eletrônica na molécula de heroína /
Adriele da Silva Ribeiro; orientador, Rodrigo do Monte Gester.
— 2018.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade
Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de
Marabá, Instituto de Ciências Exatas, Faculdade de Física, Curso
de Física, Marabá, 2018.

1. Heroína. 2. Espectroscopia fotoeletrônica de raio X. 3.
Testes químicos e reagentes. 4. Análise espectral. I. Gester,
Rodrigo do Monte, orient. II. Universidade Federal do Sul e
Sudeste do Pará. III. Título.

CDD: 22. ed.: 530.07

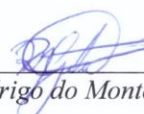


SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS-ICE
FACULDADE DE FÍSICA- FAFIS

ATA DA APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE
CURSO – TCC

ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO PARA CONCESSÃO DE GRAU DE LICENCIADO PLENO EM FÍSICA, REALIZADA ÀS 16 HORAS DO DIA 20 DE MARÇO DE 2018, NA SALA 19 DO BLOCO V, CAMPUS II, INTITULADA “ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA MOLÉCULA DE HEROÍNA” FOI APRESENTADO DURANTE 30 MINUTOS PELO CANDIDATO **ADRIELE DA SILVA RIBEIRO**, MATRICULA DE Nº 201441050001, DIANTE DA BANCA EXAMINADORA APROVADA PELA FACULDADE DE FÍSICA DO INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ (UNIFESSPA), ASSIM CONSTITUÍDA: PROF. DR. RODRIGO DO MONTE GESTER (ORIENTADOR), PROF. DR. TARCISO SILVA DE ANDRADE FILHO (MEMBRO) E TAE GILDSON RIBEIRO DO CARMO (MEMBRO). EM SEGUIDA, O CANDIDATO FOI SUBMETIDO À ARGUIÇÃO, TENDO DEMOSTRADO CONHECIMENTOS NO TEMA OBJETO DA PROPOSTA DE TCC, FAVORECENDO À BANCA EXAMINADORA APRESENTAR CONTRIBUIÇÕES PARA O DESENVOLVIMENTO DO TCC E DECIDIR PELO CONCEITO **EXCELENTE** DA MESMA, E CONCEDER O PRAZO MÁXIMO DE 15 DIAS PARA SEREM EFETUADAS AS MODIFICAÇÕES SUGERIDAS PELA BANCA, SE FOR O CASO, E EM SEGUIDA A MESMA SERÁ ASSINADA POR TODOS OS MEMBROS. PARA CONSTAR FORAM LAVRADOS OS TERMOS DA PRESENTE ATA, QUE LIDA E APROVADA RECEBE A ASSINATURA DOS INTEGRANTES DA BANCA EXAMINADORA E DO CANDIDATO.

PRESIDENTE:


Prof.^o Dr. Rodrigo do Monte Gester

MEMBRO:


Prof. Dr. Tarciso Silva de Andrade Filho

MEMBRO:


TAE Gildson Ribeiro do Carmo

CANDIDATO:


Adriele da Silva Ribeiro

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Germino e Leide, pelo apoio e amor incondicional;
- À minha irmã Andressa, por sempre está ao meu lado, principalmente nos dois últimos anos;
- À minha amiga Denise, que conheci na faculdade e levarei para toda minha vida. Obrigado pela sua amizade, paciência, conselhos e ajuda;
- Ao meu orientador, Professor Rodrigo Gester, pela paciência e ensinamentos;
- Aos professores da faculdade de física, em especial ao Professor Tarciso de Andrade-Filho pelo incentivo;
- A Professora Terezinha Cavalcante por me fazer refletir sobre questões que fizeram ser uma pessoa e uma profissional melhor;
- Aos meus amigos, Samara e Thiago, que mesmo distantes, sempre estiveram presentes e me incentivaram;
- Aos meus vizinhos, pela amizade e alegria contagiante;
- As pessoas que passaram pela minha vida durante esses quatro anos e pouco de graduação e que de alguma forma colaboraram para que eu me tornasse um profissional preparado e uma pessoa mais compreensiva para conviver em sociedade.

“O objetivo da ciência é, por um lado, uma compreensão, a mais completa possível, da conexão entre as experiências dos sentidos e sua totalidade e, por outro lado, a obtenção desse objetivo usando um mínimo de conceitos e relações simples”.
Albert Einstein

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Acetilação da morfina	14
Figura 1.2: Metabolização da heroína	15
Figura 2.1: (a) Níveis de energia eletrônica, (b) transições eletrônicas.....	26
Figura 2.2: Forma do espectro UV, exemplo com o ácido benzoico em cicloexano.....	27
Figura 3.1: Espectro UV-vis da heroína com o funcional B3LYP (a) em gás e (b) em solvente.....	30
Figura 3.2: Espectro UV-vis da heroína em gás com o funcional B97-D.....	31

LISTA DE ABREVIACOES

BO – Aproximação Born-Oppenheimer

DFT – Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)

GGA – Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)

GTO – Orbital Tipo Gaussiano (*Gaussian Type Orbitals*)

HER – Heroína

HF – Método Hartree-Fock

HFR – Método Hartree-Fock-Roothaan

HK – Teoremas de Hohenberg-Kohn

KS – Equações Kohn-Sham

LCAO-MO – Combinação Linear de Orbitais Atômicos- Orbital Molecular (*Linear Combination of Atomic Orbital- Molecular Orbital*)

LDA – Aproximação Local da Densidade (*Local Density Approximation*)

LSDA – Aproximação do Spin Local da Densidade (*Local Spin Density Approximation*)

SCF – Campo Auto Consiste (*Self Consistent Field*)

SCF-HF – Campo Auto Consistente Hartree-Fock (*Self Consistent Field- Hartree-Fock*)

STO – Orbital do Tipo Slater (*Slater Type Orbitals*)

RESUMO

A heroína é uma substância semissintética originada da acetilação da morfina, possui elevado ativo viciante, sendo usada como droga de recreação e proibida em grande parte dos países. Devido as poucas pesquisas sobre esse elemento, o presente trabalho visa analisar os espectros eletrônicos da heroína na região ultravioleta e visível. Para atingir tal objetivo, fez-se o uso da Teoria do Funcional da Densidade, método proposto por Hohenberg e Kohn que se baseia na utilização da densidade eletrônica ao invés da função de onda. Os funcionais utilizados foram, o B3LYP e o B97-D na base 6-311++G (d,p). Com o funcional B3LYP obtivemos que em fase gasosa, a banda de maior energia encontra-se na transição $n-\pi^*$, o que contraria a literatura, já em solvente, com o mesmo funcional, isso é corrigido e banda de maior energia é a transição $\pi-\pi^*$. Com o funcional B97-D, em fase gasosa, a heroína já se mostra de acordo com a literatura. Não obtivemos o espectro em solvente com esse funcional, mas o que se espera é que a transição $\pi-\pi^*$ continue sendo a de maior energia. Não encontramos resultados experimentais para comparar os resultados.

Palavras-Chave: Heroína. Espectroscopia UV-vis. DFT.

ABSTRACT

Heroin is a semisynthetic substance originated from the acetylation of morphine, has a high addictive activity and is used as a recreational drug and is banned in most countries. Due to the few researches on this element, the present work aims to analyze the electronic spectra of heroin in the ultraviolet and visible region. In order to reach this objective, the Density Functional Theory was used, a method proposed by Hohenberg and Kohn that is based on the use of electronic density instead of the wave function. The functional ones used were B3LYP and B97-D in the base 6-311 ++ G (d,p). With the B3LYP functional, we obtained that in the gas phase, the band of higher energy is in the transition $n-\pi^*$, which is contrary to the literature, already in solvent, with the same functional, this is corrected and the band of higher energy is the transition $\pi-\pi^*$. With the functional B97-D, in the gas phase, heroin is already shown according to the literature. We did not obtain the spectrum in solvent with this functional, but what is expected is that the transition $\pi-\pi^*$ continues being the one of greater energy. We did not find experimental results to compare the results.

Keywords: Heroin. UV-vis spectroscopy. DFT

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 BREVE HISTÓRICO DOS OPIÓIDES	13
1.2 CARACTERÍSTICAS DA HEROÍNA	14
2. MÉTODOS TEÓRICOS	16
2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	16
2.2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN.....	17
2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	19
2.3.1 Teoremas Hohenberg e Kohn	20
2.3.2 Equações de Kohn e Sham	21
2.3.3 Funcionais de troca-correlação	22
2.4 FUNÇÕES BASES	25
2.5 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA E VISÍVEL	25
3. ESPECTROSCOPIA UV-VIS NA MOLÉCULA DE HEROÍNA	29
4. CONSIDERAÇÕES E PESPECTIVAS	32
REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

O estudo de estruturas eletrônicas tem sido possível pelo surgimento de diversos métodos computacionais. Esses dados contribuem com ricas informações sobre propriedades físicas e químicas de diversas moléculas. Analisar essas estruturas moleculares em solvente tem se tornado de grande importância, pois grande parte dos eventos biológicos e diversos processos na indústria acontecem em meio líquido. Tendo em vista a grande relevância desse tipo de pesquisa, o presente trabalho se propõe a estudar o espectro de absorção eletrônica da molécula de heroína e ver como tal se comporta isoladamente e em solução. (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2011; GEORG, 2006; GESTER, 2012)

A heroína é uma substância semissintética, sintetizada a partir da morfina. Por alguns anos, a heroína foi tida como uma perfeita substituta da morfina, por possuir um potencial anestésico superior à sua predecessora, mas logo foi notado que esta causava um elevado grau de dependência em seus usuários, e por esse motivo, logo foi usada como droga de recreação. A heroína é proibida em grande parte do mundo, sendo permitida com fim farmacêutico em alguns países. Mesmo com sua proibição, a heroína ainda é umas das principais causadoras de overdoses, morte, tráfico, sendo sua caracterização muito importante para futuros estudos na área da saúde. (DUARTE, 2005; CUNHA, 2009; SIQUEIRA, 2013)

A espectroscopia molecular proporciona significativas contribuições para os ramos da química, física e biologia molecular, sendo utilizada para a identificação e determinação de muitos materiais. Dentro da espectroscopia molecular está a espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-vis), onde ocorrem as transições eletrônicas, objeto de estudo deste trabalho. (SKOOG et al, 2014; ALCANTARA JR., 2002)

Para a realização de estudos eletrônicos, a principal dificuldade está na solução da equação de Schrödinger, visando facilitar a resolução da mesma, surgiram diversas aproximações que são empregadas para sistemas de muitos corpos, entre essas está a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Essa teoria utiliza a densidade eletrônica ao invés da função de onda. (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2011; SIQUEIRA, 2013)

A DFT é um dos métodos teóricos mais usados atualmente nos cálculos de estrutura molecular. Idealizada por Thomas e Fermi, foi formulada formalmente por Hohenberg e Kohn e posteriormente teve suas principais equações estabelecidas por Kohn e Sham em 1965, de lá para cá surgiram diversos funcionais tentando melhorar falhas que o método traz consigo. Essa técnica possui a vantagem de possuir um tempo computacional menor que outros existentes e tem mostrado bons resultados comparados com dados experimentais. Os funcionais utilizados

foram o B3LYP e o B97-D na base 6-311++G (d,p). (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2011; LEVINE, 2016)

Na primeira parte do trabalho há um pequeno histórico do ópio e algumas características da heroína. Logo após, encontra-se os dados sobre os métodos utilizados, onde estão as informações acerca da DFT e detalhes sobre os funcionais usados. Posteriormente, encontra-se os resultados obtidos com a espectroscopia UV-vis da heroína, as conclusões obtidas com o estudo e as referências.

1.1 BREVE HISTÓRICO DOS OPIÓIDES

Os opióides são substâncias derivadas do ópio (suco extraído da planta *Papaver Somniferum*), estes podem ser naturais, semissintéticos e sintéticos. O início da utilização do ópio é incerto, mas de acordo com alguns autores, este pode ter ocorrido na pré-história. Mas, “a primeira descrição do sumo da dormideira (nome popular da planta) deve-se a Teofrasto, filósofo, botânico e médico grego do século III a.C. a quem também se deve o nome *opium*. ” (PRETO, 2005; DUARTE, 2005)

Provavelmente, o marco mais importante na história dos opióides tenha sido a descoberta da morfina, principal substância. No início do século XIX, um assistente de farmacêutico, o alemão Friedrich Sertürner, trabalhando para procurar princípios ativos do ópio, identificou um substrato cristalino que não se dissolvia na água e que administrada em animais se mostrava ativa, este foi reconhecido como sendo um alcaloide. A esse elemento foi dado o nome de *Morphium* em homenagem ao deus do sono Morfeu. (DUARTE, 2005; PRETO, 2005; CUNHA, 2009)

Sertürner, estudando o ópio, resolveu fazer uma auto experiência com a morfina, e publicou sobre os riscos dessa substância. Mesmo com a declaração do descobridor da morfina, esta teve sua comercialização disponível na Europa e América do Norte em 1820. Depois de conhecidos os perfis químicos dos derivados naturais do ópio, inicia-se então os derivados semissintéticos, entre eles, a heroína (DUARTE, 2005).

A heroína (HER), ou diacetilmorfina, foi sintetizada em 1874 por C. R. A. Wright, quando uma houve uma reação do contato da morfina com o anidrido acético. A heroína foi comercializada em 1898 pela Bayer, indicada para o tratamento da tuberculose e para a cura de dependentes da morfina. Anos mais tarde foi descoberto que a heroína era bem mais viciante que a morfina (PAIS, 2011; DOMINGOS, 2015; CUNHA, 2009).

Em 1924, foi proibido a fabricação e a posse da heroína, mas esta ainda é responsável por grande parte das mortes por overdoses no mundo, sendo considerado como um problema de saúde (CUNHA, 2009).

1.2 CARACTERÍSTICAS DA HEROÍNA

A heroína é considerada semissintética e surge a partir da acetilação da morfina (fig. 1.1), a qual se dá em altas temperaturas, geralmente com anidrido acético, ou, este misturado com acetato de piridina, de benzeno ou sódio, levando de horas a dias para a conclusão da acetilação. Recentemente foi registrado o uso da dimetilaminopiridina como catalisador, tornando o processo mais rápido. (CUNHA, 2009; PAIS, 2011)

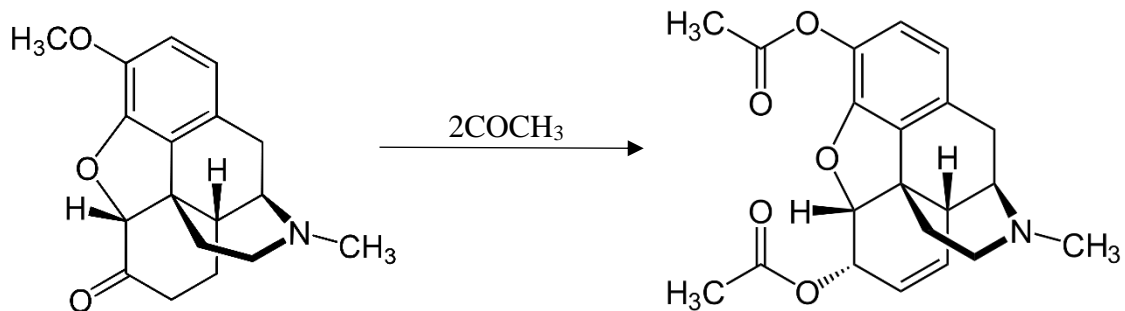


Figura 1.1: Acetilação da morfina

Quando a heroína entra em contato com o metabolismo se transforma em 6-monoacetilmorfina, que logo se decompõe em morfina, a qual sofre uma glucuronização no fígado e se converte em morfina-3-glucuronídeo (inativa) e morfina-6-glucuronídeo (ativa), os quais passam com mais facilidade pela hematoencefálica¹ (PAIS, 2011; DOMINGOS, 2015; CUNHA, 2009).

Dentre as propriedades físico-químicas da heroína, sabe-se que esta possui um ponto de fusão de 173°C, sua constante de ionização (pK_a) é de 7.60, possuindo um grau de ionização baixo, sendo que 40% da heroína, a pH fisiológico, encontra-se não-ionizada. A heroína é solúvel em clorofórmio, água, éter e álcool (PAIS, 2011; DOMINGOS, 2015).

¹ Estrutura que atua para proteger o Sistema Nervoso Central de substâncias químicas presentes no sangue. Disponível em: <<http://www.oncoguia.org.br/mobile/conteúdo/o-que-e-a-barreira-hematoencefalica/5720/773/>>

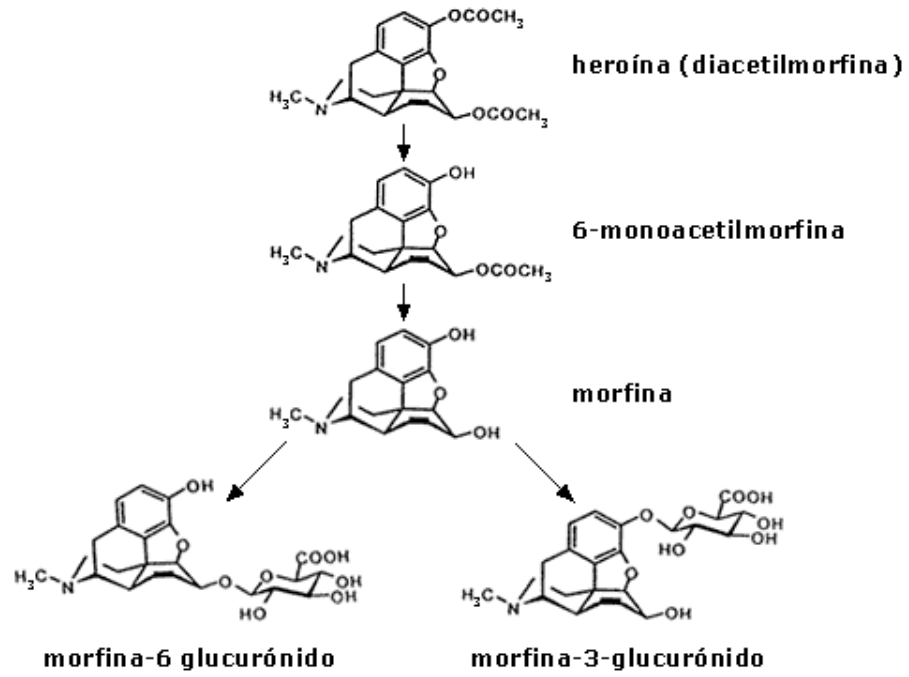


Figura 1.2: Metabolização da heroína

2. MÉTODOS TEÓRICOS

O principal objetivo, quando se fala em estudar estruturas eletrônicas de átomos e moléculas, é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo. Em 1925, o físico austríaco Erwin Schrödinger marcou a história da física ao propor uma equação que determina a função de onda, sendo esta a fonte de informações de um sistema atômico ou molecular. (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2011; SIQUEIRA 2013; VIEIRA 2010)

Nesse capítulo abordaremos alguns pontos teóricos que foram utilizados para chegar aos resultados que serão apresentados no próximo capítulo. Aqui será abordado questões como a Equação de Schrödinger, Aproximação de Born-Oppenheimer, o método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade, técnica utilizada para a realização dos cálculos.

2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A equação de Schrödinger molecular é bastante complicada e é quase impossível encontrar uma solução exata para problemas que envolvem muitos corpos, por esse motivo faz-se necessário o uso de aproximações. Uma das primeiras aproximações foi proposta por Max Born e J. Robert Oppenheimer em 1927 (LEVINE 2016; SIQUEIRA 2017). Dada a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.1)$$

Onde Ψ é função de onda, E a energia do sistema, r e R são, respectivamente, as coordenadas do elétron e do núcleo e H o operador Hamiltoniano na forma de:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

O primeiro termo do Hamiltoniano é a energia cinética eletrônica, o segundo a energia cinética nuclear, o terceiro a energia de interação elétron-elétron, o quarto a energia de interação elétron-núcleo e o último termo a interação núcleo-núcleo.

Essa técnica, denominada aproximação de Born-Oppenheimer (BO), trata os movimentos nucleares e eletrônicos separadamente. Este método considera que, devido a massa dos núcleos serem maiores, estes se movem mais lentamente que os elétrons, sendo sua energia cinética muito inferior em comparação a energia cinética eletrônica, os núcleos são, portanto, considerados estacionários e sua energia cinética nula. Com essa afirmativa, a energia potencial de repulsão dos núcleos pode ser considerada constante, sendo possível dividir a equação de Schrödinger em duas partes, eletrônica e nuclear (LEVINE, 2016; MORGON; COUTINHO,

2007; SIQUEIRA, 2017; GESTER, 2012). A equação de Schrödinger eletrônica tem a seguinte forma:

$$H_{ele}\Psi_{ele} = E_{ele}\Psi_{ele}$$

Onde o Hamiltoniano eletrônico, H_{ele} , tem a forma de: (2.3)

$$H_{ele} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.4)$$

A energia total do sistema, E , pode ser escrita como sendo a soma da energia eletrônica E_{ele} e da energia nuclear E_{nuc} :

$$E = E_{ele} + E_{nuc} \quad (2.5)$$

Mesmo com a aproximação BO, quando se trata de sistemas de muitos corpos, a equação de Schrödinger eletrônica ainda é muito complexa, por esse motivo faz-se uso de outras aproximações, dentre elas o método Hartree-Fock que será abordado abaixo e a Teoria do Funcional da Densidade que também será exposta a seguir.

2.2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

Um ano após Schrödinger lançar sua equação, o inglês Douglas Hartree propôs uma maneira de tratar átomos envolvendo muitos. Sua proposta era tratar a função de onda de muitos elétrons como sendo uma combinação de funções de ondas de elétrons individuais (orbitais), o que mais tarde foi denominado produto de Hartree.

$$\Psi(r) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (2.6)$$

Onde ψ_i são os orbitais espaciais e r_i as coordenadas espaciais do elétron i (GEORG, 2006; DAMASCENO, 2009; SIQUEIRA, 2017).

Só que anos depois, de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli, foi descoberto que férmions², possuem caráter antissimétrico, o que não havia sido considerado na teoria de Hartree, e posteriormente foi reformulada por Fock, Slater e outros. (BASTOS, 2015)

Fock, para resolver o problema da antissimetria, sugeriu o uso de um determinante, o Determinante de Slater. Esse determinante é composto pelos spin-orbitais dos elétrons, escolhidos de acordo com o princípio variacional. (SIQUEIRA, 2013; DAMASCENO, 2009) e tem a forma de:

² Férmions: partículas que exigem função de onda antissimétrica e possuem spin semi-inteiros ($\pm \frac{1}{2}$), como os elétrons. (Levine, 2016, p.132-133)

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Onde $\psi_i(r_i)$ são os spin-orbitais, ou seja, funções das coordenadas espaciais e de spin do elétron i . E $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é um fator de normalização. O benefício de se utilizar a determinante é que, além de garantir a antissimetria, se substitui o problema de se encontrar uma função de onda para muitos elétrons pelo problema de encontrar N funções para um elétron. (SIQUEIRA, 2017; DAMASCENO, 2009; GEORG, 2006)

O Método Hartree-Fock (HF) se baseia no princípio variacional, o qual estabelece que, a melhor função de onda é aquela que se minimiza a energia. Assim, pode-se chegar a equação canônica de HF:

$$f\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (2.8)$$

Uma equação de autovalores, onde ε_i é a energia efetiva do elétron i e f é o Operador de Fock, que possui a seguinte forma:

$$f = h_i + \sum_{j=1}^N [J_j - K_j] \quad (2.9)$$

Sendo h_i o hamiltoniano de caroço, ou seja, o hamiltoniano monoelétrônico, J_j o operador de Coulomb e K_j um operador de troca.

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.10)$$

$$J_j(r_1) = \int |\psi_j(r_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d^3r_2 \quad (2.11)$$

$$K_j(r_1) = \int \psi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) d^3r_2 \psi_j(r_1) \quad (2.12)$$

O operador de Coulomb (2.11) possui a energia de repulsão entre o elétron e a nuvem eletrônica. Já o operador de troca (2.12) não possui análogo clássico e se refere as mudanças na energia a correlação de spin e aparece para tornar a função de onda global antissimétrica quanto a troca de elétrons. (LEVINE, 2016; SIQUEIRA, 2017; DAMASCENO, 2009)

Como o operador de Fock depende dos spin-orbitais, e estes são desconhecidos até o momento, a equação de HF é resolvida de forma auto consistente, SCF-HF (*Self Consistent Field – Hartree-Fock*). Chuta-se um valor para os spin-orbitais, resolve-se a equação de HF e

os novos spin-orbitais são usados no processo até que não haja alterações nos valores, onde é dito que há convergência. (GESTER, 2012; SIQUEIRA, 2017; DAMASCENO, 2009)

Apesar da aproximação utilizada no método de HF, a equação se torna bastante complicada quando aplicada a moléculas, devido a perda de simetria. Para solucionar esse problema, em 1951, Roothaan sugeriu que os orbitais moleculares fossem uma combinação linear de orbitais atômicos, método que ficou conhecido como LCAO-MO (*Linear Combination of Atomic Orbital- Molecular Orbital*). Os orbitais possam a ter a seguinte forma:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (2.13)$$

Onde K é o tamanho da base usada, $C_{\mu i}$ são coeficientes desconhecidos e φ_{μ} os orbitais atômicos. Pode-se então substituir a notação acima na equação de HF e obtêm-se:

$$f \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \varphi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (2.14)$$

Podendo ser representada na forma matricial como:

$$fC = SC\varepsilon \quad (2.15)$$

Conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan (HFR), onde S é uma matriz hermitiana chamada de superposição. Essa equação (2.15) também é resolvida pelo campo auto consistente (SCF), onde inicialmente escolhe-se os orbitais moleculares como uma combinação linear de funções bases, em seguida é calculado o operador de Fock e os elementos das matrizes de superposição e matriz de Fock, e posteriormente a energia a qual é usada para obter os coeficientes. Usa-se então esses coeficientes para se calcular melhores orbitais e o processo é repetido até que convirja. (GESTER, 2012; ABREU, 2004; GEORG, 2006; DAMASCENO, 2009; ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2011)

Apesar da melhoria traga com o uso de funções bases o método HFR é bastante trabalhoso, mesmo para computadores potentes. Há na literatura métodos com custos computacionais menores e com resultados semelhantes e melhores. Um destes é a Teoria do Funcional da Densidade que foi usado nesse trabalho e será abordado abaixo.

2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A teoria do funcional da densidade (DFT) é um método que se baseia na densidade eletrônica para resolver problemas multieletrônicos. “O uso da densidade eletrônica como variável básica na descrição de um sistema eletrônico remonta do início do século XX com

Drude, Thomas, Fermi e Dirac” (MORGON; COUTINHO, 2007), mas somente foi legitimada com a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn em 1964.

2.3.1 Teoremas Hohenberg e Kohn

Como dito, apesar de se ter pensado sobre a possibilidade de se utilizar a densidade eletrônica desde o início do século XX, ao invés da função de onda, para estudar problemas multieletrônicos, foi somente em 1964, com os dois teoremas de Hohenberg e Kohn (HK), que essa teoria foi legitimada. (MORGON; COUTINHO, 2007)

O trabalho de Hohenberg e Kohn mostra que a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda. Considerando um sistema com N elétrons que interagem em um espaço limitado onde pode ser descrito pelo Hamiltoniano (2.4), a densidade eletrônica pode ser expressa como sendo:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (2.16)$$

Onde a integral representa a densidade de probabilidade de se encontrar um elétron na posição r , independente da posição dos demais elétrons.

A energia total do sistema pode ser escrita como:

$$E_o = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* H_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N = \langle \Psi | H_{BO} | \Psi \rangle \quad (2.17)$$

Sendo H_{BO} , o Hamiltoniano da aproximação Born-Oppenheimer (2.4).

Na DFT, os elétrons interagem entre si com um potencial externo, $v(r)$. O primeiro teorema HK estabelece que esse potencial externo é um funcional único de $\rho(r)$ além de uma constante aditiva, ou seja, determina que a densidade eletrônica define o potencial externo e o número de elétrons, e , portanto, o Hamiltoniano. (MORGON; COUTINHO, 2007; DAMASCENO, 2009)

$$E = E_v[\rho] \quad (2.18)$$

A energia pode ser então determinada pela densidade eletrônica, onde o termo v é colocado para especificar a dependência com o potencial externo $v(r)$.

O segundo teorema HK obedece ao princípio variacional e estabelece que, quando há uma aproximação da densidade eletrônico na forma que $\rho(r) \geq 0$ e $\int \rho(r) dr = N$, a energia total será maior ou igual a energia exata do sistema.

Pode-se, portanto, definir um funcional universal:

$$F[\rho] = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle \quad (2.19)$$

Sendo que T (energia cinética eletrônica) e V_e (interação elétron-elétron) estão presentes em todos os sistemas eletrônicos. Logo, podemos, de acordo com o princípio variacional, obter a seguinte equação para a energia fundamental:

$$E_0 = E_v = F[\rho] + \int \rho(r)v(r) \leq E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.20)$$

Os teoremas HK mostram como se pode determinar o estado fundamental de um sistema com um certo potencial externo através da densidade eletrônica, pois, enquanto a função de onda precisa de $3N$ variáveis, a densidade é uma função de apenas 3 variáveis. Porém, não demonstram como construir o funcional para chegar ao estado fundamental. (MORGON; COUTINHO, 2007; FIRME, 2007; ORTOLAN, 2014)

2.3.2 Equações de Kohn e Sham

Em 1965, Kohn e Sham modificaram método de HK e desenvolveram uma maneira de determinar ρ e calcular E_0 . As equações de Kohn-Sham (KS) mostram que é possível usar um sistema de elétrons que não interagem com um Hamiltoniano que contém um potencial local efetivo, $v_{ef}(r)$:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (2.21)$$

Onde H^{KS} é o hamiltoniano monoelétrônico de Kohn-Sham em um sistema de elétrons não interagentes. E v_{ef} é dado por:

$$v_{ef}(r) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} d^3r_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.22)$$

O segundo termo é conhecido como potencial de troca e correlação e desempenha um importante papel na DFT, e pode ser calculado se a energia de troca e correlação for conhecida.

Como as partículas do sistema não interagem, os orbitais de Kohn-Sham, ϕ_i^{KS} , são produtos antissimetrizados, pode-se então obter a seguinte equação, onde ϵ_i^{KS} são as autoenergias KS:

$$H^{KS} \phi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \phi_i^{KS} \quad (2.23)$$

Kohn e Sham, reescreveram o funcional universal de HK e propuseram para ele a seguinte forma:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.24)$$

Onde T_s é a energia cinética não real do sistema, J é o operador de Coulomb e E_{xc} é a energia de troca e correlação. Dentre os termos acima, somente o operador de Coulomb é conhecido. KS, em seguida, reescreveram a equação da energia como sendo:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{NE}[\rho] \quad (2.25)$$

Onde T_s possui a seguinte forma:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.26)$$

Que de forma explícita tem a seguinte forma:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(r_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc}[\rho] + \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(r_1)|^2 d^3r_1 \quad (2.27)$$

Como pode-se perceber, o único termo que não possui uma forma explícita é a energia de troca e correlação (SIQUEIRA, 2017; GESTER, 2012; DAMASCENO, 2009; ABREU, 2004). Um dos principais problemas para se resolver as equações de KS é o fato de não existir um formato único para E_{xc} , por esse motivo faz-se uso de aproximações, as quais serão expostas abaixo.

2.3.3 Funcionais de troca-correlação

A principal dificuldade de se resolver as equações KS é encontrar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, pois, este possui toda a parte não clássica do sistema. Embora ele seja um funcional da densidade eletrônica é completamente desconhecido. Existem inúmeras aproximações para este termo, sendo que a utilização dessas aproximações varia de acordo com o sistema estudado. (MORGON; COUTINHO, 2007; ABREU, 2004; DAMASCENO, 2009). No presente trabalho iremos fazer uma breve apresentação das aproximações mais usuais, dando enfoque nos funcionais que utilizamos para os cálculos da pesquisa.

A primeira aproximação, e provavelmente a mais simples, para o termo de troca e correlação foi proposta por Kohn e Sham no mesmo trabalho que publicaram as equações. A aproximação da densidade local (LDA- *Local Density Approximation*) considera que a cada ponto r , a densidade é considerada constante, como num gás homogêneo com elétrons interagentes.

$$(2.28)$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$$

Sendo, ε_{xc} , a energia de troca e correlação do elétron em gás homogêneo com densidade ρ . A LDA oferece bons resultados para sistemas que possuem densidade eletrônica praticamente uniforme, mas para os demais sistemas é necessário a utilização de outros funcionais, como o LSDA (*Local Spin-Density Approximation*).

A aproximação da densidade de spin local (LSDA), se baseia na mesma teoria da LDA, ou seja, teoria do gás de elétrons homogêneo, e considera que o termo E_{xc} , pode ser separado em dois: o termo de troca e o de correlação:

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.29)$$

O funcional de energia de troca, E_x , foi derivado por Dirac e incorporado no modelo Thomas, Fermi e Dirac, onde sua fórmula para o termo de troca com spin polarizado é:

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (2.30)$$

O termo de correlação, E_c , contém a correlação eletrônica não incluída na energia de Coulomb, e na energia de troca e a contribuição da diferença entre T e T_s . Não há nenhuma forma explícita para este termo, a mais usual é a proposta por Volsko, Wilk e Nusair (VWN) em 1980. (MORGON; COUTINHO, 2007; ABREU, 2004;

$$E_c^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho, \zeta] dr \quad (2.31)$$

Em que ζ é a função de polarização de spin definida como:

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (2.32)$$

Considerando a não homogeneidade da densidade nos átomos e moléculas a LSDA adquiriu grande sucesso no estudo de estruturas de sistemas no estado sólido. Uma melhora desse funcional veio com o surgimento da aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation- GGA*). O qual considera a informação do gradiente da densidade eletrônica, $\nabla\rho(r)$, para conservar o comportamento das propriedades do sistema estudado. Podendo ser escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (2.33)$$

Sendo f alguma função das densidades de spin e seus gradientes. Há diversos funcionais na literatura, sendo os mais utilizados os propostos por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) e Lee, Yang e Parr (LYP), considerados como funcionais puros, já que não possuem

parâmetros semi-empíricos. (MORGON; COUTINHO, 2007; LEVINE, 2014; DAMASCENO, 2009)

Dentre os já citados funcionais, existe ainda os funcionais híbridos, os quais usaremos nesse trabalho. Os funcionais híbridos usam em sua formulação parte dos funcionais GGA ou LSDA e parte do termo de troca do método HF, o que faz com que esses funcionais tenham uma contribuição do termo de troca muito maior que os efeitos de correlação. Dentre os funcionais mais utilizados está o B3LYP, um dos utilizados aqui, o qual foi desenvolvido por Becke (indicado pela letra B) possuindo 3 parâmetros empíricos e o termo GGA de correlação LYP (Lee, Yang e Parr) (SIQUEIRA, 2017; PEREIRA, 2008; DAMASCENO, 2009; ABREU, 2004). O funcional B3LYP pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + E_c^{LDA} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (2.34)$$

Sendo E^{HF} o termo exato de Hartree-Fock, a_0 , a_x e a_c são os parâmetros empíricos com os respectivos valores, 0.20, 0.72, 0.81. (LEVINE, 2014)

Nesse trabalho também utilizamos o funcional B97-D, que é uma parametrização do funcional de Becke B97. Esse funcional tem sua energia de troca expressa como:

$$E_x^{B97} = \sum_{\sigma} \int e_{x\sigma}^{LSDA}(\rho_{\sigma}) g_{x\sigma}(s_{\sigma}^2) d^3r \quad (2.35)$$

Onde $e_{x\sigma}^{LSDA}$ é o potencial de troca definido pela aproximação de densidade local e $g_{x\sigma}$ é o fator de gradiente aumentado que tenta corrigir o potencial de troca da não homogeneidade que o LSDA superestima, sendo:

$$s_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (2.36)$$

A energia de correlação do funcional B97-D é dada por:

$$E_c^{B97} = E_{c\sigma\sigma}^{B97} + E_{c\sigma\beta}^{B97} \quad (2.37)$$

Sendo o primeiro termo a correlação entre elétrons de mesmo spin, dado por:

$$E_{c\sigma\sigma}^{B97} = - \int e_{\sigma\sigma}^{LSDA}(\rho_{\sigma}) g_{\sigma\sigma}(s_{\sigma}^2) d^3r \quad (2.38)$$

E o segundo termo a correlação entre elétrons de spin diferentes, dado por:

$$E_{c\sigma\beta}^{B97} = - \int e_{\sigma\beta}^{LSDA}(\rho_{\sigma}, \rho_{\beta}) g_{\sigma\beta}(s_{m\acute{e}dia}^2) d^3r \quad (2.39)$$

Tendo $s_{m\acute{e}dia}^2$ como:

$$s_{m\acute{e}dia}^2 = \frac{1}{2}(s_{\sigma}^2 + s_{\beta}^2) \quad (2.40)$$

O funcional B97-D leva em consideração a energia de dispersão dada pela energia cinética exata de um sistema não interagente. (TEXEIRA, 2014; SOUZA, 2016)

2.4 FUNÇÕES BASES

Alguns métodos quânticos, como o método HF, fazem o uso de combinações lineares de orbitais atômicos no qual o primeiro passo é escolher uma função base para descrever as funções de ondas monoelétrônicas para resolução da equação de Schrödinger.

Dentre os tipos de funções bases existentes, um dos mais usuais é os Orbitais do Tipo Slater (STO- *Slater Type Orbitals*) o qual é influenciado por funções de ondas hidrogenadas. Podendo ser escrita em coordenadas esféricas como:

$$STO = Nr^{n-1}e^{-\alpha r} \frac{(Y_l^{m*} \pm Y_l^m)}{2^{1/2}} \quad (2.41)$$

Sendo N um fator de normalização, n o número quântico principal, α uma constante e $\frac{(Y_l^{m*} \pm Y_l^m)}{2^{1/2}}$ um harmônico esférico (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2011; GESTER, 2012).

Outras funções bases utilizadas são os Orbitais do Tipo Gaussiano (GTO- *Gaussian Type Orbitals*). Introduzido por S. F. Boys em 1950, os GTO's são representados em coordenadas cartesianas como sendo:

$$GTO = Nx^i y^j z^k e^{-\zeta r^2} \quad (2.42)$$

Em que, x, y, e z são as coordenadas cartesianas do elétron a uma distância r do núcleo. As letras i, j, e k, são um conjunto de números inteiros não negativos e ζ é o expoente positivo da gaussiana (ATKINS; DE PAULA; FRIEDMAN, 2011; GESTER, 2012).

Nesse trabalho fizemos uso da base gaussiana 6-311++G (d,p), a qual tem mais funções difusas para cada H.

2.5 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

A maior parte das substâncias orgânicas são transparentes na região espectral do ultravioleta e visível (UV-vis), região compreendida entre 190 e 800 nm. Na espectroscopia UV-vis, ocorrem transições eletrônicas quando um elétron sai de um estado de energia mais baixo (fundamental) e pula para um estado de energia mais alto (excitado). Este processo é chamado de excitação e é quantizado.

Geralmente, quando os elétrons absorvem energia saem de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia, onde a transição mais comum é a saída de um orbital HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*), orbital ocupado de maior energia, para um orbital LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), orbital desocupado de menor energia. Em moléculas, comumente, os orbitais ocupados de menor energia são os orbitais σ (sigma), seguido dos orbitais π (pi), que possuem uma energia um pouco mais alta, e os orbitais não ligantes n , que possuem energia mais alta que o anterior. Os orbitais desocupados π^* (pi estrela) e σ^* (sigma estrela) são os orbitais de maiores energias, na respectiva ordem, como mostrado na figura abaixo.

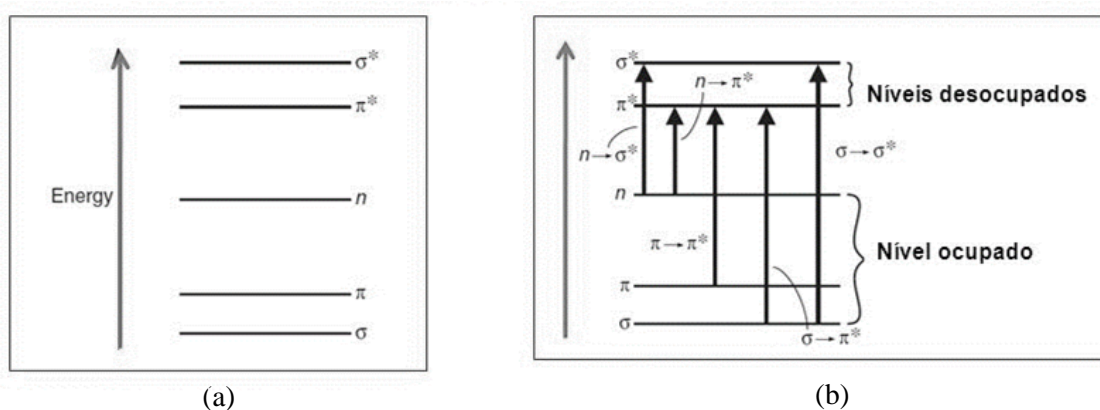


Figura 2.1: (a) Níveis de energia eletrônica, (b) transições eletrônicas

Fonte: PAVIA et al (2010)

Em muitos compostos, exceto alcanos, os elétrons podem passar por distintas transições, de diferentes energias, mas nem todas essas transições são observáveis. Há restrições, ou regras de seleção. Dentre elas, existe uma que diz que transições em que há alteração de spin de um elétron sem permissão são consideradas transições proibidas, embora sejam observadas, principalmente nos tratamentos teóricos, pois estes usam métodos bem aproximados e conseguem visualizar intensidades de absorção bem menores que as transições permitidas. Entre as transições proibidas, a $n \rightarrow \pi^*$ é mais comum.

Cada molécula pode absorver suas próprias frequências características de radiação eletromagnética. Nesse processo há uma transferência de energia para a molécula e um decaimento da intensidade da radiação incidente. A lei de Beer-Lambert (2.43) é uma fórmula empírica que analisa quantitativamente como a atenuação do feixe de radiação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho onde ocorre a absorção.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \text{ ou } A = \epsilon cl \quad (2.43)$$

Onde I_0 é a intensidade da luz incidente, I a intensidade da luz transmitida, A , a absorvância da solução, c a concentração do soluto, ϵ a absorvância e l o comprimento unitário da cela da amostra. (SKOOG et al, 2014; PAVIA et al, 2010)

Devido em moléculas, as transições eletrônicas serem acompanhadas de transições rotacionais e vibracionais, o espectro possui bandas, pois as diversas linhas estão tão próximas que o aparelho não consegue defini-las e delinea toda a região centrado a absorção no comprimento de onda da principal transição. O espectro UV-vis é escrito como função de absorvância e comprimento de onda, em algumas vezes, remodelado para expressar a absorvância, ou o log desta, no eixo das ordenadas e o comprimento de onda na abscissa.

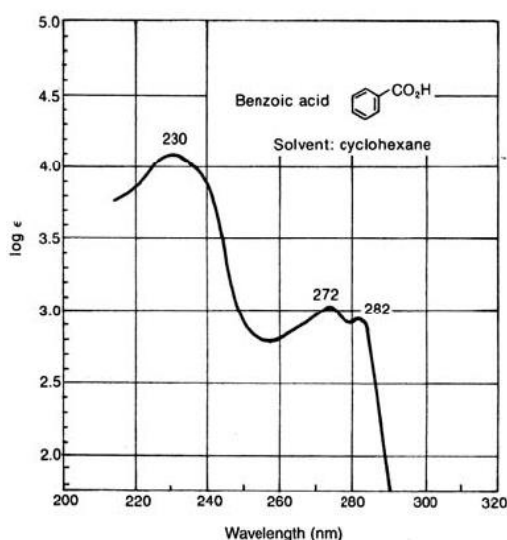


Figura 2.2: Forma do espectro UV, exemplo com o ácido benzoico em ciclohexano.

Fonte: PAIVA et al (2010)

Um fator que influencia a espectroscopia é o solvente. Este deve ser escolhido de forma que não absorva radiação na mesma região que a substância estudada (ser transparente), deve ser considerado seu efeito na estrutura fina de uma banda de absorção e analisada sua capacidade de influenciar o comprimento de onda na luz ultravioleta que será absorvida por meio da estabilização.

Uma característica típica na espectroscopia UV-vis são os cromóforos. Estes são grupos de átomos covalentes insaturados que estabelecem energias características de transições e comprimento de onda da radiação absorvida. Quando ocorre alterações nas estruturas desses cromóforos, a energia exata e a intensidade de absorção possivelmente serão alteradas. A conjugação entre cromóforos pode ocasionar movimentação nos máximos de absorção para comprimentos de onda mais longos, ou seja, deslocamento para energia mais baixa

(deslocamentos batocrômico ou *red shift*) e aumento da intensidade de absorção (SKOOG et al, 2014; PAVIA et al, 2010; HARRIS, 2008).

A espectroscopia UV-vis é uma das ferramentas mais vantajosas para a análise quantitativa, sendo largamente utilizada para a identificação e determinação de diversas espécies orgânicas, inorgânicas e bioquímicas. As medições espectrofotométricas com radiação UV são úteis para detectar grupos cromóforos. Sendo a absorção no UV-vis usada para monitorar e estudar a composição de íons complexos. (SKOOG et al, 2014; PAVIA et al, 2010)

3. ESPECTROSCOPIA UV-VIS NA MOLÉCULA DE HEROÍNA

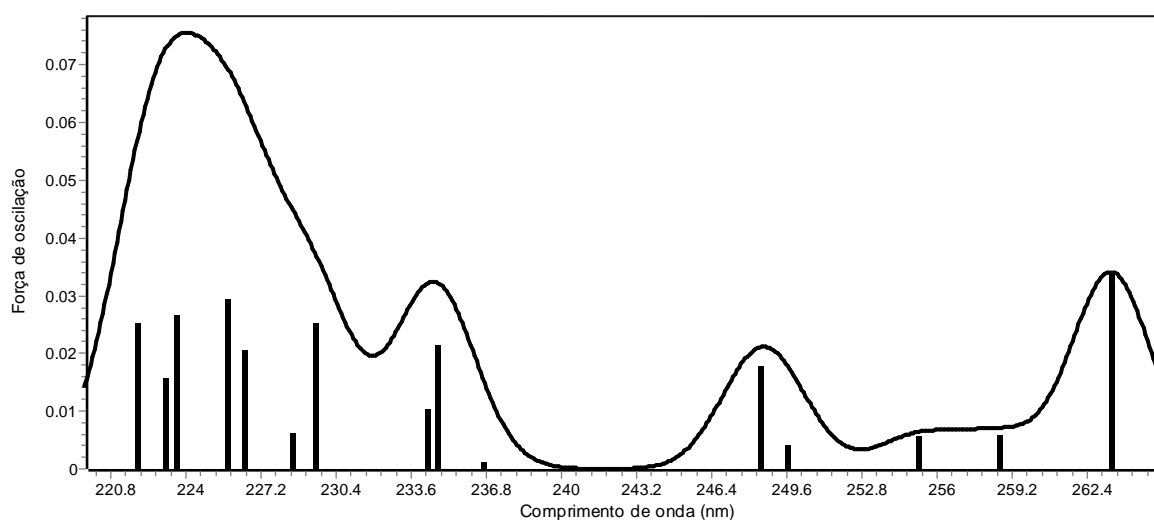
No presente trabalho, foi analisado o espectro de absorção da heroína tanto em gás como em solvente, aqui utilizamos a água com o método PCM. Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 09. Inicialmente a geometria da molécula de heroína foi otimizada com o método MP2 na base 6-311++G (d, p).

Utilizando o funcional B3LYP com a base 6-311++G (d, p) primeiramente analisou-se a heroína em gás, o qual obtivemos que a menor energia se encontra na região com comprimento de onda em 263.40nm e possui uma força de oscilação de 0.0340. Ainda empregando o funcional B3LYP, a molécula foi colocada em solvente, aqui, no caso, água, pelo método PCM. Em solução, a menor energia se encontra na região de 267.76nm e possui uma força de oscilação de 0.0007.

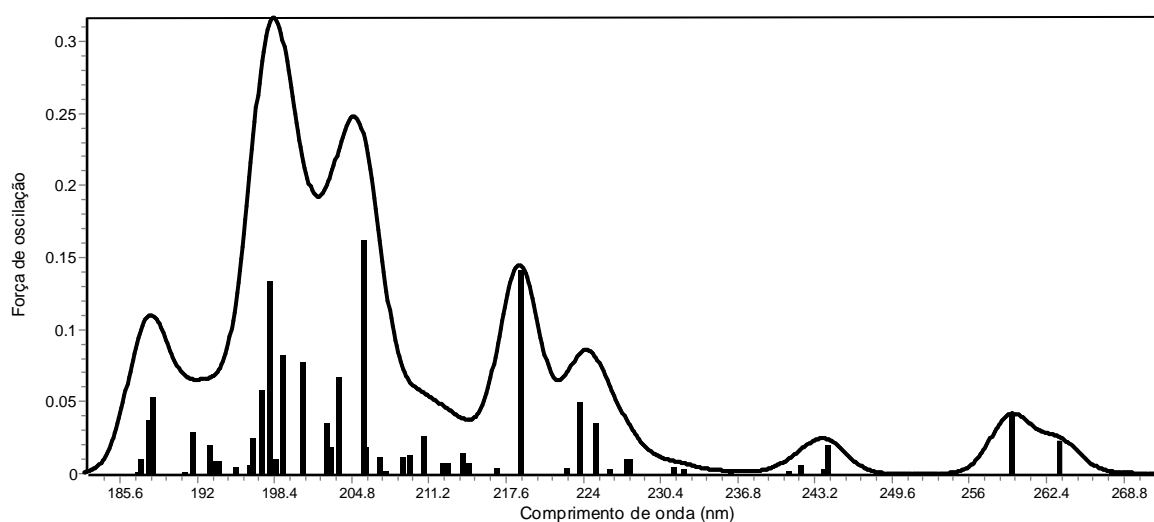
Tabela 3.1 - Espectros de absorção da heroína com o método B3LYP

	$n \rightarrow \pi^*$ (eV)	Força de oscilação	$\pi \rightarrow \pi^*$ (eV)	Força de oscilação
GÁS	4.7938	0.0059	4.7071	0.0340
ÁGUA (PCM)	4.6305	0.0007	4.7067	0.0230

É possível observar na tabela acima que, na heroína, quando em gás, a transição $n \rightarrow \pi^*$ possui energia maior que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, o que contraria a literatura. Já em solvente, isso é corrigido, e a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é a de maior energia. Abaixo é possível observar o espectro de ambas situações.



(a)



(b)

Figura 3.1: Espectro UV-vis da heroína com o funcional B3LYP (a) em gás e (b) em solvente.

Utilizando o funcional B97-D com a base 6-311++G (d,p) obtivemos os seguintes resultados para a heroína em gás, é possível observar tanto na tabela como no espectro (fig. 3.2) que com esse funcional que a heroína se comporta como esperado. A menor energia aqui encontra-se na região de 329.55nm com força de oscilação de 0.0004.

Devido alguns problemas que ocorreram no percurso desta pesquisa não foi possível obter o espectro de absorção da molécula de heroína em solvente com o funcional B97-D.

Tabela 3.2 - Espectros de absorção da heroína com o método B97D

	$n \rightarrow \pi^*$ (eV)	Força de oscilação	$\pi \rightarrow \pi^*$ (eV)	Força de oscilação
GÁS	3.7622	0.0004	4.2391	0.0234
ÁGUA (PCM)	-	-	-	-

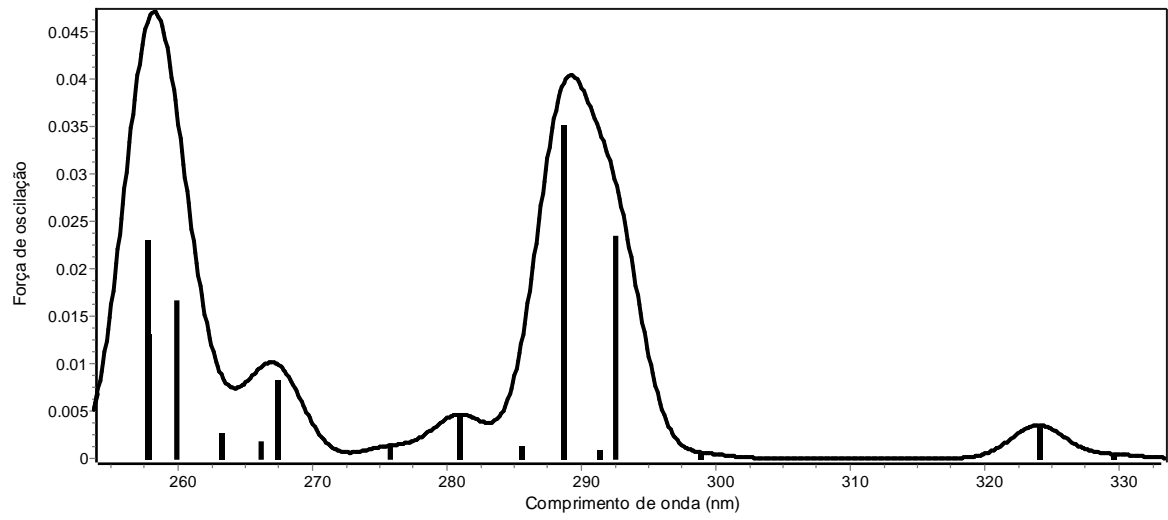


Figura 3.2: Espectro UV-vis da heroína em gás com o funcional B97-D

4. CONSIDERAÇÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho se propôs a estudar o espectro de absorção eletrônica da molécula de heroína em fase gasosa e em solvente, para atingir tal objetivo fez-se o uso da Teoria do Funcional da Densidade onde foram empregados os funcionais B3LYP e B97-D.

Foi possível perceber que quando em fase gasosa o funcional B3LYP superestima a transição $n-\pi^*$ tornando-a com energia maior que a transição $\pi-\pi^*$, esse dado vai contra o que há na literatura atual. Já quando a heroína é submersa em solvente, ainda com o funcional B3LYP, a banda de maior energia muda e mostra que a transição $\pi-\pi^*$ é de maior energia.

Utilizando o funcional B97-D, com a molécula em fase gasosa, percebe-se que a transição de maior energia é a $\pi-\pi^*$, como se esperava. Devido a alguns problemas que ocorreram durante o percurso desta pesquisa não foi possível obter o espectro de absorção em solvente usando esse funcional, mas o que se esperaria é que este se mantenha, que a banda de maior energia continue sendo uma transição $\pi-\pi^*$.

Um fator que pode ter superestimado a energia com o funcional B3LYP seja o fato deste possuir um termo de troca maior que o de correlação. Já o funcional B97-D leva em consideração a energia de dispersão da energia cinética. Devido à falta de estudos na área experimental sobre a molécula estudada, não foi possível comparar os resultados obtidos

REFERÊNCIAS

- ABREU, H. A. de. **Estudos de sistemas químicos aplicando-se a teoria do funcional da densidade**. 2004, 163f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2004.
- ALCANTARA JR., P. **Espectroscopia molecular**. 2002
Disponível em:
<https://www.researchgate.net/publication/267222966_ESPECTROSCOPIA_MOLECULAR
Acessado em: 05 de mar de 2018
- ATIKINS, P. W.; DE PAULA, J.; FRIEDMMAN, R. **Quanta, matéria e mudança: uma abordagem molecular para físico-química**. Vol. 1, Rio de Janeiro, LTC, 2011.
- BASTOS, C. M. de O. **Método de Hartree-Fock**. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.
Disponível em: < <http://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material2015-2%20SFI5814%20Atomicamolecular/Seminario%20-%20Carlos%20-%20Hartree-Fock.pdf>>
Acessado em: 25 de jan. de 2018.
- CUNHA, J. R. **Caracterização de perfis químicos de amostras de heroína**. 2009, 141f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado Integrado de Engenharia Biológica, Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais, Universidade do Algarve, Faro, Portugal, 2009.
- DAMASCENO, M. V. A. **Estudos teóricos dos efeitos de solvente no espectro eletrônico de absorção da molécula óxido mesitil**. 2009, 174f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2009.
- DOMINGOS, M. D. B. de A. **Chasing the dragon: neurodegeneração quimicamente induzida por heroína fumada**. 2015, 98f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas, Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz, Monte de Caparica, Almada, Portugal, 2015.
- DUARTE, D. F. Uma Breve História do Ópio e dos Opióides. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, v. 55, nº 1, jan-fev, 2005.
- FIRME, C. L. **Aplicações da teoria de átomos em moléculas e da teoria do funcional da densidade em sistemas moleculares orgânicos**. 2007, 230f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.
- GEORG, H. de C. **Efeitos do meio em propriedades conformacionais e eletrônicas de moléculas**. 2006, 202f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006.
- GESTER, R. do M. **Propriedades eletrônicas e magnéticas de moléculas solvatadas**. 2012, 149f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2012.
- HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro, LTC, 2008.

LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. 7th ed. Pearson, 2014

_____. **Físico-Química**. Vol. 2, Rio de Janeiro, LTC, 2016.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. [editores]. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2007.

ORTOLAN, A. O. **Apostila de práticas de química computacional**. 2014, 88f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Curso de Licenciatura em Química, Coordenação de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2014.

PAIS, T. A. **Drug Profiling: O caso da heroína**. 2011, 92f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Química Forense, Universidade de Coimbra, 2011.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4^a ed. São Paulo, Cengage Learning, 2013.

PEREIRA, A. M. **Estudos ab-initio e DFT das nitrosaminas**. 2008, 118f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2008.

PRETO, L. Do ópio à metadona: a história dos opiáceos. In: I Congresso de Saúde de Bragança, 2005, Bragança.

Disponível em:

<<https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/2905/1/do%20C3%B3pio...%20C3%A0%20metadona.pdf>>

Acessado em: 17 de ago de 2017.

SIQUEIRA, M. R. S. **Espectrometrias Teóricas UV, DOS, Raman, IR e Dicroísmo Circular das moléculas Diamorfina e 6-monoacetilmorfina**. 2013, 67f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2013.

_____. **Modelagem molecular de opióides: Efeito de desacetilação na estrutura eletrônica e propriedades de transporte**. 2017, 127f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2017.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 9^a ed., São Paulo, Cengage Learning, 2014.

SOUZA, D. C. de L. **Excitações eletrônicas em diacetilmorfina**. 2016, 40f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Curso de Física, Faculdade de Física, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, PA, 2016.

TEIXEIRA, V. E. **Estudo teórico DFT do mecanismo de inserção de etileno por catalisadores do tipo ferro bis-imino piridina e níquel α -diimina**. 2014, 166f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2014.

VIEIRA, D. **Correlações de auto interação na teoria do funcional da densidade:** investigação em modelos de sistemas de muitos corpos. 2010, 175f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2010.