

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CÂMPUS DE BAURU

BRUNO HORI BARBOZA

**ESTUDO TEÓRICO DA REATIVIDADE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS:
SENSORES POLIMÉRICOS E FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE QUINOLINAS**

Bauru

2023

BRUNO HORI BARBOZA

**ESTUDO TEÓRICO DA REATIVIDADE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS:
SENSORES POLIMÉRICOS E FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE QUINOLINAS**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Modelagem e Simulação em Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Augusto Batagin Neto.

Bauru

2023

B239e Barboza, Bruno Hori.

ESTUDO TEÓRICO DA REATIVIDADE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS :
SENSORES POLIMÉRICOS E FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE QUINOLINAS /

Bruno Hori Barboza. -- Bauru, 2023

148 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Augusto Batagin-Neto

1. Cálculos de estrutura eletrônica. 2. Polímeros
conjugados. 3. Derivados quinolínicos. 4. Teoria do
funcional densidade. 5. Dinâmica molecular com campos
reativos. I. Título

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da
Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE BRUNO HORI BARBOZA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de abril do ano de 2023, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de BRUNO HORI BARBOZA, intitulada **ESTUDO TEÓRICO DA REATIVIDADE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS: SENSORES POLIMÉRICOS E FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE QUINOLINAS**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Coordenadoria de Curso de Engenharia de Produção / Instituto de Ciências e Engenharia - Unesp/ Campus de Itapeva, Prof. Dr. RICARDO PAUPITZ BARBOSA DOS SANTOS (Participação Virtual) do(a) IGCE / Unesp - Câmpus de Rio Claro, Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciência e Tecnologia - Unesp/Campus de Presidente Prudente. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Documento assinado digitalmente
 **AUGUSTO BATAGIN NETO**
Data: 27/04/2023 11:39:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO

Agradecimentos

Agradeço à minha família, principalmente à minha mãe Denise, pelo apoio e o suporte sempre. Em especial, aos meus avós Teroo e Lourdes (*in memoriam*) e meu tio avô Mitsuo (*in memoriam*). Aos meus parentes em Bauru, pelo apoio no período inicial da graduação. Também agradeço, em especial, ao professor Jair Fumes, pelas aulas, discussões e o incentivo a prestar o curso de Física.

Agradeço ao orientador, Prof. Dr. Augusto Batagin-Neto, pelo incentivo, atenção e paciência que, desde os trabalhos realizados na graduação, vêm contribuindo para minha formação, auxiliando e compartilhando os conhecimentos e técnicas que me permitiram realizar este trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho e o aluno doutorando Vitor Fernandes Moreno, pela colaboração experimental neste trabalho.

A Seção Técnica de Pós-Graduação do programa, em especial, a Letícia L. Veronez por esclarecer todas as questões relacionadas ao POSMAT.

Aos professores da graduação, em especial, ao Prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira, por me orientar no primeiro projeto de pesquisa e, ao Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda, pelo incentivo em seguir na área de simulação de materiais.

Aos amigos e colegas da graduação, bem como aos colegas integrantes do grupo de pesquisa, agradeço pelas colaborações, oportunidades, auxílios e pelas boas experiências.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro (Proc. 130215/2021-0) neste projeto e à CAPES.

Esta pesquisa também tornou-se possível graças aos recursos computacionais disponibilizados pelo Núcleo de Computação Científica (NCC/GridUNESP) da Universidade Estadual Paulista (UNESP).

"[...] o próprio conceito de verdade sofre transformações. Não existe, em ciência, verdade absoluta. Existe, sim, uma verdade para um dado momento do conhecimento. Assim, a ciência deve ser mostrada de modo a dar espaço ao questionamento de si própria."

(Henrique Lins de Barros em "Convite à Física" de Yoav Ben-Dov)

"6. Sabedoria do Mundo

Não fiques em terreno plano.

Não subas muito alto.

O mais belo olhar sobre o mundo

Está a meia encosta."

(Friedrich Nietzsche, em "A Gaia Ciência")

"For eternally and always there is only now, one and the same now; the present is the only thing that has no end."

(Erwin Schrödinger em "My View of the World")

BARBOZA, Bruno Hori. **Estudo teórico da reatividade de compostos orgânicos: sensores poliméricos e fotopolimerização de quinolinas**. pp. 148, 2023. Monografia (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru - SP. 2023.

Resumo

Recentemente nota-se um número crescente de trabalhos dedicados ao *design* e processamento de materiais para variadas aplicações tecnológicas. Neste cenário, compostos orgânicos configuram-se como relevantes materiais, os quais são amplamente utilizados em diversificadas áreas. Neste trabalho são conduzidos estudos teóricos de reatividade relativos a dois temas de interesse associados a estes materiais: i) mecanismo de resposta de polímeros em sensores químicos, e ii) processo de fotopolimerização de derivados de quinolinas para a formação de resinas. Os polímeros têm se mostrado materiais promissores na confecção de sensores químicos, no entanto, dada a complexidade dos mecanismos envolvidos, detalhes acerca da interação destes compostos com espécies químicas externas são de difícil descrição. Neste contexto, a fim de melhor compreender as propriedades sensoriais destes materiais e propor possíveis derivados otimizados, cálculos de estrutura eletrônica (CEE) e simulações via dinâmica molecular (DM) foram conduzidos em conjunto para a identificação de sítios ativos e avaliação de processos de adsorção. No que tange o segundo tema, foram avaliados os mecanismos de fotopolimerização de quinolinas sintéticas, recentemente reportados como possíveis materiais fotoiniciadores biocompatíveis. A fim de melhor compreender os processos envolvidos e identificar características desejáveis para aplicação destes compostos como fotoiniciadores de resinas, foram avaliadas as suas propriedades estruturais, optoeletrônicas e de reatividade. Os resultados obtidos no primeiro tema evidenciam a eficácia dos descritores de reatividade em prever as interações polímero/analitos, sugerindo que sistemas mais promissores devem apresentar cargas líquidas apropriadas em regiões com alto índice de reatividade. Relativo ao segundo tema, os resultados obtidos indicam a plausibilidade do uso de índices de reatividade local na previsão da posição de sítios de maior reatividade dos fotoiniciadores e materiais fotopolimerizáveis durante o processo de formação das resinas. Em especial, os resultados sugerem derivados quinolínicos contendo grupos de nitro como fotoiniciadores eficazes enquanto que aminoquinolinas metacriladas tendem a atuar como eficientes agentes fotopolimerizáveis.

Palavras-Chave: cálculos de estrutura eletrônica, polímeros conjugados, derivados quinolínicos, teoria do funcional densidade, dinâmica molecular com campos reativos.

Abstract

In recent years there is an increasing number of studies dedicated to the design and processing of materials for a wide range of technological applications. In this scenario, organic compounds are relevant materials, which are widely explored in different research areas. In this research, theoretical reactivity studies are performed on two subjects of interest associated with such materials: i) response mechanism of organic polymers as chemical sensors, and ii) photopolymerization process of quinoline derivatives for acrylic resin formations. Organic polymers are promising materials for chemical sensors, however, given the complexity of the mechanisms involved, the details regarding the interaction of these compounds with external chemical species are difficult to describe. In this context, to better understand the sensory properties of these materials and propose optimized derivatives, electronic structure calculations and molecular dynamics simulations were conducted to identify reactive sites and evaluate adsorption processes. Regarding the second subject, it was evaluated the photopolymerisation mechanisms of synthetic quinolines, recently reported as possible biocompatible photoinitiator materials. To better understand the processes and identify desirable properties of quinoline derivatives as photoinitiators, this study evaluates the structural, optoelectronic and reactivity properties of functionalized compounds via electronic structure calculations. For the first topic, the results show the effectiveness of evaluating reactivity descriptors for the prediction of polymer/analyte interactions, so that promising systems should present appropriate net charges on regions with high reactivity indexes. Regarding the second topic, the results indicate the plausibility of using local reactivity descriptors to predict regions of greater reactivity of photoinitiators and light curing agents of synthetic resins. In particular, it is noticed that nitroquinolines can act as effective photoinitiators while methacrylated aminoquinolines can act as photopolymerizers.

Keywords: electronic structure calculations, conjugated polymers, quinolines derivatives, density functional theory, molecular dynamics.

Lista de siglas

AM1:	método semiempírico (do inglês <i>Austin Model 1</i>)
BAPO:	óxido bisalquilfosfínico
B3LYP:	funcional de troca híbrido de 3 parâmetros de Becke e de correlação de Lee-Yang-Parr
CEE:	cálculos de estrutura eletrônica
CCF:	composto comercial fotopolimerizável
CF:	composto fotopolimerizável
CHELP:	método de partição de cargas (do inglês, <i>charges from electrostatic Potential</i>)
DFT:	teoria do funcional da densidade (do inglês, <i>density functional theory</i>)
DM:	dinâmica molecular
DM-ReaxFF:	dinâmica molecular com campos de força reativos
DOS:	densidade de estados (do inglês, <i>density of states</i>)
EA:	afinidade eletrônica (do inglês, <i>electron affinity</i>)
EE:	estado excitado
EES:	estado excitado singleto
EET:	estado excitado tripleto
EF:	estado fundamental
ES:	equação de Schrödinger
FC:	fotoiniciadores comerciais
FET:	transistor de efeito de campo (do inglês, <i>field effect transistor</i>)
FMO:	orbitais moleculares de fronteira (do inglês, <i>frontier molecular orbitals</i>)
HF:	Hartree-Fock
HOMO:	orbital molecular ocupado de maior energia (do inglês, <i>highest occupied molecular orbital</i>)
IFCA:	índices de Fukui condensados aos átomos
Ivocerin:	benzoil germânio
KS:	Kohn-Sham (abordagem empregada nos cálculos DFT)

LAMMPS:	pacote computacional para simulações de DM (do inglês, <i>large-scale atomic/molecular massively parallel simulator</i>)
LUMO:	orbital molecular desocupado de menor energia (do inglês, <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MKS:	método de partição de cargas (do inglês, <i>Mulliken Population Analysis</i>)
MOPAC:	programa semi-empírico de química quântica (do inglês, <i>Molecular Orbital Package</i>)
MNDO:	método semiempírico (do inglês, <i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>)
NPA:	método de partição de cargas (do inglês, <i>Natural Population Analysis</i>)
NPT:	ensemble isobárico-isotérmico
NVT:	ensemble canônico
PANI:	polianilina
PEM:	potencial eletrostático molecular
PF:	polifurano
PM3:	método semiempírico paramétrico 3 (do inglês, <i>parametric method 3</i>)
PM6:	método semiempírico paramétrico 6 (do inglês, <i>parametric method 6</i>)
PM7:	método semiempírico paramétrico 7 (do inglês, <i>parametric method 7</i>)
PPV:	poli <i>p</i> -fenileno vinileno
PPy:	polipirrol
PT:	politiofeno
ReaxFF:	campo de força reativo do tipo Reax (do inglês, <i>reactive force field</i>)
ROS:	espécies reativas do oxigênio (do inglês, <i>reactive oxygen species</i>)
SS-HH:	interações <i>soft-soft</i> e <i>hard-hard</i>
TDOS:	densidade de estados total (do inglês, <i>total density of states</i>)
TD-DFT:	teoria do funcional da densidade dependente do tempo (do inglês, <i>time dependent density functional theory</i>)
TPO:	óxido difenilfosfino
VMD:	software de visualização de estruturas empregadas nas simulações via DM (do inglês, <i>Visual Molecular Dynamics</i>)

Sumário

MOTIVAÇÃO GERAL DO ESTUDO	13
CAPÍTULO 1. ANÁLISE DE SELETIVIDADE DE POLÍMEROS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES QUÍMICOS	16
1.1. INTRODUÇÃO	16
1.1.1. Sensores químicos	16
1.1.2. Polímeros orgânicos conjugados e sensores químicos	18
1.1.3. Estudos teóricos	21
1.2. OBJETIVOS	23
1.2.1. Objetivos Gerais	23
1.2.2. Objetivos específicos	23
1.3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
1.3.1. Materiais	24
1.3.2. Metodologia	25
1.3.2.1. Modelagem e simulação computacional no estudo de materiais	25
1.3.2.1.1. Cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais	25
1.3.2.1.2. Minimização de energia	29
1.3.2.1.3. Métodos de partição de cargas moleculares	30
1.3.2.2. Confeção e otimização das estruturas	31
1.3.2.3. Estudos de reatividade	33
1.3.2.4. Estudos de adsorção via dinâmica molecular com campos reativos	35
1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
1.4.1. Estudo de reatividade e adsorção via DM-ReaxFF	38
1.4.1.1. Polifurano	39
1.4.1.2. Polianilina	43
1.4.1.3. Politiofeno	46

1.4.1.4. Polipirrol	50
1.4.1.6. Poli(p-fenileno vinileno)	53
1.4.2. Considerações gerais	56
1.5. CONCLUSÕES	58
CAPÍTULO 2. ESTUDO DE REATIVIDADE DE DERIVADOS QUINOLÍNICOS NO PROCESSO DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE RESINAS ACRÍLICAS	59
2.1. INTRODUÇÃO	59
2.1.1. Biomateriais	59
2.1.2. Resinas acrílicas	59
2.1.3. Processo de fotopolimerização	60
2.1.4. Quinolina e seus derivados	63
2.2. OBJETIVOS	64
2.2.1. Objetivos Gerais	64
2.2.2. Objetivos específicos	64
2.3. MATERIAIS E MÉTODOS	65
2.3.1. Materiais	65
2.3.2. Metodologia	67
2.3.2.1. Confeção e otimização	67
2.3.2.2. Estudo de benchmark	68
2.3.2.3. Análise da distribuição de níveis de energia	69
2.3.2.4. Análise do espectro de absorção	70
2.3.2.5. Análise das mudanças conformacionais	70
2.3.2.6. Estudos de reatividade	71
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
2.4.1. Estudo de benchmark	73
2.4.2. Propriedades optoeletrônicas dos compostos	74
2.4.3. Estudo das mudanças conformacionais dos compostos fotoiniciadores	79

2.4.3.1. Alterações estruturais promovidas pelos grupos substituintes em relação a quinolina H-H	79
2.4.3.2. Alterações estruturais promovidas pela fotoexcitação dos derivados quinolínicos	82
2.4.4. Estudo de reatividade via IFCA	85
2.4.4.1. Compostos comerciais: reatividade local considerando estruturas otimizadas no EF	85
2.4.4.2. Compostos comerciais: reatividade local considerando estruturas otimizadas no EF, EES e EET	87
2.4.4.3. Estudo de reatividade dos derivados de quinolina	92
2.5. CONCLUSÕES	107
CONCLUSÕES GERAIS	108
LISTA DE PUBLICAÇÕES	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
APÊNDICE A: DADOS COMPLEMENTARES REFERENTES AO CAPÍTULO 1	124
A1. Dinâmica molecular com campos reativos	124
A2. Estabilidade térmica dos sistemas	124
A3. Descritores de reatividade aplicados aos analitos	126
A4. Degradação dos polímeros na presença dos analitos	126
APÊNDICE B: DADOS COMPLEMENTARES REFERENTES AO CAPÍTULO 2	129
B1. Alterações estruturais promovidas pelos grupos substituintes	129
B2. Alterações estruturais promovidas pelos estados singleto e tripleto nos compostos quinolínicos e FC	134

MOTIVAÇÃO GERAL DO ESTUDO

A ciência e tecnologia de materiais é uma área de pesquisa vasta e multidisciplinar, com contribuições de diversas áreas do conhecimento englobando desde a pesquisa em nível básico até o desenvolvimento de técnicas industriais de larga escala. Diferentes técnicas e abordagens são empregadas no estudo de materiais, seguindo etapas que envolvem desde o *design*, síntese, caracterização e simulação computacional, ao processamento e desenvolvimento de novos componentes e materiais (BUTLER et al., 2018; CALLISTER, 2011; MEYERS et al., 2011).

As linhas de pesquisas desta área abrangem distintas classes de materiais, como metais, cerâmicas, vidros, polímeros, compósitos, fibras e, dentre eles, materiais com propriedades elétricas, ópticas e eletrônicas diferenciadas, além de nanoestruturas e biomateriais. Tais classes podem ser também subdivididas em compostos orgânicos, inorgânicos e seus compósitos, como por exemplo, ligas organo-metálicas (CALLISTER, 2011).

Em especial, a crescente demanda por materiais de baixo custo, maior eficiência e menor impacto ambiental incentivou nas últimas décadas a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais orgânicos. Atualmente os materiais orgânicos são considerados compostos de grande interesse para diversas aplicações tecnológicas, principalmente devido ao seu baixo custo relativo, boa estabilidade, baixo impacto ambiental, alta solubilidade em solventes orgânicos e propriedades optoeletrônicas únicas (DE LEEUW; CANTATORE, 2008; FRIEDERICH et al., 2019; SCHLEDER et al., 2019). Além disso, tais materiais apresentam uma física extremamente rica que tem incentivado a sua pesquisa mesmo em ciência básica.

Contudo, ao mesmo tempo em que a grande flexibilidade química destes materiais permite a obtenção de derivados com diferentes propriedades, a ampla gama de compostos passíveis de síntese acaba por dificultar a busca experimental sistematizada de compostos com propriedades otimizadas, uma vez que frequentemente tais estudos são guiados por tentativa e erro. Tal dificuldade é ainda maior em se tratando de dispositivos, uma vez que suas performances, em geral, só podem ser mensuradas após a sua confecção, o que frequentemente envolve

muitas etapas, com um número considerável de interfaces entre distintos materiais, impondo restrições à análise dos compostos isolados.

Neste contexto, estudos teóricos são de grande valia, permitindo direcionar estudos experimentais e propor estruturas/funcionalizações capazes de melhorar a eficiência e performance de dispositivos a serem confeccionados.

Em especial, no presente trabalho propõe-se o uso combinado de ferramentas computacionais para a análise de dados de reatividade relativos a dois sistemas orgânicos de interesse:

- Estudo da seletividade de polímeros para aplicação em sensores químicos;
- Estudo de reatividade de derivados quinolínicos no processo de fotopolimerização de resinas acrílicas;

Com relação ao primeiro tópico, apesar da potencialidade de uso de distintos materiais na confecção das camadas ativas de sensores (BAI; SHI, 2007; YOON, 2013; ZAIKOV, 2009; ZENG et al., 2007), os polímeros conjugados definem-se como compostos de interesse, principalmente devido ao seu baixo custo relativo e versatilidade química. Contudo, apesar das características promissoras destes compostos, detalhes acerca de seus mecanismos de interação com espécies externas são, em geral, bastante complexos e de difícil descrição. Neste contexto, buscou-se aqui realizar um estudo computacional sistemático a fim de melhor compreender os mecanismos de resposta de polímeros em sensores e avaliar a eficiência do uso de descritores eletrônicos na identificação de sistemas promissores. Para tanto foram avaliados e confrontados dados de reatividade advindos de cálculos de estrutura eletrônica (CEE) e simulações via dinâmica molecular com campos reativos (DM-ReaxFF).

O segundo tópico de estudo é motivado pela busca por compostos fotopolimerizáveis (CF) de alta eficiência e biocompatíveis para a preparação de resinas a serem empregadas em aplicações biomédicas e odontológicas. Neste contexto, diversos fotoiniciadores vêm sendo utilizados a fim de se obter resinas, dentre eles a canforoquinona (CQ), benzoil germânio (Ivocerin), óxido bisalquilfosfínico (BAPO) e os óxidos fosfínicos (TPO). Entretanto, estudos indicam

que o uso destes materiais pode gerar subprodutos de alta toxicidade, o que acaba dificultando o seu uso em aplicações biomédicas (WILLIAMS et al., 2005; ZENG et al., 2021), evidenciando a demanda para o desenvolvimento de fotoiniciadores otimizados (KILLI; PAUL; GUNDLOORI, 2015; LI et al., 2021).

Em especial, visando contornar tal problema, recentemente foi reportada a potencialidade do uso de quinolinas como fotoiniciadores para formação de resinas (ALARCON et al., 2019). Contudo, apesar da potencialidade destes materiais, o mecanismo básico que leva à formação destas resinas é bastante complexo, o que dificulta a busca por materiais desta classe que sejam otimizados para esse processo. Neste contexto, no presente estudo, aspectos estruturais, eletrônicos, ópticos e de reatividade de diferentes derivados quinolínicos foram teoricamente avaliados e comparados, visando melhor compreender o processo de fotopolimerização nestes sistemas e identificar características relevantes para a proposição de compostos com propriedades otimizadas.

A presente monografia se encontra dividida em 2 capítulos principais vinculados a estes tópicos de pesquisa, o qual, por sua vez, apresentam a seguinte estrutura básica: i) introdução contendo uma breve contextualização e levantamento da literatura acerca do tema; ii) objetivos gerais e específicos; iii) descrição dos materiais estudados e aspectos principais vinculados às metodologias de estudo empregadas; iv) resultados e discussão; e v) principais conclusões relativas ao tema. Por fim apresenta-se uma conclusão geral do estudo, a lista de publicações desenvolvidas pelo autor ao longo do período do mestrado, seguida das referências bibliográficas e apêndices.

CAPÍTULO 1. ANÁLISE DE SELETIVIDADE DE POLÍMEROS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES QUÍMICOS

1.1. INTRODUÇÃO

1.1.1. Sensores químicos

De forma geral, sensores químicos podem ser definidos como dispositivos que permitem identificar e quantificar a presença de espécies químicas de forma seletiva, possibilitando converter uma interação química (entre componentes de sua camada ativa e um dado analito) em um sinal mensurável, tipicamente elétrico, de forma independente.

Em geral, esses dispositivos são projetados de forma otimizada visando detectar uma determinada substância, neste sentido, são constituídos por uma camada quimicamente seletiva que interage com o composto de interesse, permitindo identificar a concentração do analito em condições de ambiente específicas (BATZILL, 2006; CHEN; LU, 2005; LIU et al., 2012). A resposta elétrica é comumente aferida por um mecanismo de reconhecimento que amplifica o sinal de maneira proporcional à concentração da espécie química, seja em fase líquida ou gasosa (JANATA, 2009; YOON, 2013).

Dois tipos de interações típicas são esperadas: i) interação superficial, na qual os analitos são adsorvidos na superfície da camada ativa, e ii) interação de *bulk*, na qual as espécies atravessam a superfície do sensor e são incorporadas no interior da camada ativa. Sendo que o tipo de interação depende das dimensões das espécies químicas e da configuração estrutural da camada ativa (JANATA, 2009).

Comercialmente, são utilizados dispositivos estáveis e de alta performance para a detecção de espécies químicas gasosas em diversos ambientes. Neste sentido, indicadores de desempenho são utilizados para avaliar a qualidade dos detectores baseados na resposta elétrica e na capacidade de operação em diferentes condições.

Os principais critérios usados para avaliar a performance dos sensores levam em consideração fatores como: i) a sensibilidade, relacionada à concentração

mínima do composto químico necessária para detecção; ii) a seletividade, capacidade do dispositivo em detectar certo analito em um ambiente com misturas de compostos químicos; iii) o tempo de resposta necessário para se obter uma resposta elétrica mensurável a partir da interação com o analito; iv) a capacidade de adsorção, em termos de quantidade de analitos; v) reversibilidade, ou seja, a capacidade de detecção do dispositivo após uma primeira exposição ao analito; vi) o consumo de energia e vii) o custo de fabricação (JANATA, 2009; LIU et al., 2012).

De fato, o monitoramento de compostos gasosos define um área de grande relevância tecnológica, tanto no setor industrial (dada a potencial interferência de diferentes analitos nos processos produtivos) como ambiental (dado a potencial toxicidade e riscos à saúde e ao ambiente), sendo também importante para o controle em ambientes com risco a exposição, como indústrias de petróleo, regiões em escavações subterrâneas, laboratórios, centros de pesquisa e indústrias químicas.

Diante disso, a detecção e monitoramento de gases, como a amônia (NH_3) e o gás cloro (Cl_2) é de grande interesse, principalmente devido à grande aplicabilidade destes compostos em diversos setores da sociedade, aliada a alta toxicidade destes compostos.

Atualmente, a amônia é o segundo produto químico mais produzido no mundo, sendo utilizado em larga escala em diversos setores, em especial, no setor agrícola, onde estima-se que mais de 80% da produção mundial seja destinada ao uso de fertilizantes nitrogenados. Dentre as demais aplicações, estão incluídas as indústrias alimentícias, onde é amplamente utilizado como agente antimicrobiano, também está presente em processos de produção de fibras, resinas, plásticos, explosivos, sendo também utilizado como solvente ionizante (GEOLOGICAL SURVEY, 2023; TAN et al., 2017). Estudos indicam que o NH_3 possui uma grande potencialidade de uso como combustível, uma vez que sua combustão não libera gás carbônico e sua produção gera poucos resíduos, podendo ser considerado uma possível fonte de energia limpa e renovável. Contudo, dada sua toxicidade, o monitoramento deste composto gasoso se faz necessário para se evitar graves danos à saúde e ao ambiente (CHATTERJEE; PARSAPUR; HUANG, 2021; TAN et al., 2017).

O elemento cloro (Cl) é extremamente reativo e, devido sua grande instabilidade, é encontrado na natureza em forma de sais, como por exemplo o cloreto de sódio. Em geral, a produção do gás Cl_2 é realizada através da extração de cloro a partir dos sais por meio de eletrólise. A maior parte da produção deste gás é destinada ao uso em processos químicos diversos, em especial, na indústria farmacêutica, sendo utilizado como agente para introdução de cloro em compostos orgânicos e inorgânicos. Também é utilizado no processo de formação de polímeros como PVC, cloreto de polivinil e cloreto de polivinilideno, borracha sintética, entre outros. Entretanto o Cl_2 possui alta toxicidade em grandes concentrações, o que pode levar a acidentes ambientais e intoxicações graves, caso não seja devidamente monitorado (FAUVARQUE, 1996; KIM et al., 2023; TUNDO, 2012).

Em geral, a detecção de compostos químicos nocivos como o NH_3 e Cl_2 entre outros, é realizada através de uma variedade de dispositivos e processos de detecção, no entanto, ainda existe uma demanda para o desenvolvimento de detectores de baixo custo, baixo consumo de energia e alta eficiência (KOO et al., 2011; LI; ASKIM; SUSLICK, 2019). Neste contexto, os materiais orgânicos se apresentam como uma alternativa de interesse na área, em especial, os polímeros orgânicos conjugados.

1.1.2. Polímeros orgânicos conjugados e sensores químicos

A eletrônica orgânica é uma área que tem se destacado nos últimos anos, principalmente devido à demanda tecnológica por materiais baratos e de maior eficiência, com menor impacto ambiental no que tange à produção, utilização e descarte. Neste sentido, os avanços da pesquisa de materiais orgânicos permitiram o desenvolvimento de processos eficientes de formação e caracterização de polímeros conjugados que, aliados à flexibilidade e alta versatilidade de síntese destes compostos, possibilitam a confecção de uma ampla gama de derivados para diversos tipos de aplicações.

Os polímeros conjugados constituem uma classe de materiais sintéticos e naturais que aliam as propriedades optoeletrônicas dos semicondutores com as vantagens de síntese e processamento dos compostos poliméricos (LU; LI; LEI, 2021; SCHWARTZ, 2003). São materiais baseados em carbono, constituídos de

ligações simples e duplas alternadas, permitindo a formação de um sistema π -conjugado, com orbitais p sobrepostos, ao longo da cadeia principal. Apresentam propriedades opto-eletrônicas típicas de materiais semicondutores com razoável mobilidade de elétrons (LI et al., 2020; ZHANG et al., 2019), o que permite que tais materiais sejam empregados na área da eletrônica em células solares orgânicas, circuitos eletrônicos impressos, diodos emissores de luz, revestimentos condutores e blindagem eletromagnética, super capacitores, transistores, e, em especial, como sensores químicos.

A aplicação de polímeros conjugados na área de sensores químicos têm sido explorada em diversos trabalhos, principalmente devido às propriedades opto-eletrônicas, físicas e químicas destes materiais. Outro ponto relevante é a biocompatibilidade destes compostos, o que possibilita uma série de aplicações como sensores nas áreas de bioquímica e biomedicina. Em especial, se destacam na literatura os polímeros de cadeia linear, como polianilina (PANI), polipirrol (PPy), politiofeno (PT), poli(p -fenileno vinileno) (PPV) e polifurano (PF).

A PANI é constituída pela polimerização dos monômeros de anilina, um material que tem se destacado por suas diversas aplicações como sensor. Por exemplo, foi reportado uso de derivados de anilina para a detecção de amônia em alimentos e em ambientes industriais (DOMÍNGUEZ-ARAGÓN; OLMEDO-MARTÍNEZ; ZARAGOZA-CONTRERAS, 2018); também foi reportado uso de derivado de anilina como sensor de íons CN^- em solução e em diferentes níveis de pH (REDDY et al., 2019). Alguns trabalhos recentes indicam que os derivados de PANI apresentam um série de propriedades sensoriais de interesse, como reportado em (SINGH; SHUKLA, 2020), como sensor de gás, detector de poluentes em meios aquosos e sensores meteorológicos (para medidas como umidade do ar, temperatura e pressão atmosférica locais). Em especial, principalmente devido à sua biocompatibilidade, trabalhos recentes têm reportado seu uso em sensores quimiorresistivos, eletroquímicos e baseados em transistores com uma performance satisfatória, apresentando grande potencialidade como biossensores (YANG et al., 2023).

O PPy é um dos polímeros mais utilizados como sensor, principalmente devido à sua boa estabilidade química e alta condutividade eletrônica, se comparado

aos demais polímeros condutores (BIBI et al., 2015; COLEONE; LASCANE; BATAGIN-NETO, 2019; SAJID et al., 2019). Diversos trabalhos também têm explorado o uso dos sensores baseados em derivados e nanocompósitos de PPy, onde são apresentadas uma série de aplicações como sensores eletroquímicos e dispositivos bioanalíticos (JAIN; JADON; PAWAIYA, 2017), para detecção de componentes biológicos em técnicas de bioreconhecimento. Contudo, para aplicações biológicas existem algumas limitações químicas que ainda precisam ser investigadas, uma vez que a degradação dos sensores de PPy compromete sua durabilidade a longo prazo (THADATHIL et al., 2022).

Derivados de PT, por sua vez, possuem propriedades optoeletrônicas diferenciadas que possibilitam diversas aplicações na área, apresentando, por exemplo, alterações das propriedades ópticas quando submetidos a mudanças de pH em determinados ambientes (CHOI et al., 2019) e variações reversíveis de cor quando submetido a uma corrente elétrica ou ao sofrer processo de oxidação, o que viabiliza seu uso como sensor eletrocromico (WELSH; DRAPER, 2021). Os derivados de PT também possuem aplicações biomédicas e podem ser usados como biossensores para detecção de íons, metais, materiais surfactantes, proteínas, aminoácidos e material genético (SO; CARREON-ASOK, 2019; KALONI et al., 2017). Existem aplicações em transistores de filmes fino (TOSS et al., 2014) (TOSS et al., 2014) para sensores eletroquímicos e também para a detecção de amins (VELLAISAMY; XU, 2015). Contudo, um dos grandes desafios dos derivados de PT é a estabilidade estrutural, uma vez que estes compostos apresentam certa fragilidade mecânica, o que acaba limitando o uso em escala comercial (KIM et al., 2015; O'CONNOR et al., 2016).

Os materiais derivados de PPV possuem propriedades sensoriais promissoras, entretanto, somente nos últimos anos tem sido explorado seu potencial na área. Tais compostos apresentam um bom desempenho como sensor fotoelétrico (XIE et al., 2020), possuem sensibilidade na presença dos componentes TATP, TNT, DNT, PA, RDX, and tetril, podendo ser usado como sensor para o monitoramento de materiais explosivos (XIE et al., 2020; YUSUFU et al., 2017). Biopolímeros derivados de PPV podem ser aplicados em dispositivos para detecção de espécies reativas de oxigênio (também chamadas de ROS, *reactive oxygen species*), geralmente

encontrados ao redor de células cancerígenas em organismos vivos, o que sugere a potencialidade de uso destes materiais no diagnóstico de câncer (MA et al., 2021). Como sensores de gás, filmes finos de PPVs apresentam um razoável tempo resposta à presença de vapores de compostos orgânicos voláteis em diferentes concentrações (benzeno, tolueno, hexano, diclorometano, clorofórmio, butanol e etanol) (EVYAPAN; HANOOSH; HASSAN, 2017). Tais propriedades e aplicações evidenciam a potencialidade dos derivados de PPV na área de sensores químicos.

O PF, por sua vez, também é um material pouco explorado na área de sensores, entretanto, apresenta diversas propriedades de interesse que requerem estudos mais aprofundados. Diversos trabalhos investigam as características sensoriais de derivados de furano monomérico na forma pura ou em misturas, como por exemplo, sendo anexado a uma rede organometálica apresenta alta sensibilidade à fluorescência de nitrobenzeno (ZHAO et al., 2017), ou na forma de sensor colorimétrico baseado em ácido de Meldrum ativado por furano para detecção de aminas, em diferentes estados (na forma de gás, em solução e em suportes sólidos) (DIAZ et al., 2017), entre outros (CHEN et al., 2019; PICCINELLI et al., 2015). Alguns trabalhos teóricos indicam boas respostas químicas e optoeletrônicas de derivados PFs na presença de diversos compostos químicos gasosos, o que evidencia o seu potencial e motiva uma maior exploração destes sistemas na área de sensores (LASCANE et al., 2020; SAJID et al., 2020). Alguns trabalhos experimentais ainda evidenciam que o PF pode ser aplicado como sensor iônico do tipo FET (*field effect transistor*), baseado em material nanohíbrido de óxido de grafeno e PF para detecção de íons Hg^{2+} (PARK et al., 2014). O PF também pode ser aplicado na forma de nanocompósitos de $\text{PF/Fe}_3\text{O}_4$ para detecção de enzimas em ambientes aquosos, revelando seu potencial como biossensor (NAZARZADEH ZARE; LAKOURAJ; BAGHAYERI, 2015).

1.1.3. Estudos teóricos

De fato, uma série de estudos conduzidos por diversos grupos têm evidenciado a potencialidade de uso de ferramentas computacionais na descrição de aspectos relacionados aos mecanismos de interação, identificação de sistemas polímero/analito otimizados e proposição de novos sistemas poliméricos mais

seletivos e sensíveis à presença de diferentes analitos (BIBI et al., 2015; RAD et al., 2015; SAJID et al., 2019; SHOKUHI RAD et al., 2016; ULLAH et al., 2013; WASIM et al., 2018).

Em especial, nosso grupo de pesquisa têm sugerido que a plausibilidade do uso combinado de descritores de reatividade (índices de Fukui condensados aos átomos (IFCA) (YANG; MORTIER, 1986) e potencial eletrostático molecular (PEM)) e informações advindas de simulações de via dinâmica molecular (DM) na previsão da capacidade de detecção e interação de polímeros conjugados com analitos (BARBOZA; GOMES; BATAGIN-NETO, 2021; COLEONE; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2021; LASCANE et al., 2020). Contudo, há ainda um grande número de lacunas acerca da validade do uso destes descritores na identificação de sistemas promissores, o que define um importante tópico de pesquisa.

Visando melhor avaliar tal abordagem, no presente trabalho propõe-se uma análise conjunta de dados de reatividade (obtidos por CEE) com informações acerca do processo de adsorção de analitos (advindos de simulações de DM), para uma série de polímeros conjugados já avaliados por nosso grupo, no sentido de se propor descritores efetivos para a identificação de sistemas promissores. Em especial propõe-se o uso combinado de descritores baseados em IFCA e PEM na análise de sítios de adsorção destes sistemas.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivos Gerais

Avaliar detalhes de seletividade de diferentes materiais poliméricos através de simulações de dinâmica molecular com campos reativos (DM-ReaxFF) e análises comparativas com descritores obtidos via cálculos de estrutura eletrônica (CEE). Em especial, busca-se comparar os resultados de reatividade advindos dos CEE com as interações polímero/analito oriundas das simulações de DM-ReaxFF com intuito de avaliar a capacidade dos descritores de reatividade em prever quais regiões dos polímeros possuem maior tendência a interagir com os analitos.

1.2.2. Objetivos específicos

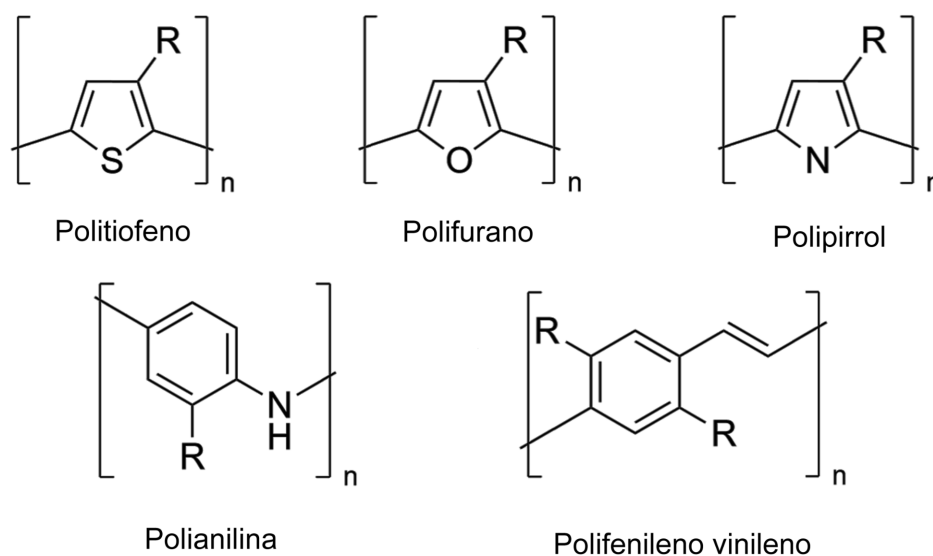
- Avaliar diferentes materiais poliméricos no sentido de validar dados de cálculos de estrutura eletrônica;
- Identificar mecanismos de interação de polímeros e diferentes analitos;
- Propor a análise conjunta de descritores eletrônicos para a identificação de sistemas otimizados para aplicações em sensores químicos.

1.3. MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1. Materiais

A Figura 1.1 ilustra a estrutura básica dos materiais poliméricos considerados neste estudo. A Tabela 1.1 ilustra as ramificações laterais avaliadas. Tais compostos poliméricos e grupos laterais (R) foram escolhidos de acordo com trabalhos realizados pelo discente e pelo grupo de pesquisa (BARBOZA; GOMES; BATAGIN-NETO, 2021; COLEONE; LASCANE; BATAGIN-NETO, 2019; LASCANE et al., 2020; MANDÚ; BATAGIN-NETO, 2018; OLIVEIRA; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2022). R=H foi escolhido a fins de comparação. Em especial, os derivados considerados apresentam alta reatividade sobre as ramificações, característica esta considerada desejável em sistemas de alta sensibilidade, dada a maior plausibilidade de interação com agentes químicos externos.

Figura 1.1. Estrutura básica dos compostos avaliados para aplicação em sensores químicos.



Fonte: Autoria própria

As espécies químicas NH_3 e Cl_2 foram selecionadas como analitos para este estudo com base no tempo de simulação, toxicidade e a complexidade de interação com compostos poliméricos. De fato, atualmente têm sido reportados na literatura estudos que envolvem a interação de camadas ativas de sensores poliméricos com estes analitos (GUPTA CHATTERJEE et al., 2015; RAD et al., 2015; SHOKUHI RAD et al., 2016), sendo um interessante sistema para análises comparativas.

Tabela 1.1. Grupos R laterais considerados neste estudo.

ID	R
1	-H
2	-CCH
3	-CN
4	-NO ₂

Fonte: Autoria própria

1.3.2. Metodologia

Nesta seção são apresentados aspectos gerais acerca das principais abordagens teóricas empregadas neste estudo. Em seguida, são apresentados detalhes acerca dos cálculos realizados.

1.3.2.1. Modelagem e simulação computacional no estudo de materiais

1.3.2.1.1. Cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais

CEE visam a descrição de propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares por meio de ferramentas matemáticas e computacionais. Em geral, os CEE envolvem o estudo de informações relativas à distribuição espacial e energética dos níveis eletrônicos de energia molecular e a avaliação de possíveis transições entre estes níveis. Tal abordagem teórica possibilita descrever propriedades físicas e químicas de diferentes materiais em nível atômico, auxiliando na compreensão de diversos fenômenos. Neste contexto, as abordagens empregadas nos CEE permitem tanto a caracterização de compostos existentes quanto o desenvolvimento de novos materiais com propriedades otimizadas para diferentes aplicações.

Os CEE são, via de regra, conduzidos por meio de computadores, dada a complexidade e número elevado de operações matemáticas envolvidas, característica esta que, por vezes, restringe o tamanho e complexidade dos sistemas a serem avaliados. Neste sentido, a escolha de uma metodologia apropriada é fundamental para uma descrição razoável das propriedades do sistema em detrimento do custo computacional envolvido, o que pode variar em função do

tipo de material analisado. Em geral, quando há um grande número de átomos (ou de alta complexidade) são utilizados métodos mais simplificados no intuito de reduzir o custo computacional da simulação.

Neste contexto, existem diversas metodologias empregadas em modelagem e simulação de materiais, podendo ser classificadas de acordo com o nível de teoria utilizado na descrição da interação entre as diferentes partes constituintes dos sistemas de interesse. Pode-se dividir os métodos em 3 classes principais de modelagem, baseadas em métodos: i) clássicos, ii) e quânticos (*ab initio* - de primeiros princípios - e semi-empíricos). Maiores detalhes acerca dos métodos se encontram em Cramer e Lewars (CRAMER, 2004; LEWARS, 2010).

As metodologias que fazem uso da mecânica clássica para descrever as interações e propriedades de sistemas moleculares, são denominados métodos clássicos. Dentre eles, se destaca a mecânica molecular (MM). Nesta abordagem, o comportamento das moléculas é descrito por meio de um sistema de massas acopladas a molas, em que as massas representam os átomos e as molas as ligações químicas, de forma que as interações entre as moléculas são descritas através de um campo de força, proporcional à energia potencial do sistema.

Em MM, os átomos são considerados como partículas de massa e carga constantes, com valores definidos pelas respectivas massas e cargas atômicas, apresentando um raio correspondente (van der Waals), onde os elétrons não são considerados explicitamente. As ligações químicas representadas pelas molas possuem uma constante de elasticidade proporcional à energia de ligação entre átomos da molécula. Os termos de ligação e ângulo são geralmente modelados como osciladores harmônicos e assim não permitem quebra ou formação de novas ligações.

Os campos de força clássicos que descrevem as interações interatômicas são definidos pelos termos da energia potencial, dados pela soma das contribuições dos átomos ligantes (associados ao estiramento da ligação, alteração do ângulos e torções dos diedrais) e os não ligantes (associados às interações eletrostáticas e de van der Waals). Os parâmetros do potencial podem ser baseados em valores experimentais ou cálculos de primeiro princípio, ajustados aos termos do campo de força. Neste contexto, a MM possibilita descrever sistemas químicos de grande

extensão com uma grande variedade de moléculas interagentes a um custo computacional reduzido, se comparado aos métodos quânticos, o que faz da MM uma das principais metodologias utilizadas para minimização de energia de sistemas.

Por outro lado, para estimar os parâmetros termodinâmicos, ou investigar as propriedades cinéticas e estruturais, como taxas e mecanismos de reação química, é necessário o uso da DM. Nesta metodologia, as interações entre moléculas são descritas por um campo de força que permite o sistema evoluir no tempo, através da mecânica Newtoniana, adicionando maiores graus de liberdade para o sistema e parâmetros de temperatura e pressão. Alguns campos de força utilizados na DM permitem a quebra e formação de novas ligações químicas, possibilitando uma descrição mais precisa das interações entre as moléculas com um custo computacional reduzido, como é o caso dos campos de força reativos.

Os métodos quânticos, por sua vez, são usados para descrever os sistemas a partir de soluções da equação de Schrödinger (ES), partindo de uma série de aproximações matemáticas. O Hartree-Fock (HF) é um dos métodos *ab initio* mais conhecidos na área de modelagem, nesta abordagem é realizada uma generalização da ES para sistemas maiores que o átomo de hidrogênio, de forma que a equação possa ser resolvida por aproximações matemáticas, transformando um problema de N elétrons interagentes em N problemas de 1 elétron interagindo em um campo médio (produzido pelos outros N-1 elétrons). Neste processo é utilizado um método de cálculo variacional buscando-se obter as aproximações para um auto-estado de menor energia e, assim, encontrar as funções de onda (baseados em um determinante de Slater de orbitais monoelétrônicos) que representem o sistema, o mais próximo possível, de seu estado fundamental (EF). A partir deste processo é possível calcular as propriedades de interesse do sistema.

Diversas abordagens *ab initio* se iniciam com o cálculo de HF para, posteriormente, corrigir a correlação eletrônica do sistema (fragilidade do método HF) a fim de aprimorar a precisão dos resultados. Tais metodologias são denominadas métodos pós-Hartree-Fock. Essas abordagens apresentam boa precisão na descrição de propriedade dos materiais, entretanto, exigem um alto custo computacional, principalmente devido a grande quantidade de cálculos

necessários para resolver os termos da equação relativos a dois elétrons. Para sistemas extensos, o uso destas abordagens se torna inviável.

Para contornar este problema, os métodos semiempíricos se apresentam como uma opção, uma vez que se baseiam no formalismo do método HF para descrever o sistema, entretanto, fazendo uso de simplificações matemáticas diversas. Nestes métodos, considera-se uma série de aproximações baseadas em parâmetros ajustáveis, na tentativa de reproduzir os resultados advindos de experimentos ou mesmo visando reduzir do número de termos associados às funções de base, com objetivo de reproduzir os resultados advindos dos cálculos *ab initio* (CHRISTENSEN et al., 2016).

A redução do número de cálculos a serem realizados nestas abordagens torna os métodos semiempíricos menos dispendiosos no ponto de vista computacional, reduzindo o tempo de simulação de maneira considerável. Estima-se que esta redução permite que os métodos semiempíricos sejam de 100 a 1000 vezes mais rápidos que as metodologias *ab initio*, além de aprimorar a correlação eletrônica, uma vez que os cálculos podem ser ajustados em termos de resultados experimentais.

Entretanto, o ajuste experimental ou a redução de cálculos pode limitar a precisão destas metodologias na descrição de certos sistemas, implicando em algumas restrições. Contudo, as aplicações para as quais os métodos *ab initio* são muito dispendiosos e os campos de forças clássicos convencionais não são adequados, os métodos semiempíricos se apresentam como uma opção razoável.

De fato, dentre as abordagens quânticas, destacam na área de modelagem de materiais os métodos Hartree-Fock e os baseados na Teoria Funcional Densidade (DFT), os quais podem ser implementados tanto via cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) quanto via aproximações paramétricas considerando resultados experimentais (semi-empírico).

Dentre os métodos semi empíricos baseados em HF, se destacam os métodos MNDO (do inglês, *Modified Neglect of Diatomic Overlap*) em especial as parametrizações associadas ao Método de Austin (AM1) e Método Paramétrico 3 (PM3). O método AM1 se baseia em uma generalização do MNDO, visando reduzir os termos da repulsão dos átomos em curtas distâncias de separação através

correções na descrição da atração e repulsão nos centros atômicos (através de funções Gaussianas) (DEWAR et al., 1985). O método PM3 utiliza o mesmo formalismo do AM1, entretanto, com correções nas funções de repulsão do núcleo e uma reparametrização estatística (considerando dados experimentais) (STEWART, 1989).

Por outro lado, dentro da DFT, ao invés de se empregar funções de onda para encontrar a energia total do sistema (as quais dependem de $3N$ variáveis espaciais e N variáveis de spin), busca-se descrevê-la como um funcional da função densidade eletrônica (a qual depende apenas de 3 variáveis espaciais). Dentro da abordagem proposta por Kohn-Sham (KS), as propriedades de um sistema de elétrons interagentes no EF, podem ser representadas por meio de funções de elétrons não interagentes (orbitais de KS), a qual resulta numa densidade eletrônica idêntica ao sistema interagente. Interações eletrônicas não clássicas (de correlação e troca) são descritas por meio de um funcional desconhecido denominado “funcional de correlação e troca”, o qual deve ser ajustado para cada sistema. Tal procedimento acaba por descrever de forma mais apropriada a correlação eletrônica dentro do sistema, tornando a abordagem DFT uma ferramenta poderosa para obter propriedades moleculares a um custo relativamente baixo. A DFT pode ser também estendida para a análise de propriedades além do EF, a fim de descrever transições ópticas e energias de excitação dos compostos. Para tanto emprega-se a DFT dependente do tempo (TD-DFT, do inglês, *time dependent density functional theory*) (RUNGE; GROSS, 1984).

1.3.2.1.2. Minimização de energia

A otimização de geometria é uma abordagem computacional utilizada para minimizar a energia de uma estrutura através de um processo de busca conformacional, visando encontrar um arranjo espacial onde os comprimentos de ligação e os ângulos entre os átomos se encontrem em uma disposição de menor energia relativa, de maneira que a conformação final representa uma configuração de mínima energia do sistema, considerando as diferentes conformações possíveis.

Este procedimento é utilizado na área de modelagem de materiais na tentativa de reproduzir de maneira mais precisa as propriedades de um sistema de

interesse, uma vez que as estruturas otimizadas tendem a se aproximar da configuração em que os materiais são encontrados na natureza.

Com o intuito de se obter uma minimização efetiva deve-se encontrar uma conformação que seja um ponto estacionário em uma superfície de energia potencial, neste sentido, se faz necessário a aplicação conjunta de diferentes metodologias para evitar que a estrutura final não esteja em um ponto de mínimo local de energia, o que, posteriormente, implicaria em uma representação equivocada das propriedades físicas e químicas do material. Uma maneira consistente de otimizar a geometria é utilizar a MM em conjunto com os métodos quânticos para realizar a busca conformacional e evitar as estruturas que estão localizadas em mínimos locais (FRIESECKE; THEIL, 2015).

1.3.2.1.3. Métodos de partição de cargas moleculares

A descrição das cargas atômicas é uma importante ferramenta na compreensão de algumas das propriedades de sistemas moleculares, entretanto, seus valores não podem ser diretamente determinados pelas soluções das equações de onda e, para moléculas com um grande número de átomos, a distribuição das cargas não é uniforme. Diante disso, se faz necessário distribuir a carga eletrônica total molecular entre cada átomo constituinte, desta maneira as cargas são particionadas para melhor representar a distribuição dos elétrons no espaço.

As cargas parciais descrevem parte da reatividade do material, possibilitando prever possíveis interações químicas e fornecendo informações relevantes sobre o comportamento destes sistemas. Uma variedade de abordagens são empregadas para se obter as cargas parciais, podendo variar de acordo com o tipo de sistema e aplicação de interesse. Em se tratando de abordagens computacionais, pode-se considerar 3 classes principais de métodos de partição: i) métodos baseados na partição da função de onda em termos das funções de base centradas nos átomos, onde as cargas são estimadas a partir da combinação linear dos orbitais atômicos, como é o caso do método de partição de Mulliken e NPA (*natural population analysis*); ii) métodos que dividem a densidade eletrônica em domínios atômicos no espaço, como Hirshfeld e Bader; e iii) métodos que descrevem as cargas parciais de

maneira a representar as superfícies de potencial eletrostático molecular, tais como CHELP (*charges from electrostatic potentials*) e MKS (*Merz-Kollman-Singh*) (MATCZAK, 2016; WANG; LI; TRUHLAR, 2014).

Dentre os métodos disponíveis, o mais utilizado é a análise populacional de Mulliken, principalmente devido à sua simplicidade e do baixo custo computacional. Entretanto, o uso desta metodologia é limitada, uma vez que os resultados apresentam variações consideráveis ao ser empregado com diferentes funções de base e, em alguns casos, se mostram incompatíveis com a realidade, violando alguns princípios físicos (THOMPSON, D. et al., 2002). Diante da limitação da análise de Mulliken, no presente estudo, foram selecionados métodos de cargas parciais ideais para os estudos de reatividade via índices de Fukui e PEM, a fim de evitar inconsistências nos resultados (vide seção 1.3.2.3).

1.3.2.2. Confeccção e otimização das estruturas

Os derivados poliméricos foram confeccionados com auxílio dos pacotes computacionais de modelagem 3D, GaussView 6 (DENNINGTON; KEITH; MILLAM, 2016) e Molden 5.0 (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000). O número de unidades de repetição foi definido considerando-se uma relação direta com as dimensões das caixas de simulação empregadas nos estudos via DM-ReaxFF (proporção 1:3), de modo que os sistemas apresentassem um comprimento linear de aproximadamente 50 Å. Desta maneira, cada polímero apresentou um comprimento específico, como ilustrado na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Dimensões e comprimentos de conjugação dos polímeros não modificados PT-H, PPy-H, PANI-H e PPV-H.

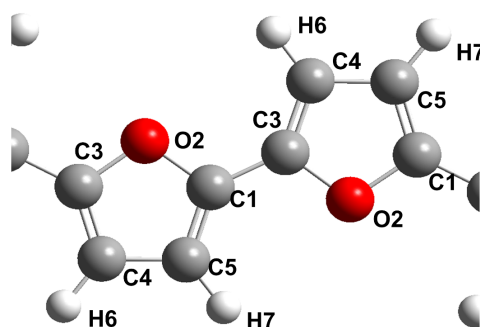
Polímero	Comprimento (Å)	Unidades monoméricas
PT-H	49,4	13
PF-H	48,1	14
PPy-H	49,0	14
PANI-H	49,7	10
PPV-H	47,6	8

Fonte: Autoria própria

As estruturas oligoméricas obtidas foram organizadas com base na numeração de cada estrutura monomérica (vide Figura 1.2 para o PF-H), com objetivo de comparar de forma efetiva os resultados advindos dos estudos de reatividade local (CEE) com as simulações via DM-ReaxFF.

Uma vez que as propriedades optoeletrônicas dos sistemas já foram analisadas previamente em outros trabalhos publicados pelo grupo de pesquisa, neste estudo não foram realizados cálculos de saturação das propriedades eletrônicas em função do comprimento dos oligômeros. De fato, o comprimento de conjugação destes polímeros não altera significativamente os índices de reatividade e as interações via DM-ReaxFF analisados neste trabalho.

Figura 1.2. Posição e ordem numérica dos átomos do polímero PF-H, referente a dois monômeros.



Fonte: Autoria própria

As estruturas confeccionadas foram pré-otimizadas numa abordagem HF com método semiempírico PM7 (*Parametric Method 7*) (STEWART, 2013) implementado no pacote computacional MOPAC2016 (STEWART, 1990). O PM7 faz parte do grupo de metodologias semiempíricas amplamente utilizadas em cálculos de propriedades de materiais, originada a partir de aprimoramento dos métodos AM1, PM3 e PM6. As estruturas obtidas foram então completamente otimizadas em vácuo, numa abordagem baseada em DFT, empregando-se o funcional de correlação e troca híbrido B3LYP - Becke, 3 parâmetros, Lee-Yang-Parr (baseado na correção da aproximação local do funcional de correlação e troca pelos termos de troca de HF (1º parâmetro), e Becke 88 (2º parâmetro), e de correlação de Lee, Yang e Parr (3º parâmetro)) (STEPHENS et al., 1994). Foram empregadas funções de base *double-zeta* gaussianas polarizadas do tipo 6-31G(d,p) (PETERSSON et al., 1988;

PRITCHARD et al., 2019). Tal abordagem tem apresentado uma boa relação custo/benefício na descrição de propriedades estruturais e eletrônicas de compostos orgânicos em geral (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017), o que motivou sua escolha no presente estudo. Os cálculos DFT/B3LYP/6-31G(d,p) foram realizados com auxílio do pacote computacional Gaussian 16 (FRISCH et al., 2016).

1.3.2.3. Estudos de reatividade

O estudo de reatividade foi realizado por meio dos índices de Fukui condensados aos átomos (IFCA) (PARR; YANG, 1994; YANG; MORTIER, 1986). Tais índices descrevem como a densidade eletrônica local do sistema é modificada quando o seu número total de elétrons é alterado, permitindo avaliar quais regiões do composto são mais propensas à entrada ou retirada de elétrons.

Tomando um sistema **M** de interesse (com N elétrons), os IFCA são avaliados considerando-se como a população eletrônica sobre cada átomo é alterada ao se inserir (o que leva à espécie **M⁻**) ou retirar (o que leva à **M⁺**) elétrons do sistema, sem se considerar relaxações estruturais adicionais. Neste caso os IFCA são expressos por:

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (1.1)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (1.2)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \quad (1.3)$$

$$f_k^{(2)} = f_k^+ - f_k^- \quad (1.4)$$

sendo que $q_k(N+1)$, $q_k(N)$ e $q_k(N-1)$ representam as populações eletrônicas sobre o k -ésimo átomo, nas espécies **M⁻**, **M** e **M⁺**, respectivamente. Os índices f^+ , f^- e f^0 são usados para a análise de reações que envolvem a interação de agentes externos nucleofílicos, eletrofílicos e radicais livres sobre **M**, respectivamente, permitindo identificar sítios preferenciais de interação. $f^{(2)}$ é definido como um descritor duplo (*dual descriptor*), o qual é positivo em regiões com maior tendência de aceitar elétrons, e negativo em regiões eletrodoadoras (AYERS et al., 2007). Esses índices

têm sido utilizados com sucesso na previsão de sítios reativos de moléculas e polímeros (ALVES et al., 2018; MAIA; VENTORIM; BATAGIN-NETO, 2019).

Todos os cálculos de reatividade foram realizados numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Para o cálculo de IFCA, as populações eletrônicas foram estimadas por meio da análise populacional de Hirshfeld (DE PROFT et al., 2002) visando-se evitar a obtenção de índices negativos de difícil interpretação (ROY; PAL; HIRAO, 1999).

Em adição aos IFCA, considerou-se também o potencial eletrostático molecular (PEM) como descritor de reatividade molecular, dado seu papel relevante no processo inicial de fisissorção dos analitos. De fato, interações entre compostos químicos podem ser divididas entre interações ditas duras (*hard-hard*) e macias (*soft-soft*). Tal denominação está associada à capacidade destas interações induzirem alterações significativas nos orbitais moleculares dos compostos envolvidos. Em geral, interações do tipo *soft-soft* levam a alterações significativas nos orbitais de fronteira dos sistemas, podendo, ser interpretadas e preditas por meio da análise dos IFCA. Por outro lado, interações do tipo *hard-hard* estão mais associadas a interações eletrostáticas, onde não há grande influência da sobreposição dos orbitais moleculares, podendo ser interpretadas em termos do PEM. De fato, resultados publicados por nosso grupo de pesquisa evidenciam a relevância de uma análise conjunta dos PEM e IFCA na identificação de sítios de adsorção de polímeros (BARBOZA; GOMES; BATAGIN-NETO, 2021; COLEONE; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2021; LASCANE et al., 2020).

Os cálculos de PEM foram realizados através de cálculos do tipo *single-point* (sem otimização de geometria), numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d), utilizando partição de cargas de CHELP (CHIRLIAN; FRANCL, 1987), implementado no pacote computacional Gaussian 16. Para facilitar as análises, ao invés de se obter as superfícies de PEM, definiu-se o descritor f_{charge} como o valor da carga sobre cada átomo.

1.3.2.4 Estudos de adsorção via dinâmica molecular com campos reativos

A fim de avaliar interações estéricas e possíveis reações químicas ocorrendo durante os processos de interação entre polímeros/analitos, simulações de DM com

o campo de força reativo ReaxFF (do inglês, *reactive force field*) (VAN DUIN, 2009; VAN DUIN et al., 2001) foram conduzidas para diferentes sistemas Polímero+Analito (Polímeros: PT, PF, PPy, PPV e PANI; Analitos: Cl_2 e NH_3). Tais simulações foram conduzidas com o auxílio do pacote computacional LAMMPS (do inglês, *large-scale atomic/molecular massively parallel simulator*) (PLIMPTON, 1995).

O ReaxFF é um campo de força que se baseia na ordem de ligação dos átomos, diferentemente de campos clássicos, as ligações não estão explicitamente definidas, o que possibilita a descrever, em certo grau, possíveis reações químicas ocorrendo no sistema. Desta maneira, tal abordagem é capaz de representar ligações químicas sem o uso dos cálculos de mecânica quântica, possibilitando a quebra e a formação de novas ligações durante a evolução do sistema, com um custo computacional reduzido em relação aos métodos quânticos.

Devido ao fato da aproximação ReaxFF depender de uma correta parametrização do sistema a ser estudado, um dos problemas iniciais é o ajuste adequado dos parâmetros relacionados aos átomos considerados nas simulações. Contudo, a grande maioria dos átomos considerados no presente estudo já se encontravam parametrizados (C, H, O, N, S, F), os cálculos de DM foram realizados com o campo de força ReaxFF reportado por (KIM; VAN DUIN; KUBICKI, 2013). Contudo, no intuito de evitar a degradação do analito Cl_2 , foram realizadas algumas modificações neste campo de força, considerando a inserção dos parâmetros de ligação entre Cl-Cl apresentados na referência (WOOD; VAN DUIN; STRACHAN, 2014). Este campo de força modificado também foi aplicado para derivados de PPy em um trabalho publicado pelo grupo de pesquisa (COLEONE; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2021).

Caixas de simulação de aproximadamente $150 \times 150 \times 150 \text{ \AA}^3$, contendo uma cadeia polimérica central, foram montadas e os analitos randomicamente distribuídos com o auxílio do software computacional Packmol (MARTÍNEZ et al., 2009). O número de analitos foi estimado a partir de condições normais de temperatura e pressão dentro do volume estabelecido (300K, 1 atm, $150 \times 150 \times 150 \text{ \AA}^3$), dado pela relação dos gases ideais, sendo considerados 83 analitos em cada caixa de simulação. Condições periódicas de contorno também foram aplicadas em

todas as direções. Para fins de ilustração, uma caixa de simulação típica utilizada é apresentada na Figura A1 no Apêndice A.

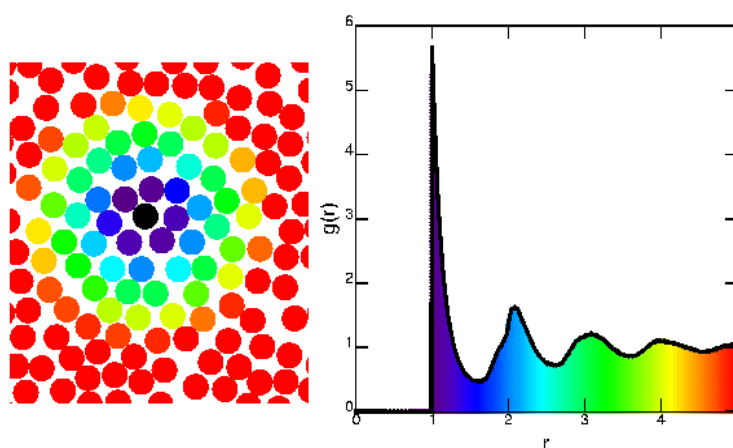
Para cada sistema foi permitida a evolução à temperatura ambiente em condições NVT por 0,4 ns, considerando intervalos de tempo de 0,1 fs (4000 passos). O número de passos foi definido de acordo com o tempo de simulação computacional e a estabilidade dos sistemas polímero/analito. Para todos os sistemas avaliados o equilíbrio térmico foi atingido durante a simulação. De fato, uma análise complementar foi realizada a fim de avaliar a estabilidade térmica considerando um número superior de passos (vide Seção A2, do Apêndice A). Como relatado em trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa considerando condições semelhantes, o equilíbrio termodinâmico é alcançado em aproximadamente 0,2 ns de simulação (COLEONE; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2021).

O ensemble NVT foi selecionado para esta etapa por melhor representar as condições termodinâmicas dos sistemas com um baixo custo computacional. Na tentativa de implementar o ensemble NPT, foram encontradas algumas dificuldades técnicas em definir a evolução temporal dos sistemas polímero/analito. A ideia principal desta abordagem via DM-ReaxFF consiste em avaliar quais as interações mais relevantes entre os sistemas polímero/analito isoladamente, sem o contato com outros gases tipicamente presentes na atmosfera. Neste sentido, as condições NVT foram mais adequadas para descrever a evolução das caixas de simulação avaliadas.

No intuito de quantificar e identificar sítios com interações mais efetivas foi realizada para cada uma das caixas a análise da função de distribuição radial de pares ($g(r)$) entre os átomos dos polímeros (cadeia principal e ramificações) e dos analitos. Tal função permite avaliar a frequência com que átomos do analito interagem com o derivado polimérico em função da distância entre pares de átomos, evidenciando sobre quais regiões do polímero as moléculas do gás tendem a permanecer durante a DM, permitindo assim, identificar quais os sítios de adsorção mais prováveis. A Figura 1.3 apresenta uma representação da função $g(r)$ avaliada para um sistema de partículas, onde é descrito como a densidade local varia em função da distância considerando uma partícula de referência.

As análises de $g(r)$ foram realizadas com o auxílio do software de interface gráfica *Visual Molecular Dynamics* (VMD) (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996). Os valores de $g(r)$, projetados sobre os átomos da estrutura básica dos polímeros foram comparados com dados advindos do estudo de IFCA.

Figura 1.3 Representação da função distribuição radial de pares, $g(r)$, para um sistema de partículas.



Fonte: <https://physics.emory.edu/faculty/weeks/idl/gofr.html>

1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1. Estudo de reatividade e adsorção via DM-ReaxFF

A fim de organizar os resultados e facilitar as análises, optou-se por se dividir a presente discussão com base nos grupos poliméricos avaliados. Para todos os sistemas, os dados de reatividade, advindos da análise dos IFCA, e associados a reações envolvendo espécies externas nucleofílicas (f^+), eletrofílicas (f^-) e radicais livres (f^0) são apresentados na forma de mapa de cores. As regiões em vermelho e azul representam, respectivamente, regiões de alta e baixa reatividade, enquanto as demais colorações representam reatividades intermediárias seguindo uma escala RGB (do inglês, *red-green-blue*) (vermelho > laranja > amarelo > verde > azul).

O descritor duplo $f^{(2)}$, por sua vez, é representado de acordo com as seguintes especificações: i) regiões em vermelho representam sítios negativos ($f^{(2)} < 0$) onde há tendência em perder elétrons ($f^+ - f^- < 0$); ii) regiões em azul representam sítios positivos ($f^{(2)} > 0$), ou seja, regiões com tendência a receber elétrons ($f^+ - f^- > 0$); e iii) regiões em branco onde $f^{(2)}$ é próximo a 0 ($f^+ \sim f^-$). Por sua vez, o índice de carga f_{charge} , é representado por uma coloração azul em regiões com cargas positivas e em vermelho em regiões com carga líquida negativa; regiões em branco indicam sítios eletricamente neutros.

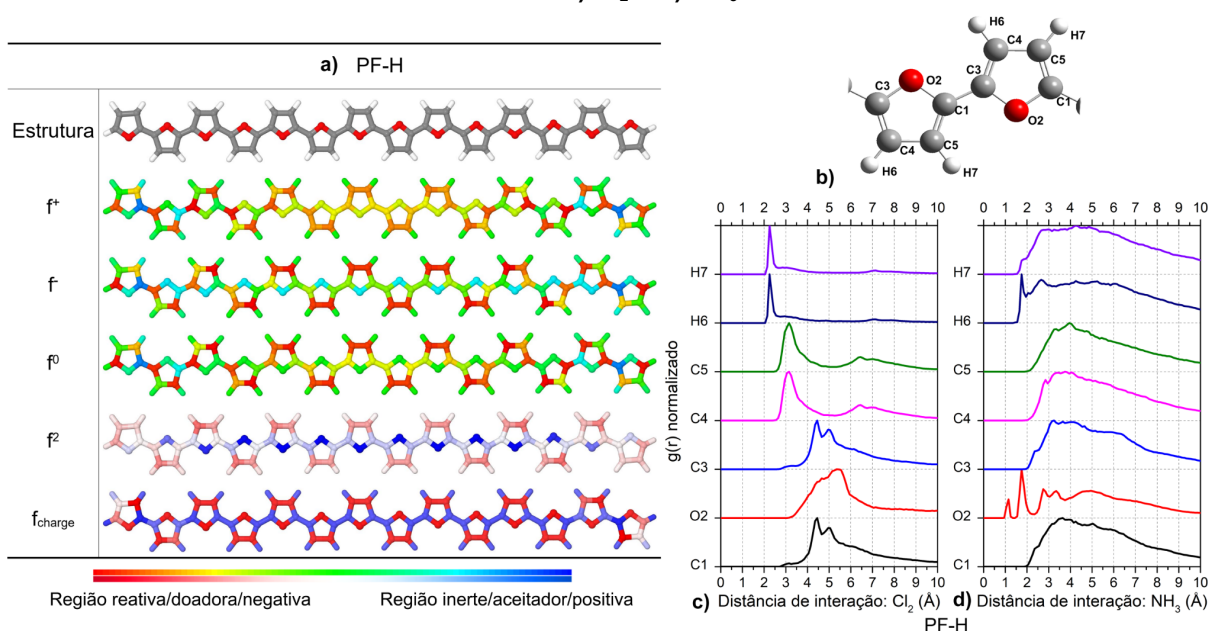
A análise conjunta do descritor duplo $f^{(2)}$ com o índice de carga f_{charge} leva a seguintes interpretações: i) sítios com alta tendência a interações efetivas estão relacionadas à presença de cargas positivas ($f_{\text{charge}} > 0$) sobre regiões com tendência a receber elétrons ($f^{(2)} > 0$) ou a presença de cargas negativas ($f_{\text{charge}} < 0$) sobre regiões com tendência a perder elétrons; e ii) sítios com baixa tendência a interações efetivas ocorrem onde cargas positivas ($f_{\text{charge}} > 0$) situam-se sobre regiões com tendência a perder elétrons ($f^{(2)} < 0$) ou onde cargas negativas ($f_{\text{charge}} < 0$) situam-se sobre regiões com tendência a receberem elétrons ($f^{(2)} > 0$).

Os dados de interação polímero/analito oriundos dos estudos via DM-ReaxFF são representados por meio da distribuição radial de pares, $g(r)$.

1.4.1.1. Polifurano

Os resultados de reatividade e DM dos derivados de PF se encontram sumarizados nas Figuras 1.4-1.7, onde são apresentados, respectivamente, os descritores de reatividade, a posição e classificação dos átomos do derivado e as curvas de interação média, $g(r)$, em função da distância relativa aos analitos Cl_2 e NH_3 .

Figura 1.4. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PF-H. b) Posição e classificação dos átomos ao longo da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



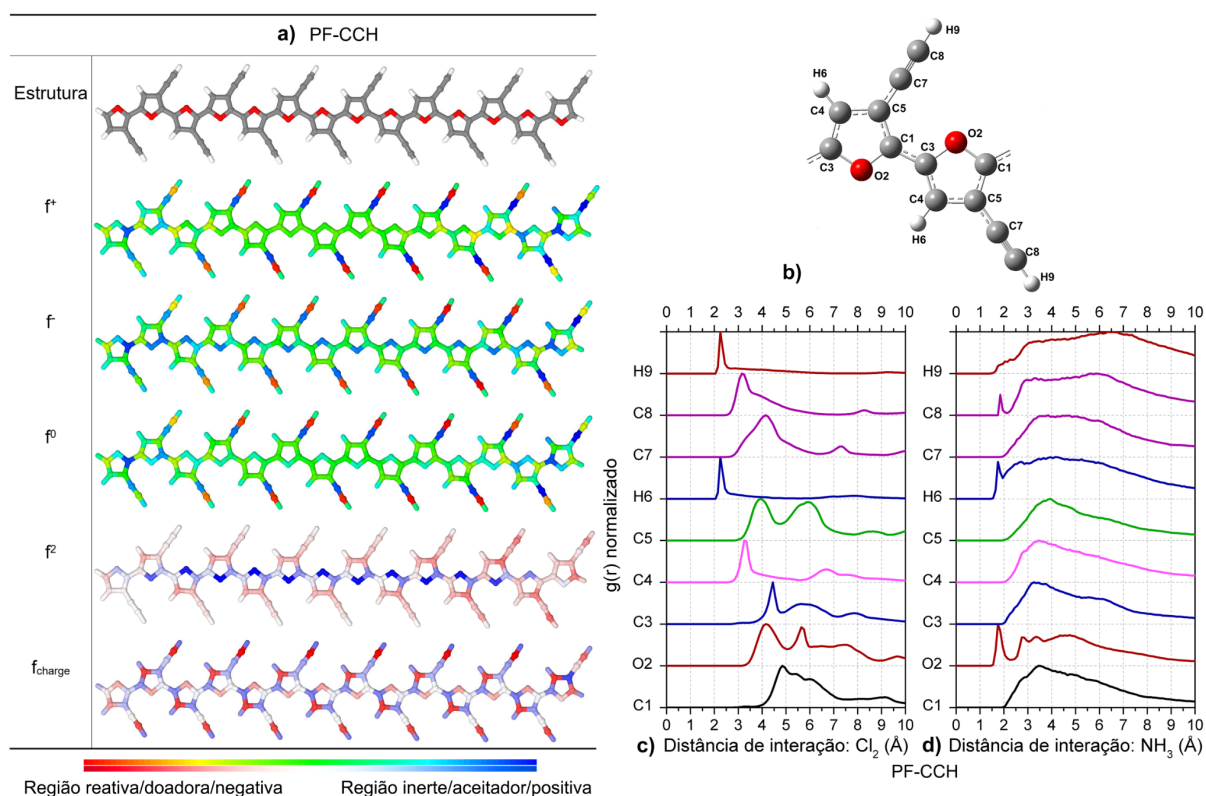
Fonte: Autoria própria

De forma geral, os resultados mostram que:

- PF-H apresenta maior reatividade sobre os átomos C4 e C5. O descritor f^2 indica os átomos C4 e C5 como centros doadores e O2 como centros aceptores. O índice f_{charge} indica C1, C3 e hidrogênios como regiões positivas e, O2, C3 e C4 como regiões negativas. Analisando em conjunto, f^2 e f_{charge} , indicam C4 e C5 como regiões de maior tendência a interações. Do estudo via DM-ReaxFF, nota-se que o analito Cl_2 interage mais efetivamente com estas regiões, em especial devido a interações eletrostáticas com H6 e H7. O NH_3 , por outro lado, apresenta maior afinidade com o oxigênio (O2) via interações $\text{O}_{\text{polímero}}-\text{H}_{\text{analito}}$. De modo geral pode-se notar que os processos de

adsorção/interação identificados via simulações DM-ReaxFF são dominados por interações eletrostáticas, onde o Cl_2 tende a adsorver sobre sítios positivamente carregados (em geral sobre os átomos de hidrogênio) enquanto que as moléculas de NH_3 tendem a interagir mais efetivamente com centros negativamente carregados (os átomos de oxigênio). Contudo os dados de reatividade sugerem que uma alteração mais efetiva da estrutura eletrônica do composto seria esperado para o Cl_2 . De fato, Lascane et al. identificaram uma ausência de efeitos expressivos na estrutura eletrônica do PF na presença de NH_3 , reforçando estes resultados (LASCANE et al., 2020).

Figura 1.5. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PF-CCH. b) Posição e classificação dos átomos ao longo da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .

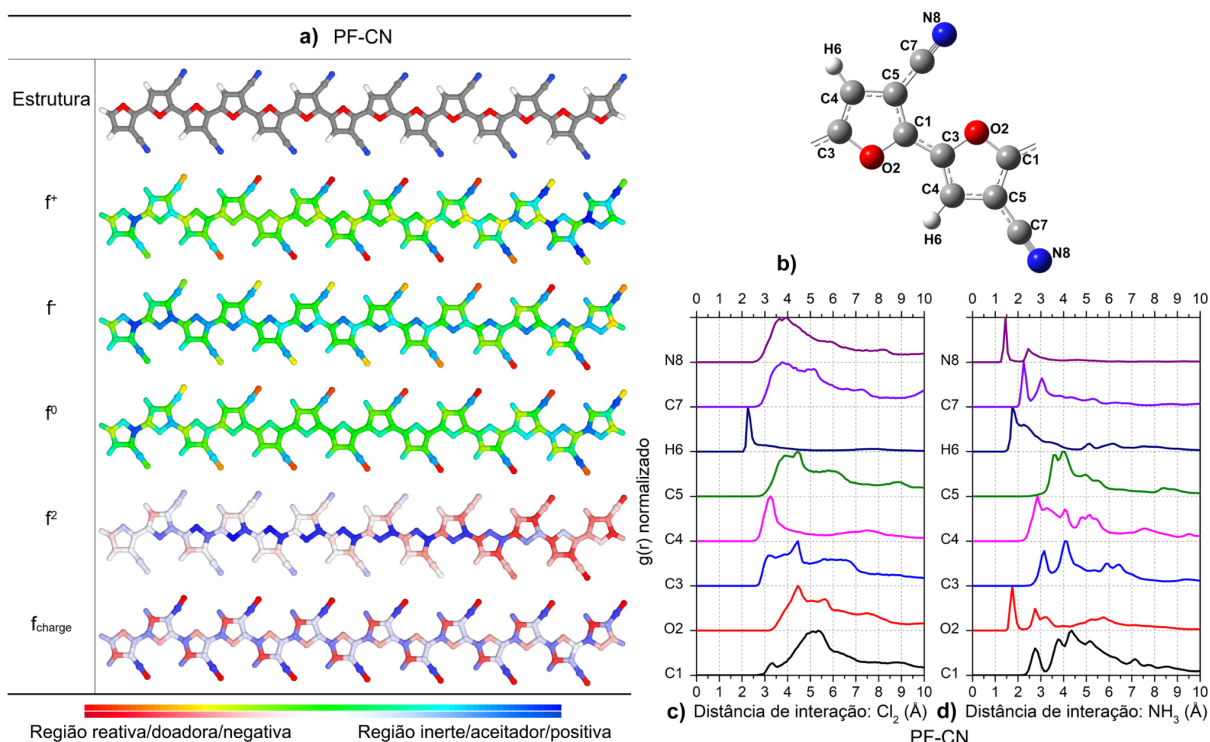


Fonte: Autoria própria

- O derivado PF-CCH apresenta maior reatividade sobre os átomos de carbono do grupo CCH (C8), tanto com relação a interações com agentes eletrofílicos, como nucleofílicos. As regiões levemente doadoras são C4, C5 e C8,

enquanto a região central, O2, é fortemente aceitadora. As cargas locais são positivas em C3, C5 e nos hidrogênios, e negativas em C4 e C8. Segundo f^2 e f_{charge} , C4 e C8 são regiões de maior tendência a interações efetivas. Segundo os dados de DM, o Cl_2 tem preferência a situar-se sobre os carbonos C4 e C8, principalmente devido à interações com átomos de hidrogênio, o que reforça a relevância de interações eletrostáticas no processo de adsorção e sugere este derivado como um bom sensor de Cl_2 . O NH_3 , por sua vez, apresenta maior afinidade com o oxigênio O2 e carbono C8; em especial, a tendência de interação com C8 poderia explicar o maior efeito promovido pela presença do NH_3 na estrutura eletrônica deste derivado em comparação ao PF não ramificado (LASCANE et al., 2020).

Figura 1.6. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PF-CN. b) Posição e classificação dos átomos ao longo da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .

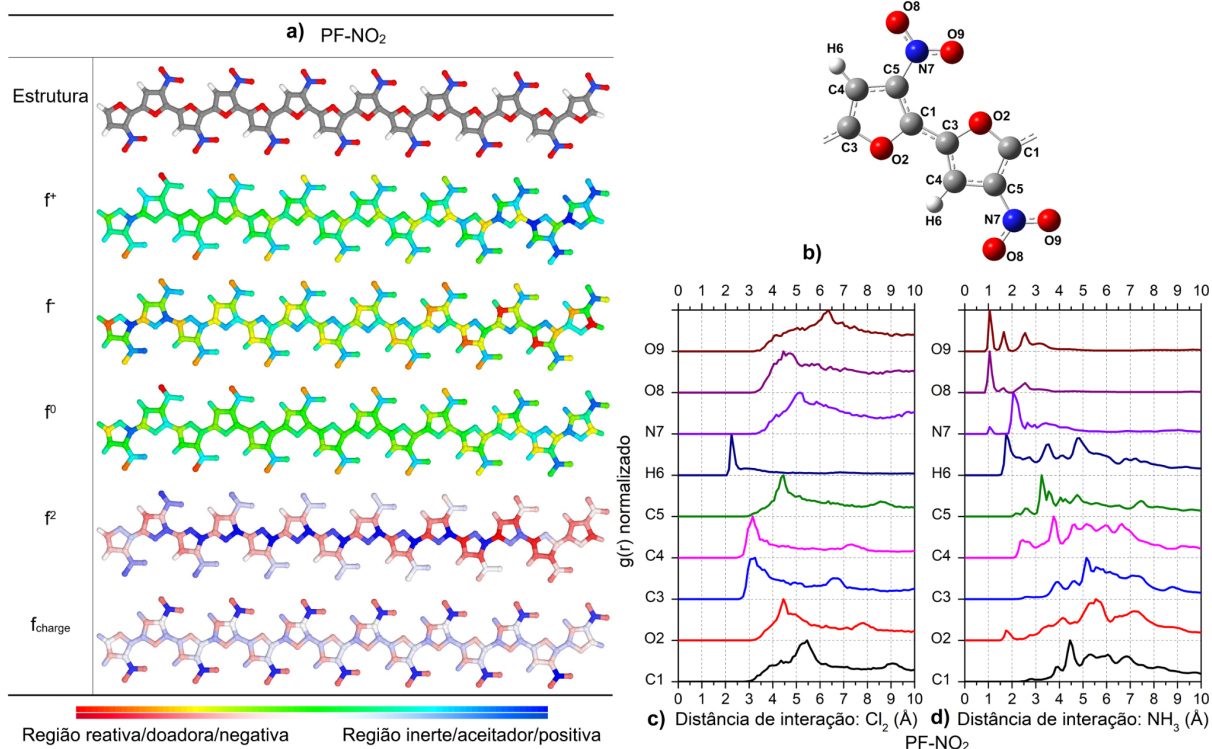


Fonte: Autoria própria

- Resultados de IFCA muito similares ao PF-CCH podem ser observados para o PF-CN, o qual apresenta alta reatividade sobre os grupos laterais, mais

especificamente sobre o N8. Tal reatividade, no entanto, varia ao longo da cadeia, fazendo com que alguns dos átomos N8 apresentem boa performance relativa aos índices f^2 e f_{charge} . É possível observar que a interação do Cl_2 com o polímero é novamente guiada por interações eletrostáticas com os átomos de hidrogênio (mais especificamente H6). O NH_3 , por outro lado, apresenta interações efetivas com os sítios identificados como promissores via a análise de $f^{(2)}$ e f_{charge} (N8). Tal resultado sugere o derivado PF-CN como um composto promissor para a detecção de NH_3 .

Figura 1.7. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^*), eletrófilos (f), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PF- NO_2 . b) Posição e classificação dos átomos ao longo da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



Fonte: Autoria própria

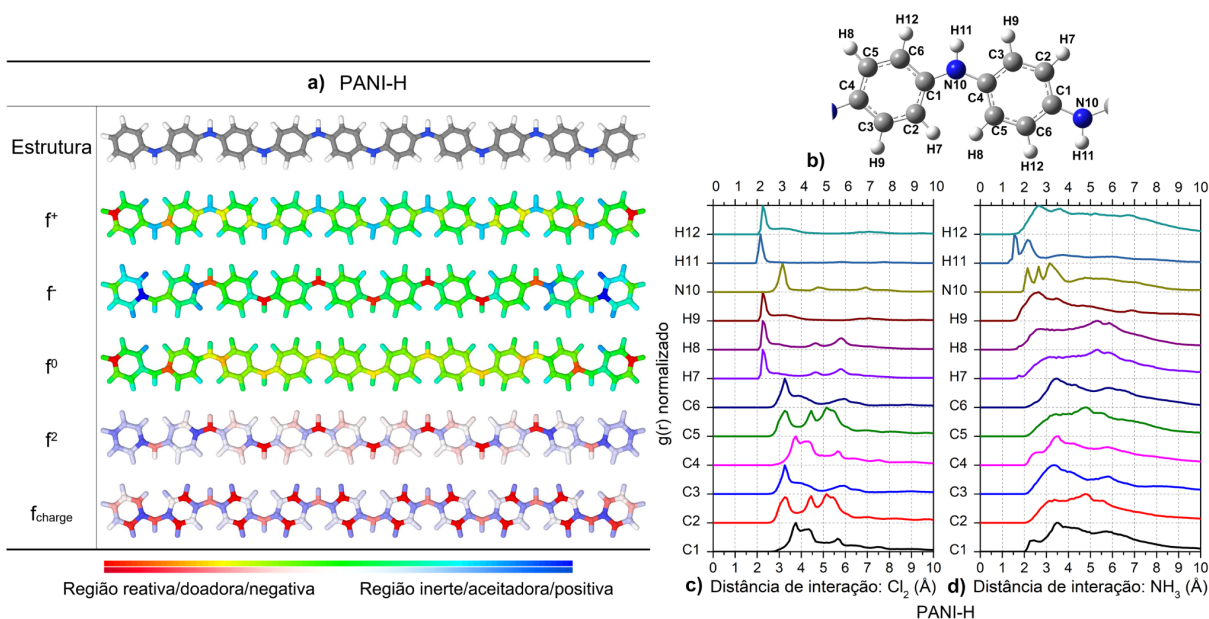
- Por fim, no caso do PF- NO_2 nota-se alta reatividade sobre os átomos de carbono (C4) e oxigênio (O8 e O9) do grupo nitro. Em particular, os sítios C4, O8 e O9 (em uma das terminações) mostram-se ativos com relação aos índices $f^{(2)}$ e f_{charge} . Com relação às análises de adsorção, nota-se que o Cl_2 tem preferência em interagir com o átomo de hidrogênio H6. Por outro lado,

uma forte interação entre o NH_3 e os oxigênios O8 e O9 promove a degradação do derivado, principalmente, devido a interação $\text{O}_{\text{derivado}}-\text{H}_{\text{analito}}$. Tal degradação ocorre principalmente sobre a região central da estrutura (vide Apêndice A, Figura A5), evidenciando a relevância do descritor f^- no processo.

1.4.1.2. Polianilina

Os resultados de reatividade e DM dos derivados de PANI se encontram nas Figuras 1.8-1.11, onde são apresentados, respectivamente, os descritores de reatividade, a posição e classificação dos átomos do derivado e as curvas de interação média, $g(r)$, em função da distância relativa aos analitos Cl_2 e NH_3 .

Figura 1.8. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PANI-H. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



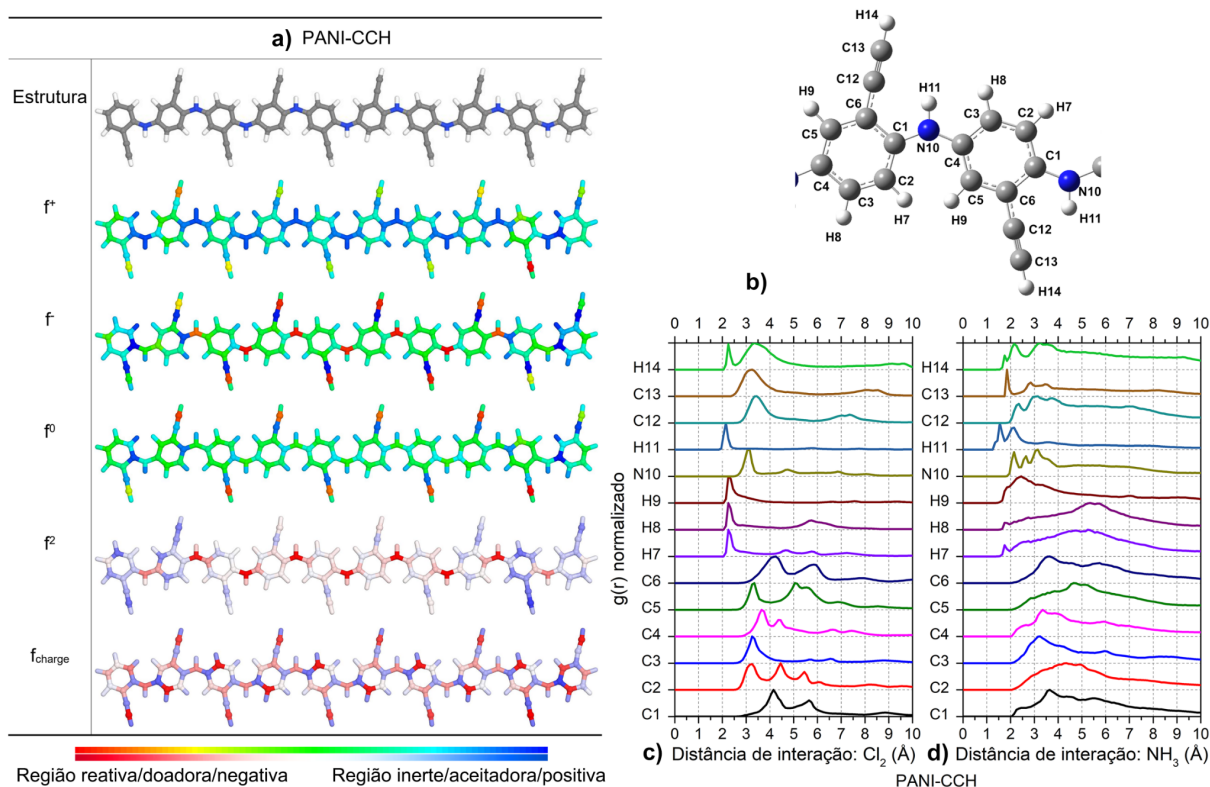
Fonte: Autoria própria

De forma geral, nota-se as seguintes características:

- PANI-H apresenta alta reatividade em regiões terminais em relação a f^+ ; e alta reatividade sobre os átomos de nitrogênio (N10) com relação a f^- ; f^0 é dominado por efeitos de borda. Por meio de f^2 e f_{charge} , pode-se definir estes sistemas como promissores do ponto de vista de adsorção+efeitos nos níveis

de fronteira, principalmente no que tange o papel dos átomos N10, o que reforça a capacidade deste sistema em ser facilmente dopado via interações sobre este sítio. Do estudo DM-ReaxFF, nota-se uma clara tendência do Cl_2 em interagir apenas com os átomos de hidrogênio. O analito NH_3 tem mais afinidade o átomo de hidrogênio (H11) e N10, o que pode explicar as alterações induzidas no espectro de absorção óptica destes sistemas (OLIVEIRA; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2022);

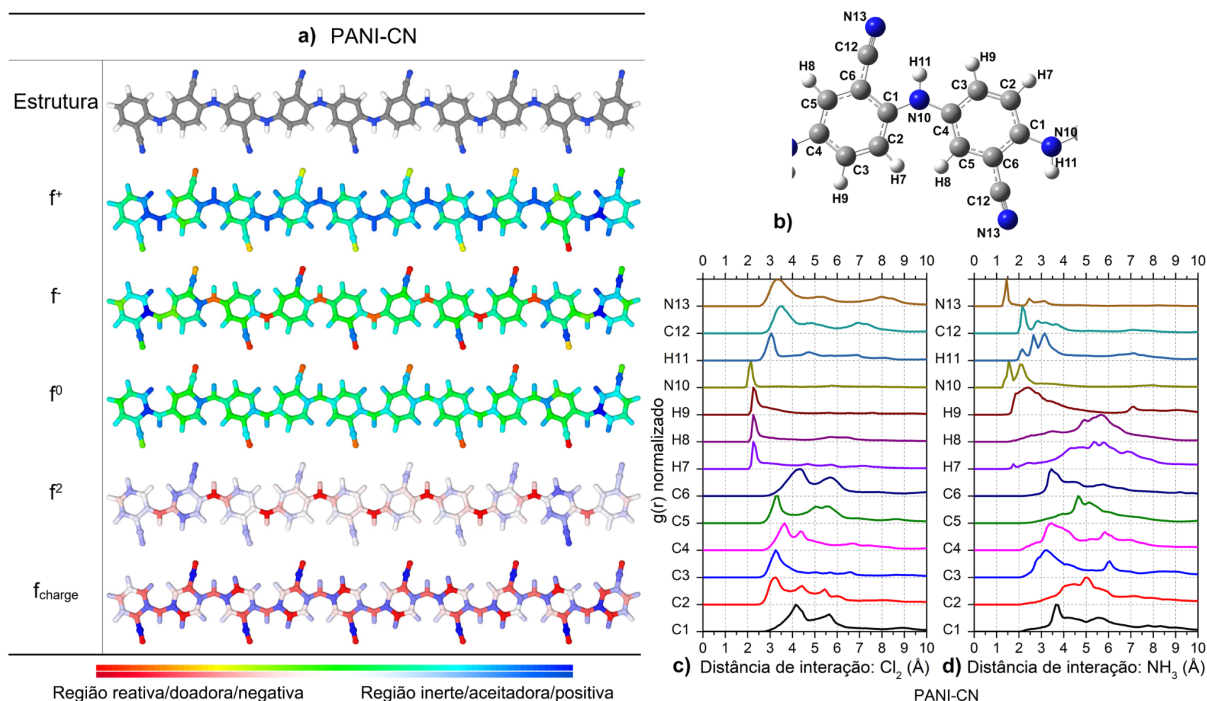
Figura 1.9. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PANI-CCH. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição de $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



Fonte: Autoria própria

- A reatividade da PANI-CCH é deslocada para o carbono do grupo CCH (C11), sendo também intensa no nitrogênio (N10) para f^- . Os índices f^2 e f_{charge} indicam novamente o nitrogênio central (N10) como um sítio de relevância. Dados de DM indicam a preferência de Cl_2 por sítios positivamente carregados (hidrogênios), independentemente dos IFCA. Em relação ao NH_3 , o analito tem mais afinidade com os carbonos do grupo CCH;

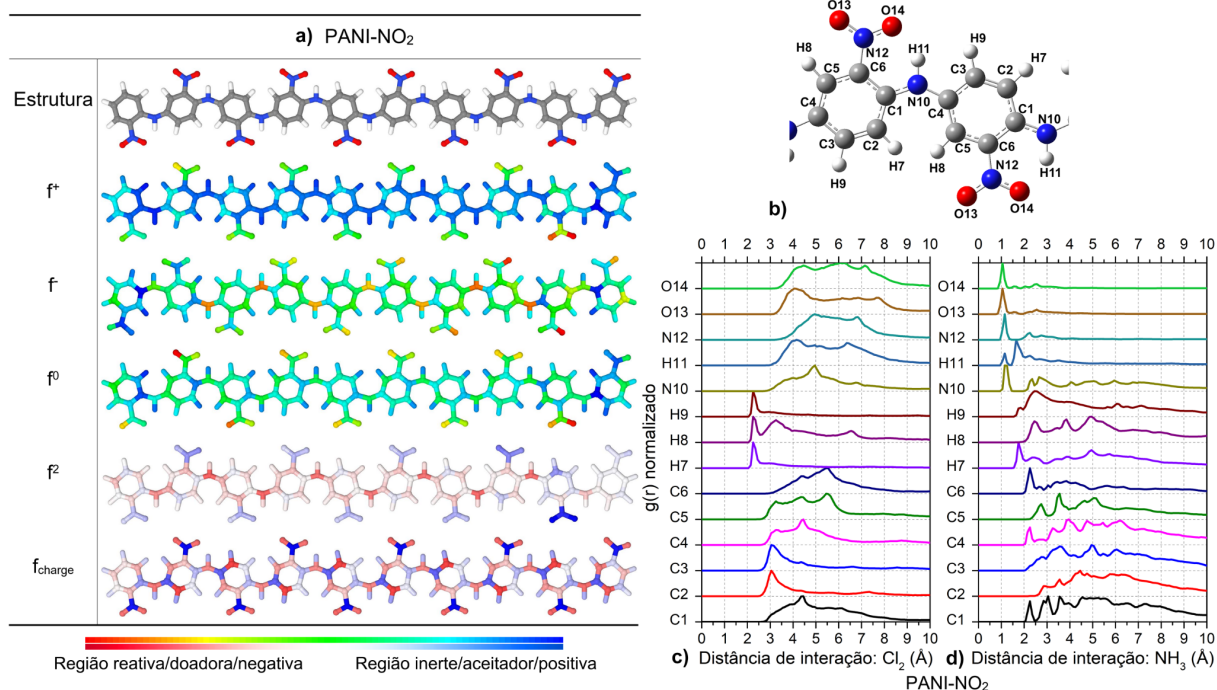
Figura 1.10. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PANI-CN. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



Fonte: Autoria própria

- Um efeito muito similar é observado para a PANI-CN a qual também apresenta maior reatividade nas ramificações e nitrogênios centrais. Cabe ressaltar que, apesar da alta reatividade sobre os grupos laterais, a análise em conjunto de f^2 e f_{charge} indica um efeito reduzido do processo de adsorção sobre as propriedades do polímero. De fato, tal característica foi observada em estudos de adsorção via DFT conduzidos por nosso grupo (OLIVEIRA; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2022), onde efeitos pouco significativos foram observados nas propriedades optoeletrônicas destes sistemas após a interação com moléculas de NH_3 .

Figura 1.11. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PANI-NO₂. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl₂ e d) NH₃.



Fonte: Autoria própria

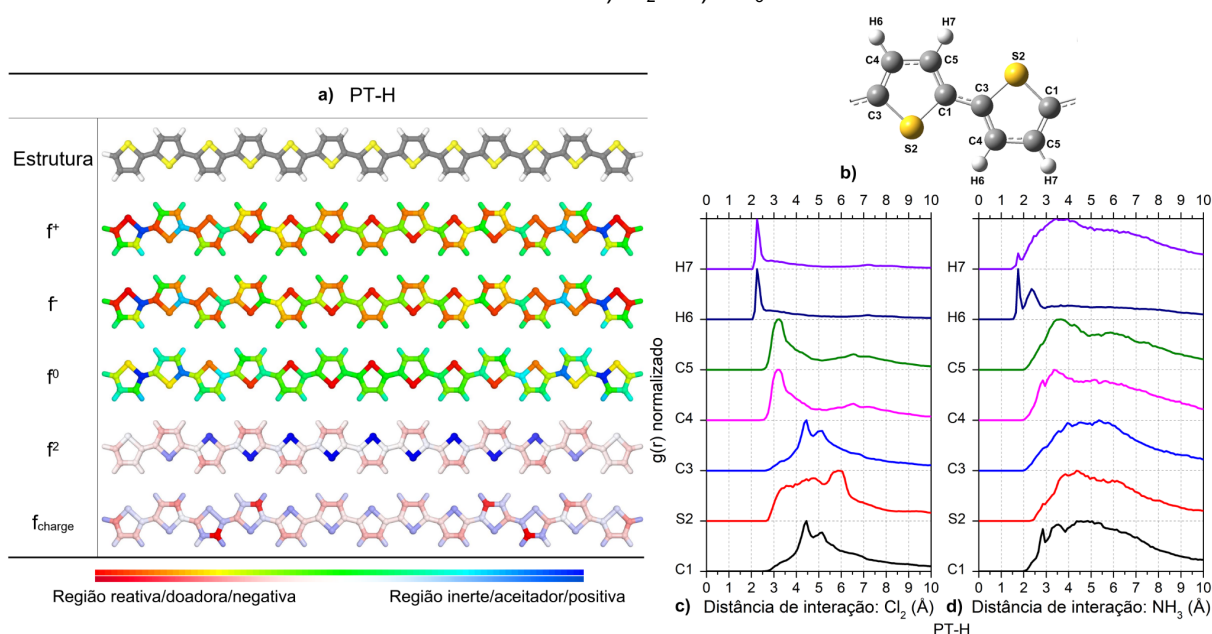
- Por fim, a PANI-NO₂ apresenta maior reatividade nas ramificações (O13 e O14) e nitrogênios centrais. f^2 e f_{charge} indicam novamente N10 como um sítio de relevância (capacidade doadora do sistema), seguido de N12 da ramificação (capacidade aceitadora). Nota-se que o Cl₂ interage mais apreciavelmente com os átomos de hidrogênio e carbono C2 da cadeia principal. Na presença de NH₃, observa-se a degradação do polímero nas regiões dos grupos laterais (N12, O13 e O14) e na região central (N10). Isto se deve à forte interação por ligações do tipo Van der Waals entre os átomos de oxigênio do derivado e o hidrogênio do analito (O_{derivado}-H_{analito}) e é parcialmente explicada pela análise em conjunto de f^2 e f_{charge} .

1.4.1.3. Politiofeno

Os resultados de reatividade e DM dos derivados de PT se encontram nas Figuras 1.12-1.15. De maneira geral, os resultados indicam que:

- O PT-H apresenta maior reatividade nas regiões centrais (enxofre S2) e sobre os átomos de carbono (C4, C5) da região central. Nota-se alta tendência aceitadora sobre os enxofres. Pela comparação entre f^2 e f_{charge} , o sistema apresenta características desejáveis para uma transferência de carga efetiva sobre os sítios C4 e C5. Pelos dados advindos da DM, nota-se que o Cl_2 tem preferência em interagir com os átomos de hidrogênio (H6 e H7), enquanto que o NH_3 apresenta maior afinidade com H6. A preferência de interação do NH_3 com H6 em relação ao H7 sugere que o processo de adsorção desta espécie é também guiado por interações do tipo *soft-soft* (podendo ser descrita parcialmente pelos IFCA).

Figura 1.12. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PT-H. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .

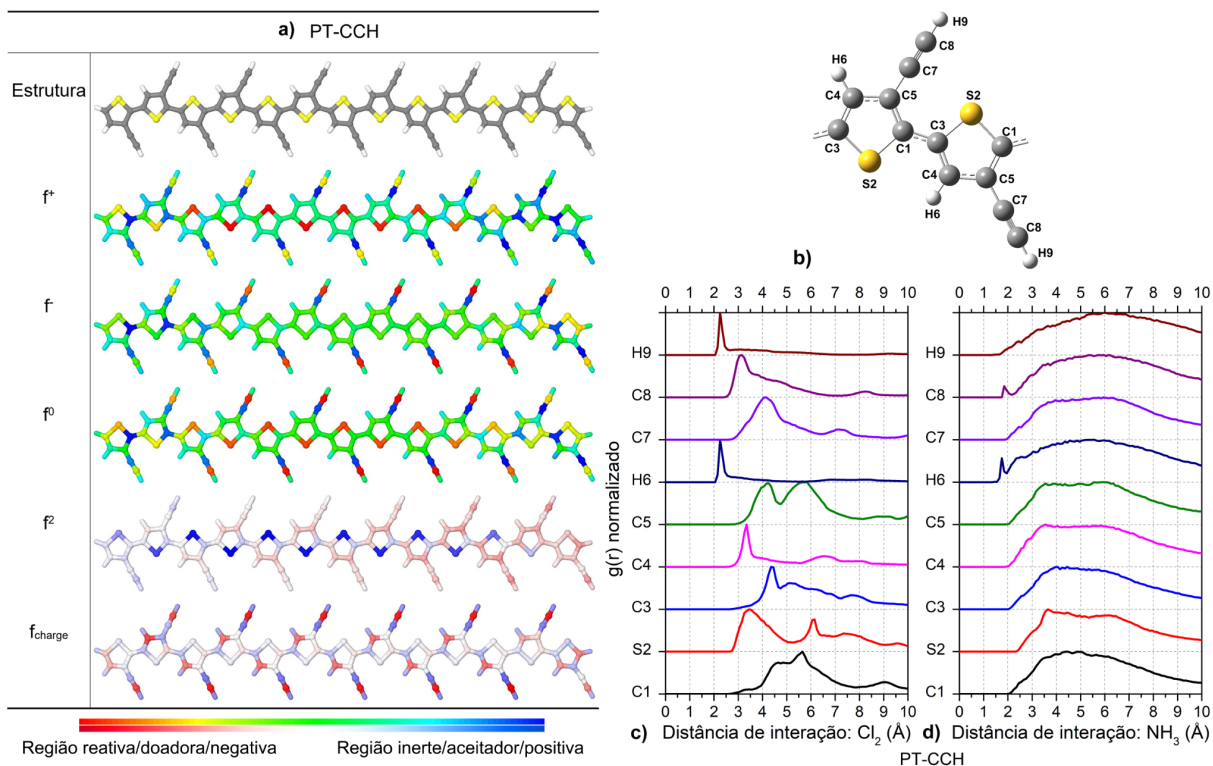


Fonte: Autoria própria

- Para o PT-CCH e PT-CN é observado um deslocamento da reatividade para as regiões laterais (especificamente sobre C8 e N8, respectivamente) com alta reatividade ainda sobre o enxofre (S2), com relação a agentes nucleofílicos. S2 ainda domina a propriedade aceitadora dos derivados (vide f^2). A análise conjunta dos descritores f^2 e f_{charge} indica que a presença dos substituintes define regiões distintas de interação *soft-soft* (cadeia central) e

hard-hard (ramificações). Em especial, C8 (lado direito) e C4 apresentam-se como regiões ativas do PT-CCH enquanto que, para PT-CN, N8 (lado direito) permanece de interesse. As simulações via DM indicam, novamente, que o analito Cl_2 interage com os átomos de hidrogênio, enquanto que o NH_3 , apresenta afinidade com os grupos laterais carbonos C8 e H6 (PT-CCH); e N8, H6 e C7 (PT-CN) previstos como regiões reativas via IFCA.

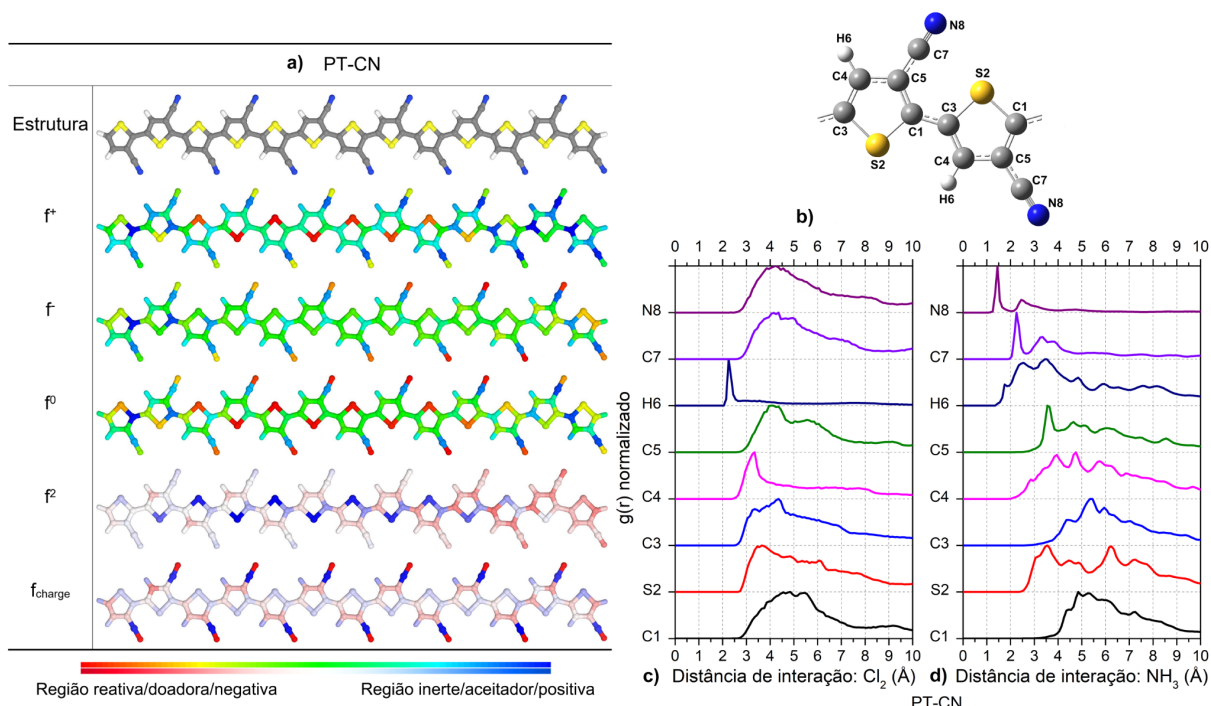
Figura 1.13. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PT-CCH. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



Fonte: Autoria própria

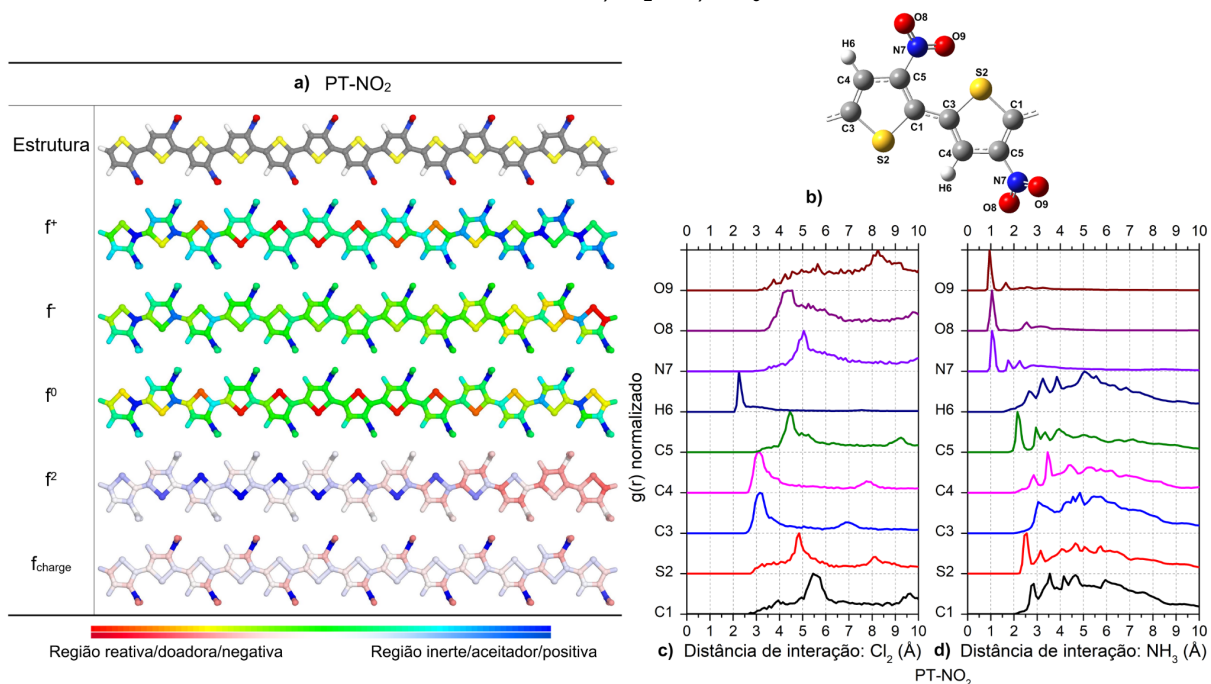
- O PT- NO_2 , apresenta maior reatividade sobre os átomos de enxofre S2 (f^+) e efeitos de borda para f^- . f^2 e f_{charge} indicam a mesma tendência observada para o PT-CCH e PT-CN. Em relação a DM, para o Cl_2 nota-se uma repulsão com os átomos de oxigênio do NO_2 e interações efetivas apenas com o H6. Por outro lado, na presença de NH_3 , foi observada a degradação do polímero na região dos grupos laterais, de forma semelhante aos derivados PF- NO_2 e PANI- NO_2 (vide Apêndice A, Figura A7).

Figura 1.14. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PT-CN. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



Fonte: Autoria própria

Figura 1.15. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PT-NO₂. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



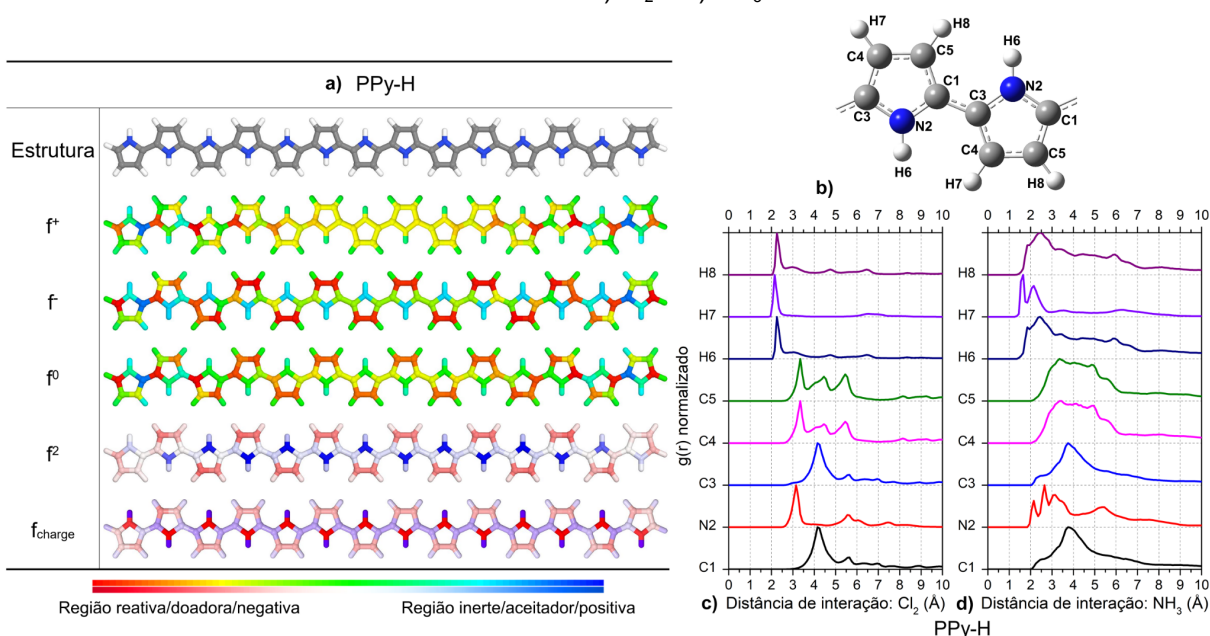
Fonte: Autoria própria

1.4.1.4. Polipirrol

Os resultados de reatividade e DM dos derivados de PPy se encontram nas Figuras 1.16-1.9. As discussões gerais para cada sistema são abaixo apresentadas:

- PPy-H apresenta alta reatividade sobre C4 e C5 para f e efeitos de borda em f^+ . f^2 e f_{charge} indicam a relevância dos C4 e C5 na atividade sensorial deste composto, o que de fato é compatível com os mecanismos de dopagem destes sistemas. As simulações via DM-ReaxFF mostram uma tendência de adsorção dos analitos sobre os átomos de hidrogênio, com certa preferência de interação com o N2;

Figura 1.16. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2), distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PPy-H. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .

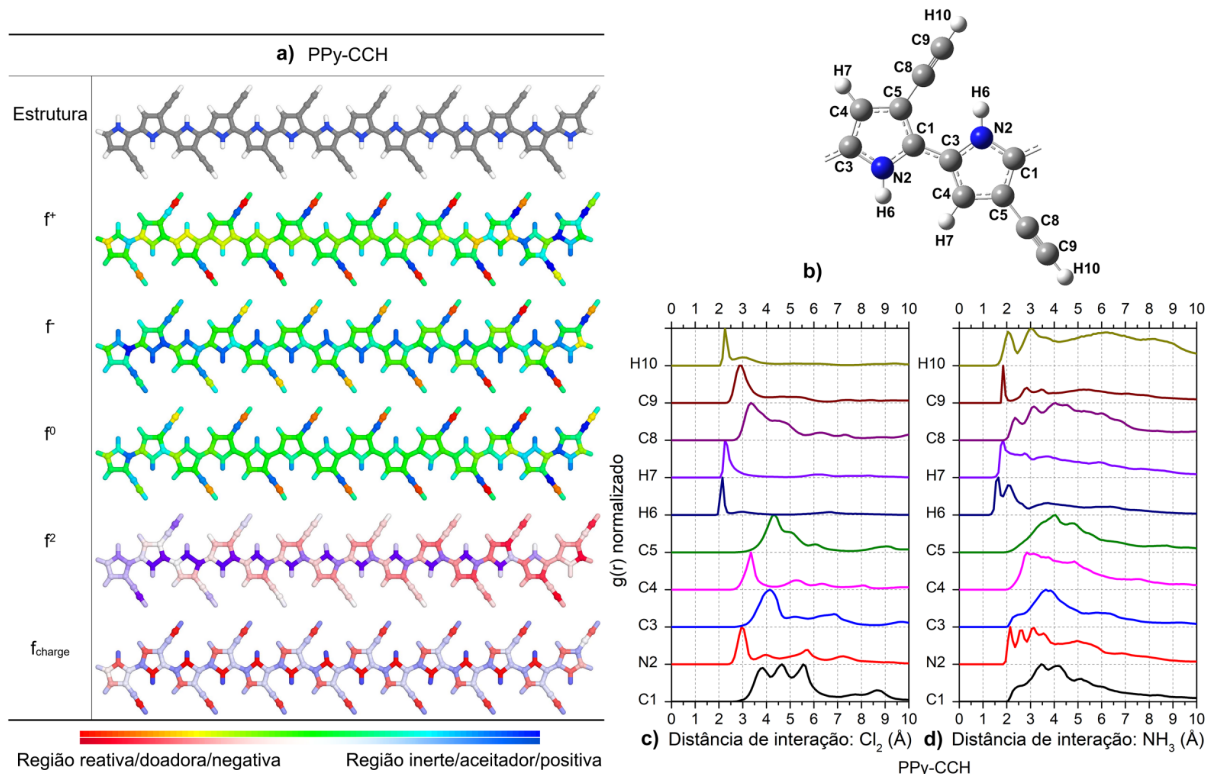


Fonte: Autoria própria

- PPy-CCH e PPy-CN apresentam uma mesma tendência de reatividade local, com o deslocamento assimétrico dos sítios reativos para as cadeias laterais (C9 para PPy-CCH e N9 para PPy-CN). Em especial, por meio de f^2 e f_{charge} nota-se que a presença dos substituintes ativam os átomos C9 e C4 em ambos os casos, característica interessante para o aumento da sensibilidade. Por meio da DM, é observado que ambos os analitos, Cl_2 e NH_3 , têm maior

afinidade com as regiões terminais (C9 e N9) e N2, sendo o processo de adsorção do Cl_2 novamente dominado por interações eletrostáticas com os átomos de hidrogênio;

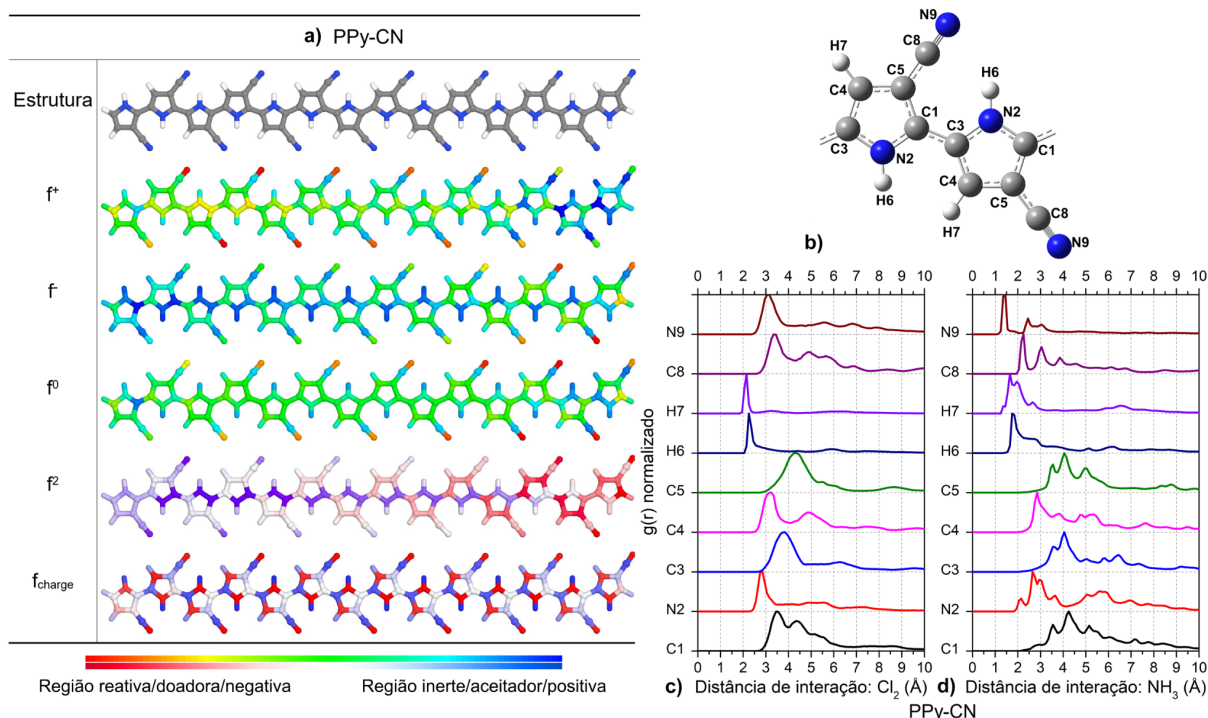
Figura 1.17. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PPy-CCH. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



Fonte: Autoria própria

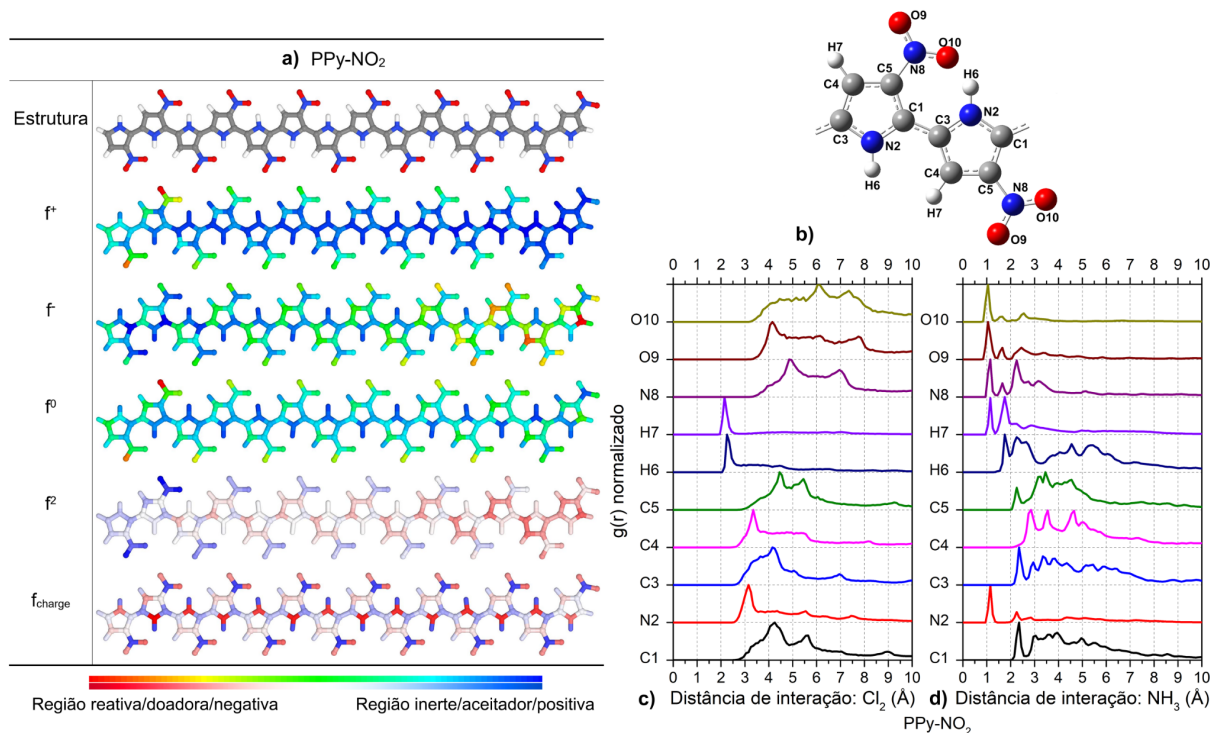
- O PPy- NO_2 , apresenta também um descolamento assimétrico da reatividade para os átomos de oxigênio, O9 da ramificação, com resultados muito similares ao PPy-CCH e PPy-CN. Dados de DM mostram que o analito Cl_2 interage com os átomos de hidrogênio e o nitrogênio N2. Novamente, na presença de NH_3 é observada a degradação do polímero nas regiões dos grupos laterais (vide Apêndice A, Figura A8).

Figura 1.18. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PPy-CN. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



Fonte: Autoria própria

Figura 1.19. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2), distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PPy- NO_2 . b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



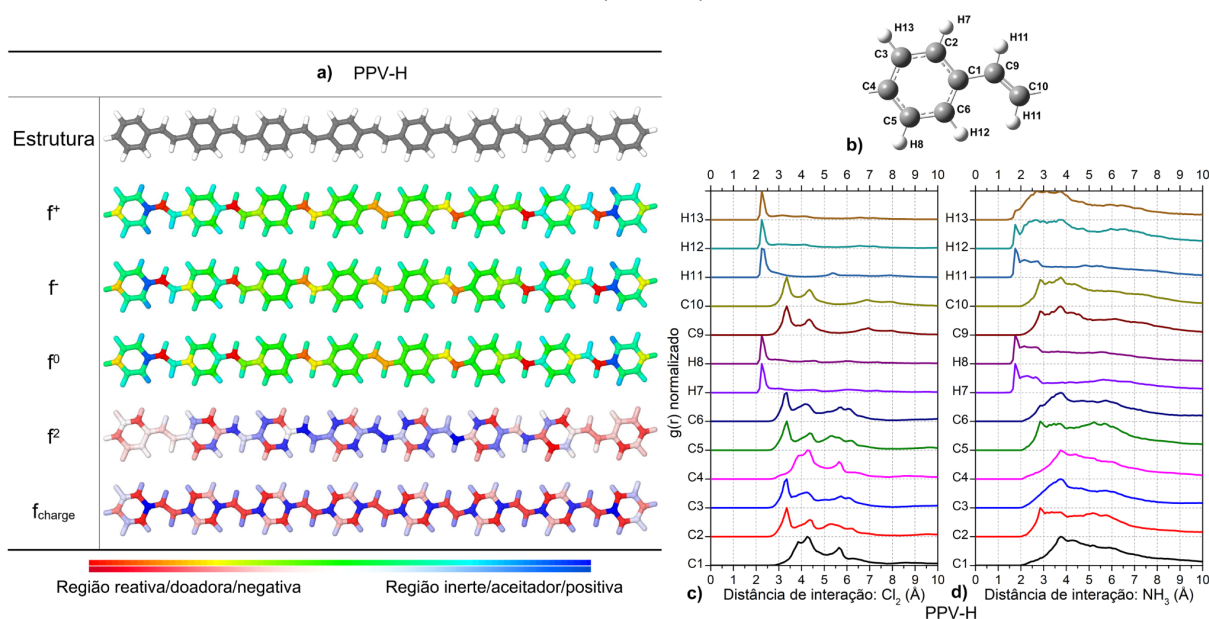
Fonte: Autoria própria

1.4.1.6. Poli(*p*-fenileno vinileno)

Os resultados de reatividade e DM dos derivados de PPV se encontram nas Figuras 1.20-1.23. Segundo os resultados obtidos, é possível se apresentar as seguintes observações:

- O PPV-H apresenta maior reatividade sobre os grupos vinil centrais (C9 e C10). Nota-se, por f^+ e f_{charge} , que a maioria dos sítios aceitadores (doadores) são carregados negativamente (positivamente), característica esta, a princípio, pouco desejável. As curvas de interação via DM apontam principalmente interações eletrostáticas com os átomos de hidrogênio para ambos os analitos;

Figura 1.20. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PPV-H. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .

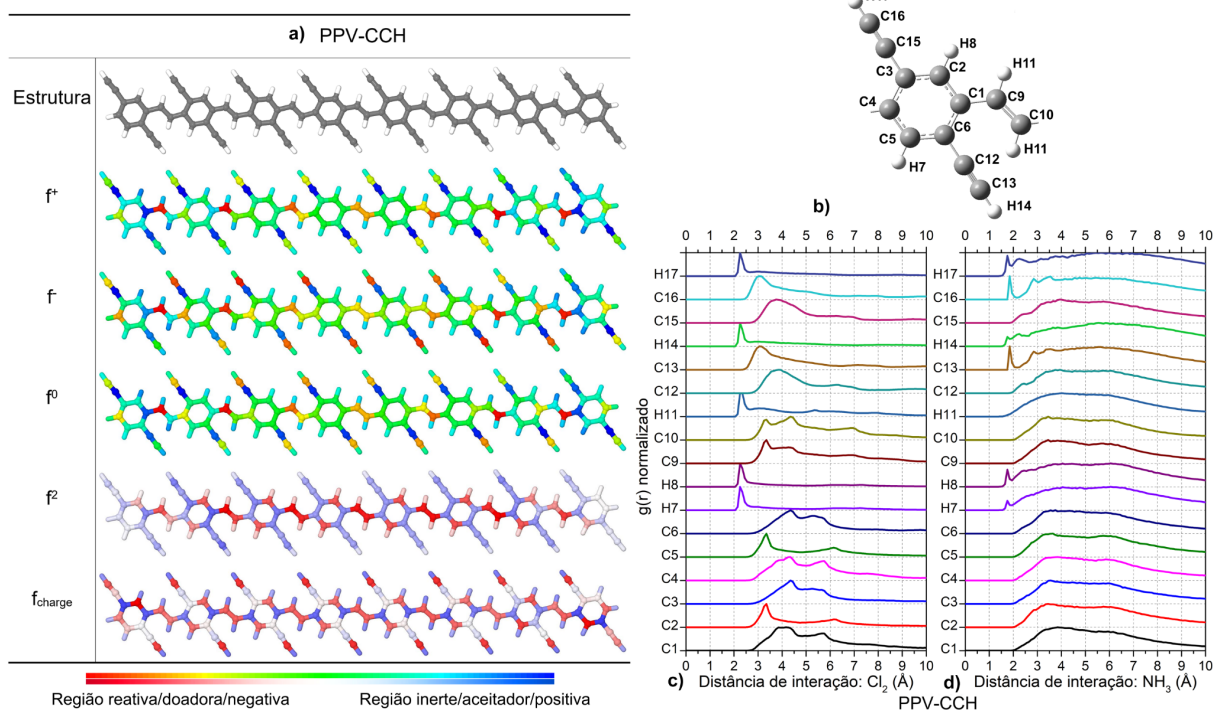


Fonte: Autoria própria

- PPV-CCH, PPV-CN e PPV- NO_2 apresentam um deslocamento da reatividade (por f^+ , f^- e f_{charge}) para as cadeias laterais, tornando C9 e C10 sítios doadores e de maior relevância para a interação com espécies positivamente carregadas. Dados de DM evidenciam novamente a tendência de interações *hard-hard* para o Cl_2 e potencialidade dos IFCA (em especial do f^2 e f_{charge}) na

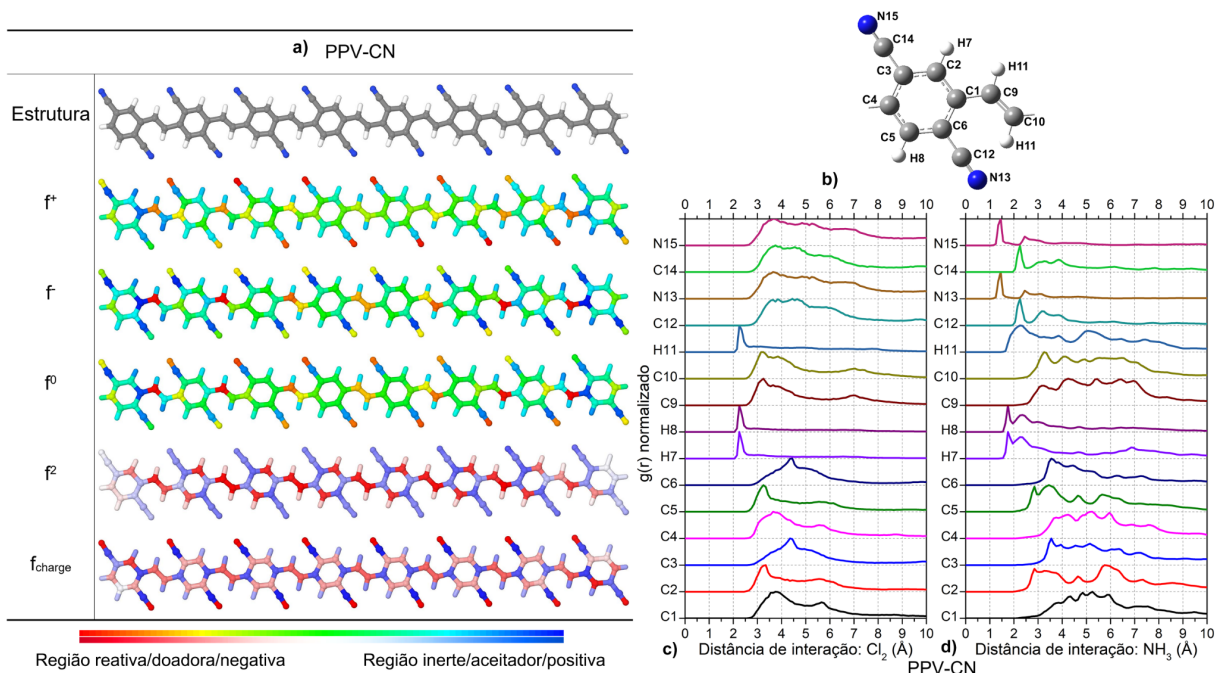
previsão dos sítios de adsorção do NH_3 . Novamente é observada a degradação do derivado contendo grupos laterais NO_2 (vide Apêndice A, Figura A9).

Figura 1.21. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PPV-CCH. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



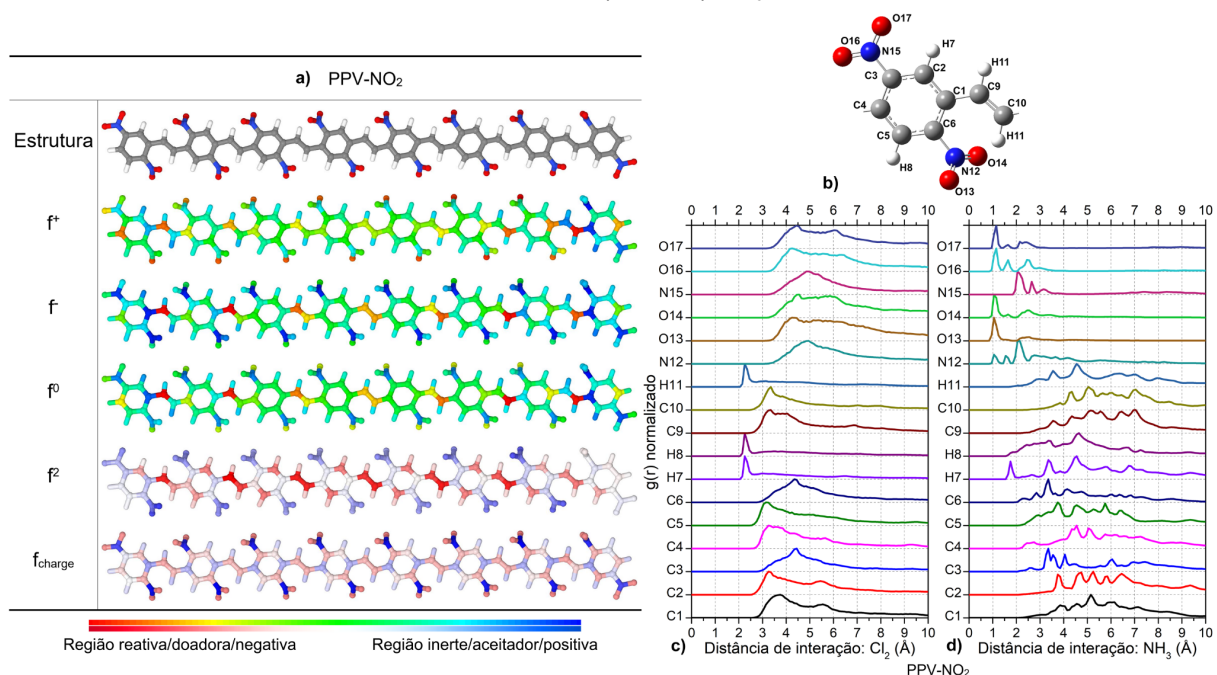
Fonte: Autoria própria

Figura 1.22. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PPV-CN. b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



Fonte: Autoria própria

Figura 1.23. a) Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2) e distribuição de cargas (f_{charge}) do derivado PPV- NO_2 . b) Posição e classificação dos átomos da cadeia polimérica. Distribuição $g(r)$ associada ao derivado na presença dos analitos c) Cl_2 e d) NH_3 .



Fonte: Autoria própria

1.4.2. Considerações gerais

De maneira geral, os resultados obtidos indicam a potencialidade em se empregar dados de estrutura eletrônica na identificação de materiais relevantes para o uso em sensores químicos e previsão de sítios de adsorção e interação com analitos.

Em especial nota-se que uma análise conjunta dos IFCA e PEM permite avaliar a seletividade e sensibilidade de materiais promissores para a aplicação em sensores químicos. De fato, interações do tipo *hard-hard* (eletrostáticas) desempenham um importante papel no processo de interação entre analito-sensor, contudo tais interações só serão capazes de promover alterações significativas nas propriedades do material adsorvente se ocorrerem em regiões que se encontram acopladas aos níveis de fronteira dos sistemas (ao redor do HOMO e LUMO), as quais são previstas por meio dos IFCA's.

Em especial nossos dados evidenciam que o processo de adsorção dos analitos Cl_2 é fortemente guiado por interações do tipo *hard-hard*. Por outro lado, nota-se que o analito NH_3 apresenta um comportamento mais complexo, no qual indícios de interações *soft-soft* são observados.

Nota-se também que a presença de ramificações com maior reatividade é uma característica, de fato, relevante para a confecção de sensores otimizados. Em particular, só é observada uma interação efetiva dos analitos com os sítios identificados como mais reativos (interações do tipo *soft-soft*) nos casos onde tais sítios estão localizados nos grupos laterais. Tal efeito é evidente nos sistemas não ramificados e derivados ramificados com alta reatividade sobre a cadeia principal (por exemplo os derivados de PPV). Tal resultado reforça hipóteses anteriores sugeridas pelo grupo de pesquisa no estudo de derivados poliméricos para aplicação em sensores.

No entanto, nossos dados também sugerem que a análise de sítios de reatividade f^+ , f^- e f^0 isoladamente não são suficientes para se identificar sistemas promissores. Neste contexto, sugere-se a avaliação de f^2 como a mais apropriada, no sentido de se avaliar a natureza das transferências eletrônicas e interações *soft-soft* que podem ocorrer nos sistemas. Tal consideração é especialmente relevante nos sistemas baseados em PF e PT, onde se nota que a presença das

ramificações, ao mesmo tempo em que desloca a reatividade para as cadeias laterais, torna a sobreposição de interações *soft-soft* e *hard-hard* (SS-HH) menos efetivas, uma vez que define centros eletrostáticos (sobre o enxofre e oxigênio) e densidade eletrônica de fronteira (sobre as ramificações) deslocados um em relação ao outro. No caso do PPy, é observada uma centralização de interações SS-HH nas ramificações, levando a sistemas, *a priori*, otimizados. A PANI, por sua vez, apresenta centros SS-HH reativos sobre os nitrogênios, com pouca influência das ramificações, sendo a maioria delas construtivas (aparecimento de centros SS-HH também nos grupos laterais). Para o PPV nota-se um efeito construtivo das ramificações na definição de centros ativos SS-HH no centro das cadeias.

Tais considerações e efetividade destes sistemas podem ser testadas e avaliadas por meio de estudos de adsorção e alterações de suas propriedades optoeletrônicas. Contudo tal análise se encontra fora do escopo do presente trabalho, definindo passos interessantes de pesquisa futura.

1.5. CONCLUSÕES

Neste capítulo, buscou-se avaliar por meio de simulações baseadas em CEE e DM-ReaxFF os mecanismos de interação polímero/analito de sistemas baseados em diferentes derivados poliméricos, com intuito de verificar a efetividade dos descritores de reatividade na identificação de propriedades desejáveis para a aplicação destes compostos na camada ativa de sensores químicos.

De forma geral os resultados indicam que os descritores de reatividade das cadeias laterais podem ser considerados como razoáveis parâmetros de predição de sítios preferenciais de adsorção de alguns gases sobre derivados poliméricos, como por exemplo o NH_3 . No caso de gases como o Cl_2 , que apresentam processo de adsorção fortemente guiado por interações eletrostáticas, os IFCA não apresentam poder preditivo apreciável, contudo ainda podem ser empregados como indicadores de eficiência das alterações optoeletrônicas possivelmente induzidas pelo processo de adsorção.

Em especial, nossos dados sugerem que uma análise conjunta mais efetiva deve levar em consideração descritores duais de reatividade local e de potencial eletrostático no sentido de se identificar centros de interação SS-HH.

É importante salientar que não tem sido reportado na literatura um estudo sistemático e comparativo de dados de CEE e DM como a abordagem empregada neste trabalho, o que evidencia a relevância dos dados aqui apresentados na definição de uma abordagem simplificada e de custo computacional reduzido para o *design* de compostos poliméricos com propriedades otimizadas para a aplicação em sensores químicos.

CAPÍTULO 2. ESTUDO DE REATIVIDADE DE DERIVADOS QUINOLÍNICOS NO PROCESSO DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE RESINAS ACRÍLICAS

2.1. INTRODUÇÃO

2.1.1. Biomateriais

Atualmente, existe um grande número de trabalhos dedicados ao *design* e processamento de materiais para aplicações biológicas, principalmente devido à constante demanda por métodos que visam melhorar a expectativa e a qualidade de vida da sociedade (AMBROSIO; PELUSO; DAVIS, 1996; BHARADWAJ, 2021; DENG; GOULD; ALI, 2022; HUBBELL, 1999; JIANN CHONG; NG; LEE, 2022; RATNER, 2013).

De modo geral, os biomateriais desempenham diversificadas funções nos organismos, podendo ser projetados e desenvolvidos tanto para auxiliar ou substituir determinada função biológica, quanto para facilitar o diagnóstico de possíveis disfunções. Entretanto, cada tipo de bio-aplicação demanda materiais com propriedades específicas, os quais devem necessariamente apresentar baixa toxicidade e biocompatibilidade adequada.

Dada a complexidade das interações e aplicações possíveis, diversos tipos de biomateriais têm sido desenvolvidos, no entanto, os altos custos de produção tipicamente envolvidos ainda dificultam a utilização de materiais avançados em larga escala. Neste sentido, a pesquisa na área de materiais é de grande relevância, abrindo possibilidades tanto no que tange a novas aplicações, quanto o desenvolvimento de sistemas mais eficientes e baratos.

2.1.2. Resinas acrílicas

As resinas acrílicas são materiais poliméricos sintetizados através de monômeros de ésteres acrílicos e metacrílicos, possuem diversas aplicações, principalmente devido à sua grande versatilidade química. Em geral, apresentam boa estabilidade, alta resistência aos processos de degradação química e

fotoquímica, versatilidade de síntese, baixa toxicidade e baixo custo de produção (JIAO et al., 2021; POTH et al., 2014).

Estes materiais apresentam alta resistência e dureza mecânica, podem ser utilizados em ambientes com elevadas temperaturas (alta resistência térmica), podendo ser também empregados em ambientes quimicamente agressivos (em geral ácidos e meios aquosos) devido sua alta resistência à corrosão e degradação. Tais características permitem aplicações em diversas áreas, especialmente em setores industriais, podendo ser empregados como revestimentos de superfícies e componentes ativos, ou também em tintas acrílicas (HUANG et al., 2019; JIAO et al., 2021; LIU, JIANPING et al., 2020; ZHONG et al., 2013); podem ainda ser utilizados na forma de fibras dentro da indústria têxtil (BUZZINI; MASSONNET, 2015; SHIREY, 2012).

Em particular, as resinas acrílicas vêm sendo amplamente empregadas como biomateriais, em especial, na área da odontologia. Denominadas resinas odontológicas (ou resina composta, segundo a terminologia da área), são largamente utilizadas para fins de restaurações e reconstruções dentárias, usadas em selantes de fóssulas e fissuras, núcleos de preenchimento, como facetas laminadas, dentre outros procedimentos (AJAY; SUMA; ALI, 2019; IVKOVIĆ et al., 2013; KIM et al., 2020; WANG et al., 2021). Também são reportadas aplicações destas resinas para regeneração de tecidos ósseos (ABDUL-MONEM et al., 2021; PAHOFF et al., 2019).

2.1.3. Processo de fotopolimerização

A formação de resinas acrílicas ocorre por meio do processo fotopolimerização em cadeia, um método de reação simples, rápido e de baixo custo. Trata-se de uma abordagem de alta eficiência, principalmente se comparada aos métodos tradicionais de polimerização, os quais geralmente requerem uma série de reagentes químicos e catalisadores, além de um ambiente controlado (JANDT; WATTS, 2020; LEPRINCE et al., 2013). Na fotopolimerização, os polímeros podem ser formados à temperatura ambiente e em poucos segundos, necessitando apenas de uma fonte de luz (ultravioleta ou visível), com intensidade e comprimento de onda

constante ou modular (MOSZNER; SALZ, 2001; MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005).

Fotopolímeros são geralmente formados pela absorção de luz por um agente fotoiniciador, o qual dá início ao processo de reação, e um agente fotopolimerizador, responsável pela propagação da reação (geralmente composto por monômeros metacrilados). De fato, a presença dos grupos metacrilato é de grande relevância no processo, uma vez que permite a formação de cadeias com alto número de ligações cruzadas, conferindo alta resistência mecânica ao material formado (ALARCON et al., 2019; TOPA; ORTYL, 2020).

O processo de fotopolimerização em cadeia é composto por 3 etapas de interesse: i) iniciação, onde a fotoexcitação induz a formação de radicais livres no material fotoiniciador (R^*); ii) propagação da cadeia, onde as espécies químicas ativas advindas da etapa de iniciação se ligam aos monômeros do material fotopolimerizador, promovendo a transferência de radicais para os grupos monoméricos (M^*); e iii) terminação, onde as espécies oligoméricas ativas são recombinadas ou desproporcionadas, como ilustrado nas Equações 2.1-2.6.



sendo que (2.1) corresponde à etapa de iniciação, (2.2)-(2.4) à propagação, e (2.5)-(2.6), à etapa de terminação por recombinação e desproporcionamento, respectivamente (ODIAN, 2004; RODRIGUES; NEUMANN, 2003).

Os processos de fotopolimerização podem ser classificados em função da natureza do material empregado, podendo ser elencados como principais classes: a polimerização radicalar, catiônica, aniônica e polimerização por coordenação. Em se tratando de aplicações odontológicas, a fotopolimerização radicalar é mais utilizada,

principalmente por conta das condições de ambiente e da estabilidade dos materiais que compõem o processo (JANDT; WATTS, 2020).

Atualmente, os materiais fotopolimerizáveis mais usados comercialmente na área de odontologia são o uretano dimetacrilato (UDMA), trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA), bisfenol hidroxietil metacrilato (Bis-EMA) e bisfenol-A glicidil metacrilato (Bis-GMA) (PRATAP et al., 2019).

Os fotoiniciadores são classificados em dois grupos, tipo I e tipo II (ALARCON et al., 2017; DE OLIVEIRA et al., 2017; VOLL; BARNER-KOWOLLIK, 2013; ZHAO et al., 2015). Materiais do tipo I são fotossensíveis à luz na região do ultravioleta, assim, os radicais são gerados a partir de uma fissão homolítica de ligações presentes no próprio fotoiniciador, o que dá início às reações. Comercialmente, são utilizados, o benzoinil germânio (Ivocerin), óxido bisalquilfosfínico (BAPO) e óxido mono e bisalquilfosfínico (TPO). Materiais do tipo II são fotossensíveis à luz na região visível, de forma que, ao serem fotoexcitados, atingem um estado tripleto e reagem com um co-iniciador para gerar os radicais, e, deste modo, iniciar o processo de fotopolimerização. Comercialmente, a canforoquinona (CQ) é amplamente utilizada.

As resinas acrílicas possuem propriedades mecânicas específicas para as aplicações odontológicas as quais dependem principalmente do tempo de exposição à radiação e da intensidade de luz incidente, sendo estes os principais fatores que afetam a qualidade da polimerização. Em geral, o processo de formação das cadeias poliméricas envolve a quebra de ligações C=C presentes nas terminações dos metacrilatos dos monômeros fotopolimerizáveis (UDMA, TEGDMA, Bis-EMA e Bis-GMA), diante disso, o tempo de exposição à luz influencia a quantidade de cadeias foto-geradas, desta maneira, com o tempo é esperado uma redução de ligações C=C. Szalewski (SZALEWSKI et al., 2022) reporta em seu estudo sobre fotopolimerização de resinas odontológicas que após 20 segundos de irradiação contínua (455–465 nm, em uma intensidade de 2000 mW/cm²) o composto foto-gerado apresenta uma estrutura química mais homogênea e com maior resistência a deformações plásticas se comparado a 5 segundos de incidência, indicando que um tempo de exposição inferior a 20 segundos resulta em uma baixa taxa de formação gerando, assim, resinas de baixa resistência e durabilidade.

Neste contexto, existem casos em que o processo de fotopolimerização pode não ser totalmente efetivo, podendo levar a formação de unidades fracamente ligadas durante a fotoexcitação. Tal efeito é preocupante, dada a possibilidade de difusão de compostos potencialmente tóxicos para o interior dos organismos. De fato, trabalhos recentes indicam que os materiais empregados comercialmente apresentam uma alta toxicidade (KILLI; PAUL; GUNDLOORI, 2015; LI et al., 2021; WILLIAMS et al., 2005; ZENG et al., 2021). Neste sentido, alguns trabalhos sugerem o uso de derivados de quinolina como fotoiniciadores de resinas acrílicas, dada sua excelente biocompatibilidade, baixa toxicidade e propriedades optoeletrônicas apropriadas (ALARCON et al., 2019; ASPÉE et al., 2003; SANTOS et al., 2020).

2.1.4. Quinolina e seus derivados

A quinolina, ou benzopiridina, é um composto heterocíclico nitrogenado de fórmula molecular C_9H_7N , classificado como um dos principais grupos heterocíclicos baseados em compostos aromáticos de nitrogênio. Os derivados quinolínicos apresentam propriedades químicas e farmacológicas que possibilitam uma ampla variedade de aplicações em áreas que envolvem química medicinal, orgânica, biológica e industrial (KUMAR; BAWA; GUPTA, 2009; SHANG et al., 2018; WEYESA; MULUGETA, 2020). Nos últimos anos, têm sido reportados estudos apresentando as diversas atividades biológicas dos derivados de quinolina, como ação antimalárica, antimicrobiana, antifúngica, anti-hipertensiva, antiinflamatória, antiplaquetária e anticancerígena (ABNER et al., 2018; PRAJAPATI et al., 2014; WEYESA; MULUGETA, 2020).

Além de suas propriedades biológicas, materiais poliméricos derivados de quinolinas vêm sendo explorados em diversas áreas tecnológicas. Alguns derivados apresentam eficácia razoável contra corrosão metálica, podendo ser aplicados como revestimentos. Também têm sido sugeridas aplicações na área da eletrônica orgânica, principalmente devido à sua alta densidade de elétrons, o que proporciona a este material características de interesse para a sua aplicação na camada ativa de dispositivos como LEDs, transistores e células fotovoltaicas (LEWINSKA; SANETRA; MARSZALEK, 2021; VERMA; QURAISHI, 2021).

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. Objetivos Gerais

Avaliar dados de reatividade de uma série de derivados quinolínicos como fotoiniciadores de resinas, visando não apenas compreender o processo de fotopolimerização induzida por/nesses sistemas, como identificar propriedades relevantes para a proposição de compostos com propriedades otimizadas.

2.2.2. Objetivos específicos

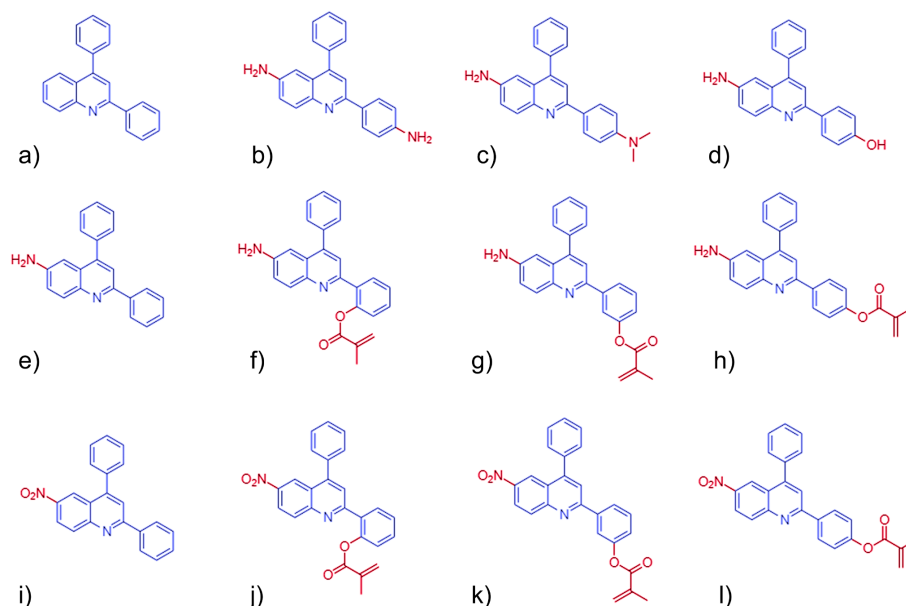
- Avaliar propriedades estruturais, eletrônicas e de reatividade de diferentes derivados quinolínicos;
- Avaliar propriedades de compostos comercialmente utilizados no processo de formação de resinas;
- Avaliar possíveis processos de polimerização de derivados quinolínicos contendo grupos metacrilato.

2.3. MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1. Materiais

A Figura 2.1 ilustra estruturas consideradas no estudo de derivados quinolínicos com grupos metacrilatos e com substituições do grupo éster por amida. Com intuito de facilitar as análises, os derivados foram nomeados em função dos grupos substituintes ligados, respectivamente, ao *core* quinolínico (X) e no substituinte 2-fenil (Y), X-Y, ou seja: a) H-H, b) NH₂-H, c) NH₂-NH₂, d) NH₂-N(CH₃)₂, e) NH₂-oMet, f) NH₂-mMet, g) NH₂-pMet, h) NO₂-H, i) NO₂-oMet, j) NO₂-mMet, k) NO₂-mMet. Tais compostos foram selecionados dada a sua potencialidade como fotoiniciadores, bem como a possibilidade de síntese dos mesmos pelo grupo de pesquisa parceiro deste projeto, liderado pelo Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru.

Figura 2.1. Derivados quinolínicos avaliados: a) H-H, b) NH₂-NH₂, c) NH₂-N(CH₃)₂, d) NH₂-OH, e) NH₂-H, f) NH₂-oMet, g) NH₂-mMet, h) NH₂-pMet, i) NO₂-H, j) NO₂-oMet, k) NO₂-mMet, l) NO₂-mMet. Estrutura básica em azul e grupos laterais em vermelho.

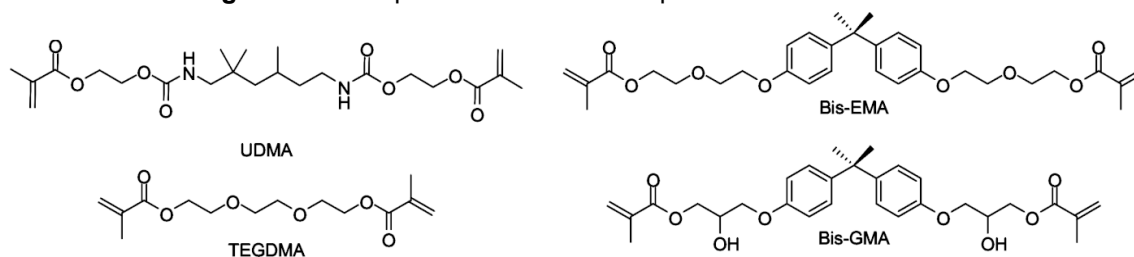


Fonte: Autoria própria

Além destas estruturas, também foram avaliados uma série de compostos comerciais fotopolimerizáveis (CCF) já tradicionalmente empregados em odontologia (BAGHERI; JIN, 2019): uretano dimetacrilato (UDMA), trietileno glicol dimetacrilato

(TEGDMA), bisfenol hidroxietil metacrilato (Bis-EMA), bisfenol-A glicidil metacrilato (Bis-GMA), os quais são apresentados na Figura 2.2.

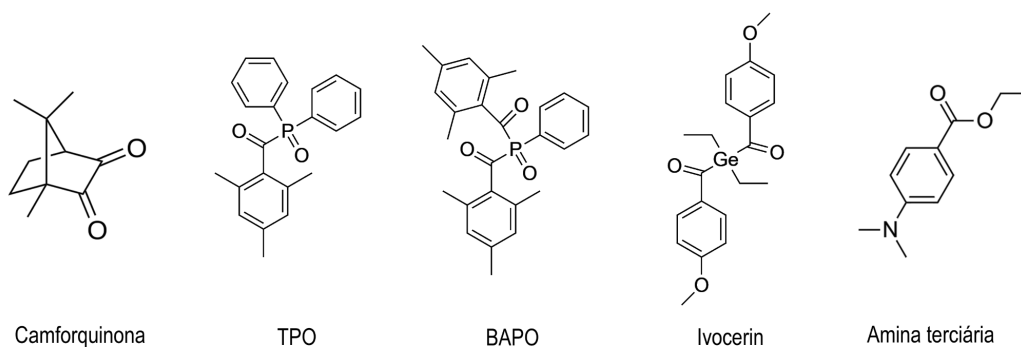
Figura 2.2. Compostos comerciais fotopolimerizáveis avaliados.



Fonte: Autoria própria

Com objetivo de comparar as propriedades dos derivados quinolínicos propostos com os materiais atualmente empregados no processo de fotopolimerização das resinas, os fotoiniciadores comerciais (FC) canforoquinona (CQ), benzoil germânio (Ivocerin), óxido bisalquilfosfínico (BAPO) e óxido monoalquilfosfínico (TPO) foram avaliados, tendo suas estruturas apresentadas na Figura 2.3. Considerando o interesse em avaliar a performance de fotoiniciadores do tipo II, como a CQ e os derivados quinolínicos, foram também avaliadas as propriedades optoeletrônicas de uma amina terciária, etil-4-(dimetilamina) benzoato, usada como co-iniciador no processo de formação destes compostos (ALARCON et al., 2017; LALEVÉE; FOUASSIER, 2015; VOLL; BARNER-KOWOLLIK, 2013).

Figura 2.3. Fotoiniciadores comerciais e amina terciária avaliados, para fins de comparação.



Fonte: Autoria própria

2.3.2. Metodologia

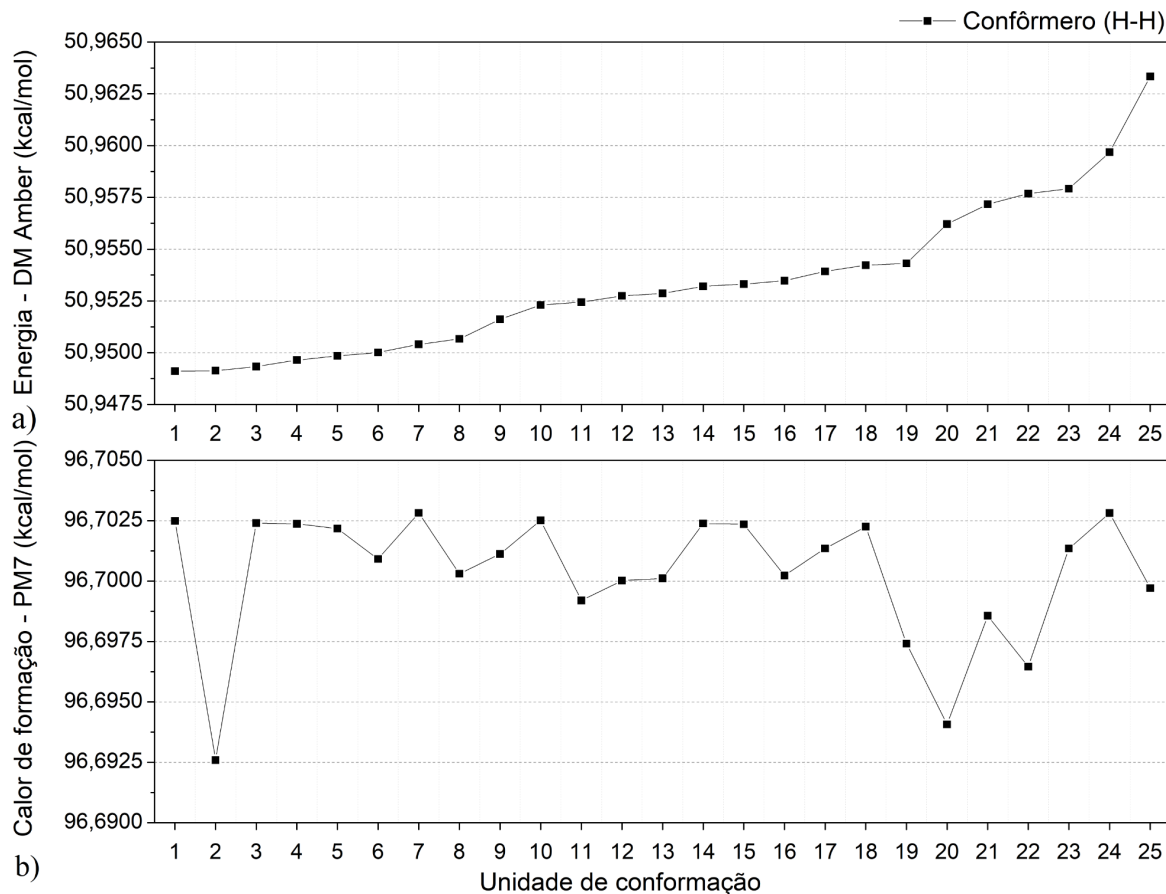
2.3.2.1. Confeção e otimização

As estruturas avaliadas foram inicialmente confeccionadas com o auxílio dos pacotes de modelagem 3D, GaussView 6 (DENNINGTON; KEITH; MILLAM, 2016) e Molden (SCHAFTENAAR; NOORDIK, 2000). Para todas as estruturas foi realizada uma busca conformacional via DM a altas temperaturas (BATAGIN-NETO et al., 2013). Tal abordagem visa gerar estruturas com conformação inicial diversificada para posterior otimização via cálculos de estrutura eletrônica. Para tanto, as estruturas foram colocadas em contato com um reservatório térmico a 1000 K, sendo permitida a sua evolução durante um período de 500 ps. A cada 20 ps foi coletada uma estrutura para posterior otimização, totalizando 25 estruturas para cada composto. Os cálculos de DM foram realizados empregando-se o campo de força AMBER (CORNELL et al., 1995) com o auxílio do pacote computacional Gabedit (ALLOUCHE, 2011).

As estruturas obtidas foram então pré-otimizadas numa abordagem HF/PM7 com o auxílio do pacote computacional MOPAC2016 (STEWART, 1990). As energias totais das estruturas pré-otimizadas foram então comparadas com o intuito de se identificar confôrmers de menor energia para estudos subsequentes, baseados em DFT. Na Figura 2.4 são apresentados os valores de energia total (a) e calor de formação (b) de cada confômero advindos, respectivamente, das simulações via DM e HF/PM7, realizados para o derivado H-H. Vale ressaltar que este procedimento de busca conformacional, (DM + pré-otimização via HF/PM7) foi realizado para todos os compostos apresentados neste estudo antes de serem otimizados via DFT.

A otimização final de geometria dos compostos foi por fim realizada, em vácuo, numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p) com auxílio do pacote computacional Gaussian 16 (FRISCH et al., 2016, p. 16).

Figura 2.4. Ilustração dos parâmetros de energia associados à busca conformacional do composto H-H. a) Energia relativa dos conformêros advindos da DM-Amber. b) Calor de formação dos conformêros estimados após a pré-otimização de geometria via HF/PM7.



Fonte: Autoria própria.

2.3.2.2. Estudo de *benchmark*

A abordagem computacional utilizada neste trabalho foi selecionada a partir de referências bibliográficas (GALINDO et al., 2021; LAURENT; JACQUEMIN, 2013; SUELLEN et al., 2019) e um estudo computacional prévio, comparando resultados experimentais de espectros de absorção óptica com os resultados advindos de nossos cálculos teóricos. Os dados experimentais foram obtidos e cedidos pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho - Departamento de Química - Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru.

Os métodos empregados foram escolhidos com base na análise conjunta entre o tempo computacional requerido e a precisão dos resultados obtidos em relação aos dados experimentais. Os funcionais de correlação e troca e funções de

base selecionados são amplamente utilizados em trabalhos da área de simulação de materiais.

Dada a disponibilidade de dados experimentais, o estudo de *benchmark* foi conduzido para os sistemas: $\text{NH}_2\text{-H}$, $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, $\text{NO}_2\text{-H}$, $\text{NO}_2\text{-oMet}$, $\text{NO}_2\text{-mMet}$ e $\text{NO}_2\text{-pMet}$. As estruturas iniciais destes derivados foram selecionadas a partir dos confôrmeros de maior estabilidade, obtidos da primeira etapa do estudo conformacional (pré-otimização via HF/PM7). Tais estruturas foram otimizadas em vácuo, nas abordagens M06HF/6-311G(d) e B3LYP/6-31G(d,p). O espectro de absorção óptica dos sistemas foi estimado numa abordagem TD-DFT considerando-se dez transições (singleto), em 5 diferentes abordagens:

- Abordagem 1: otimização via M06HF/6-311G(d), cálculo de absorção óptica via TD-DFT/M06HF/6-311G(d), em vácuo;
- Abordagem 2: otimização via B3LYP/6-31G(d,p), cálculo de absorção óptica via TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p), em vácuo;
- Abordagem 3: otimização via B3LYP/6-31G(d,p), cálculo de absorção óptica via TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p), em solução de acetato de etila;
- Abordagem 4: otimização via B3LYP/6-31G(d,p), cálculo de absorção óptica via TD-DFT/wB97XD/6-31G(d,p), em vácuo;
- Abordagem 5: otimização via B3LYP/6-31G(d,p), cálculo de absorção óptica via TD-DFT/wB97XD/6-31G*, em vácuo.

Os dados obtidos para cada derivado foram comparados para a escolha e validação da metodologia empregada.

2.3.2.3. Análise da distribuição de níveis de energia

Foram inicialmente investigadas as alterações induzidas nos níveis de energia dos sistemas modificados (com ramificações laterais) em relação à quinolina não modificada. Tal análise teve como finalidade identificar como os níveis de energia de fronteira dos sistemas (HOMO, orbital ocupado de mais alta energia e LUMO, orbital desocupado de menor energia) são alterados em função da presença de grupos laterais, e como isso influencia as propriedades eletrônicas e ópticas do

composto resultante. As energias dos orbitais de fronteira foram estimadas por meio da análise dos autovalores das equações de Kohn-Sham (KS) (energia dos orbitais de KS) obtidos numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

2.3.2.4. Análise do espectro de absorção

Os espectros de absorção óptica teóricos das estruturas otimizadas foram obtidos em vácuo, numa abordagem TD-DFT, usando funcional de correlação e troca híbrido B3LYP e funções de base 6-31G(d,p). Foram consideradas cinco transições e apenas as primeiras excitações (singlete). A extração de dados e a confecção dos gráficos foram realizadas utilizando os pacotes computacionais Gabedit (ALLOUCHE, 2011) e OriginPro (ORIGINPRO, VERSION 8.5.1, 2011).

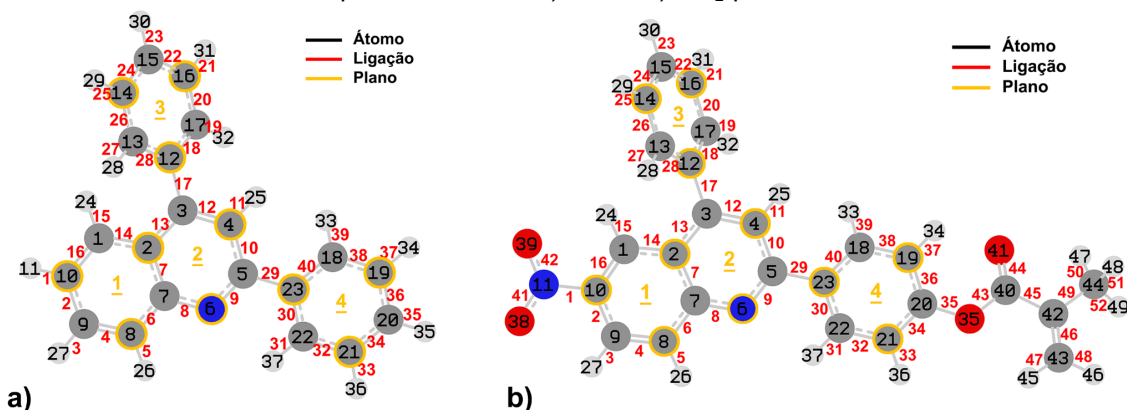
2.3.2.5. Análise das mudanças conformacionais

Alterações estruturais dos compostos foram avaliadas pela análise de variação das distâncias atômicas e planos moleculares de cada fotoiniciador, através de um software especificamente desenvolvido em linguagem Fortran pelo grupo de pesquisa.

Foram avaliadas as alterações promovidas pelos grupos substituintes em relação a estrutura da quinolina H-H e as alterações de geometria promovidas pela fotoexcitação (EES e EET) dos derivados quinolínicos e FC em relação ao EF.

Os derivados quinolínicos (Figura 2.1) foram organizados e classificados de maneira sistemática, de modo a se manter uma mesma numeração básica das estruturas comuns, em relação a cada átomo, ligação atômica e planos diedrais. Como ilustrado na Figura 2.5, a estrutura do NO₂-pMet está arranjada de maneira semelhante ao H-H, de modo a compartilharem as mesmas configurações de numeração e planos diedrais.

Figura 2.5. Posição e classificação dos derivados quinolínicos em relação aos átomos, ligações e planos dihedral, a) H-H e b) NO₂-pMet.



Fonte: Autoria própria

2.3.2.6. Estudos de reatividade

O estudo de reatividade foi realizado por meio dos IFCA, já apresentados na Seção 1.3.2.2. Em especial, é importante ressaltar que os índices f^+ , f^- e f^0 são frequentemente usados na análise de reações que envolvem a interação de agentes externos nucleofílicos, eletrofílicos e radicais livres, respectivamente, sobre o composto de interesse, permitindo identificar sítios preferenciais de polimerização no presente caso.

No que diz respeito aos processos de fotopolimerização, tais descritores foram também estimados no estado excitado (EE). De fato, alguns autores sugerem a plausibilidade do uso das funções de Fukui na análise de reatividade no EE, considerando-se que as tendências de reatividade são inversas àsquelas do estado fundamental (EF) (AYERS et al., 2007; MORELL et al., 2009), ou seja:

$$f_{k(EE)}^+ = f_{k(EF)}^- \quad (5)$$

$$f_{k(EE)}^- = f_{k(EF)}^+ \quad (6)$$

$$f_{k(EE)}^{(2)} = f_{k(EF)}^{(2)} \quad (7)$$

Dada a ausência de teorias formais associadas à análise da reatividade no estado excitado (MORELL et al., 2009), foi realizada a análise de alterações dos índices IFCA considerando-se geometrias otimizadas no estado excitado tripleto

(EET) e no estado excitado singleto (EES) em relação ao EF (ABDEL-MOTTALEB; ALI, 2016).

Os cálculos de otimização usados para prever as geometrias dos sistemas nos estados excitados foram realizados numa abordagem TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Para estimar os IFCA, foram realizados cálculos *single point* (sem otimização de geometria) numa abordagem DFT/B3LYP/6-31G(d,p). As populações eletrônicas foram estimadas por meio da análise populacional de Hirshfeld visando-se evitar a obtenção de índices negativos de difícil interpretação (DE PROFT et al., 2002; ROY; PAL; HIRAO, 1999).

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. Estudo de *benchmark*

Uma das principais preocupações na área de modelagem de materiais, é a escolha adequada de metodologia para a descrição de propriedades de interesse dos compostos sendo avaliados. Neste sentido, foram avaliadas e comparadas 5 diferentes abordagens computacionais na descrição das propriedades ópticas das quinolinas avaliadas em relação aos dados experimentais (posição do pico principal de absorção óptica dos derivados quinolínicos). Dada a disponibilidade de dados experimentais, os seguintes sistemas foram selecionados: NH₂-H, NH₂-NH₂, NO₂-H, NO₂-oMet, NO₂-mMet e NO₂-pMet. Os resultados são sumarizados nas Tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1. Posição dos picos do espectro de absorção teórica e experimental.

Abordagem		1	2	3	4	5
Otimização de geometria		M06HF/ 6-311G(d)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)
Absorção óptica	Experimental	TD-DFT/ M06HF/ 6-311G(d)	TD-DFT/ B3LYP/ 6-31G(d,p)	TD-DFT/ B3LYP/ 6-31G(d,p)	TD-DFT/ wB97XD/ 6-31G(d,p)	TD-DFT/ wB97XD/ 6-31G*
Ambiente	solução	vácuo	vácuo	solução	vácuo	vácuo
NH ₂ -H	378	285	359	373	318	319
NH ₂ -NH ₂	387	290	379	393	325	326
NO ₂ -H	336	257	355	379	318	318
NO ₂ -mMet	337	258	358	380	319	318
NO ₂ -oMet	328	255	354	377	316	318
NO ₂ -pMet	341	262	362	387	320	318

Fonte: Autoria própria

Tabela 2.2. Diferença do pico de absorção óptica teórico em relação ao experimental para cada abordagem.

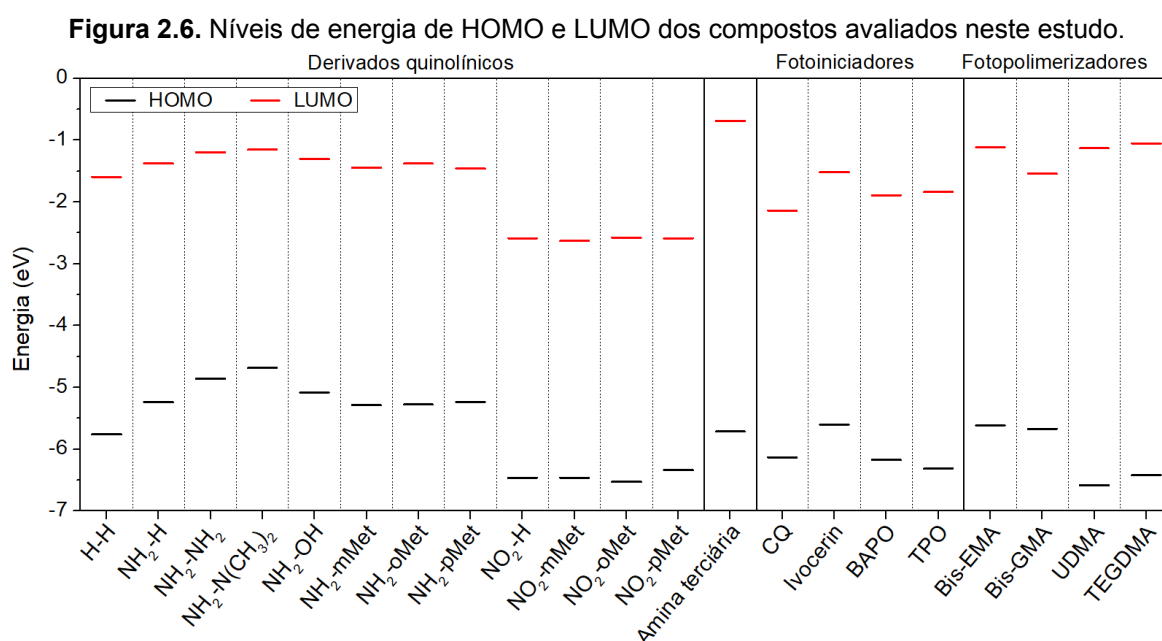
Abordagem	1	2	3	4	5
Diferença relativa ao experimental	%	%	%	%	%
NH ₂ -H	24,60	5,03	1,32	15,87	15,61
NH ₂ -NH ₂	25,06	2,07	1,55	16,02	15,76
NO ₂ -H	23,51	5,65	12,80	5,36	5,36
NO ₂ -mMet	23,44	6,23	12,76	5,34	5,64
NO ₂ -oMet	22,26	7,93	14,94	3,66	3,05
NO ₂ -pMet	23,17	6,16	13,49	6,16	6,74

Fonte: Autoria própria

Como se pode notar, dentre as metodologias empregadas, a Abordagem 2 descreve com maior precisão as propriedades dos 6 derivados. De fato, a aproximação via DFT com o funcional de correlação e troca B3LYP e as funções de base 6-31G(d,p), apresentam bons resultados na descrição de propriedades dos compostos orgânicos, existindo diversos trabalhos na área de simulação de materiais onde tal abordagem é empregada (BARBOZA; GOMES; BATAGIN-NETO, 2021; COLEONE; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2021; COLEONE; LASCANE; BATAGIN-NETO, 2019; LASCANE et al., 2020; OLIVEIRA; BARBOZA; BATAGIN-NETO, 2022; TIRADO-RIVES; JORGENSEN, 2008; TÜRKER; VARIŞ, 2013). Com base nestes dados, os estudos subsequentes foram conduzidos numa abordagem (TD-)DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

2.4.2. Propriedades optoeletrônicas dos compostos

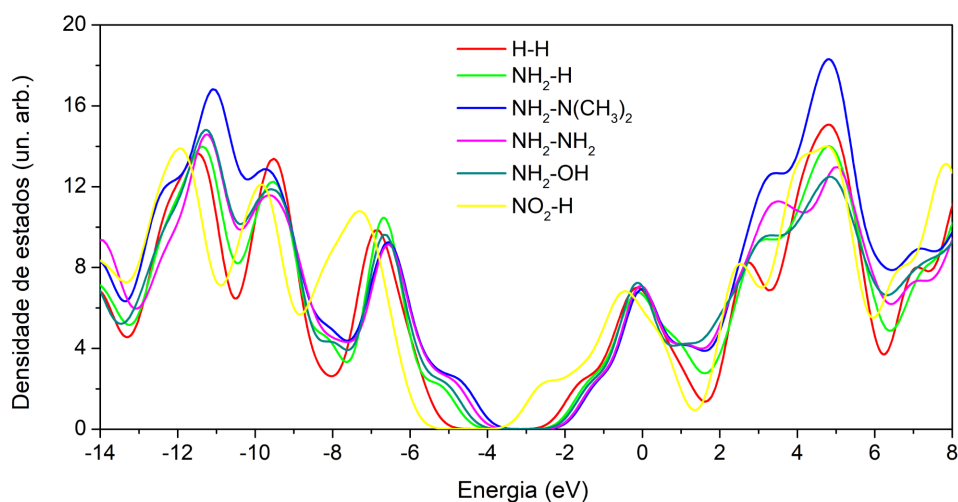
Para melhor entender o processo de fotopolimerização e auxiliar na descrição da resposta óptica dos sistemas, foi avaliada a distribuição dos níveis de energia dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, dos compostos avaliados. A Figura 2.6 apresenta os níveis de energia dos derivados quinolínicos, amina terciária, bem como fotoiniciadores e CCF. As Figuras 2.7-2.10 apresentam as curvas da densidade de estados para cada um dos compostos.



Fonte: Autoria própria

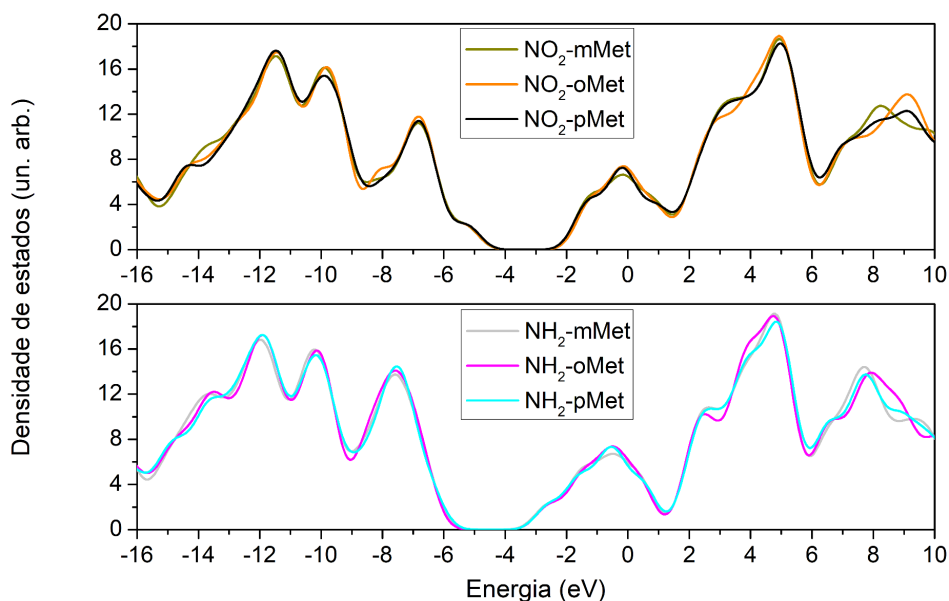
Como se pode notar, alguns dos grupos substituintes promovem deslocamentos significativos dos níveis de fronteira em relação a quinolina não modificada H-H. Em especial, a presença de NO_2 nos derivados $\text{NO}_2\text{-H}$, $\text{NO}_2\text{-mMet}$, $\text{NO}_2\text{-oMet}$ e $\text{NO}_2\text{-pMet}$ reduz os níveis de fronteira para valores próximos aos níveis dos fotoiniciadores (CQ, BAPO e TPO), sugerindo que tais derivados possam possuir propriedades opto-eletrônicas similares a estes materiais. Por outro lado, os sistemas baseados em NH_2 apresentam LUMOs similares aos CCF.

Figura 2.7. Densidade de estados dos derivados quinolínicos não-metacrilados H-H, $\text{NH}_2\text{-H}$, $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, $\text{NH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ e $\text{NO}_2\text{-H}$.



Fonte: Autoria própria

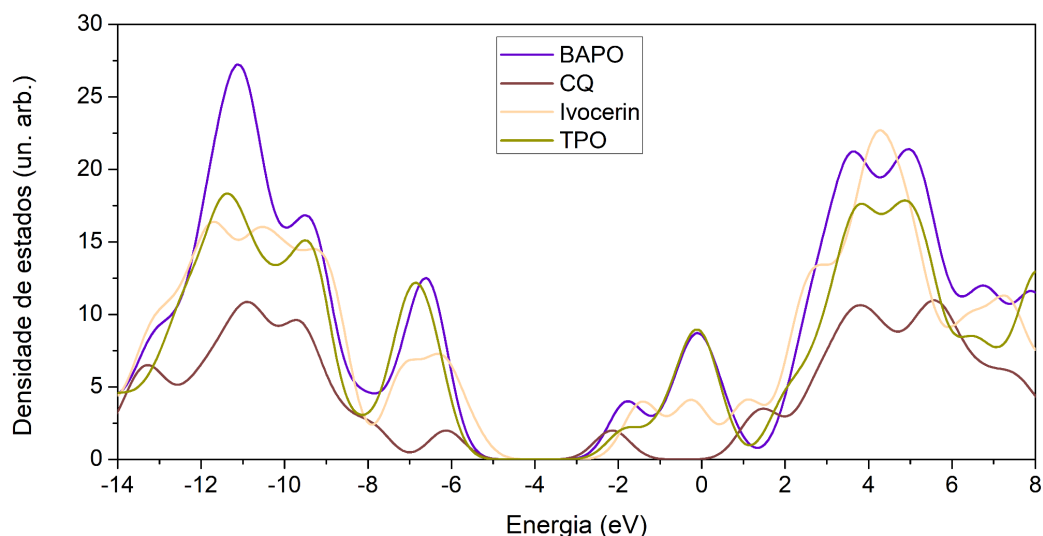
Figura 2.8. Densidade de estados dos derivados quinolínicos metacrilados $\text{NH}_2\text{-oMet}$, $\text{NH}_2\text{-mMet}$, $\text{NH}_2\text{-pMet}$, $\text{NO}_2\text{-oMet}$, $\text{NO}_2\text{-mMet}$ e $\text{NO}_2\text{-pMet}$.



Fonte: Autoria própria

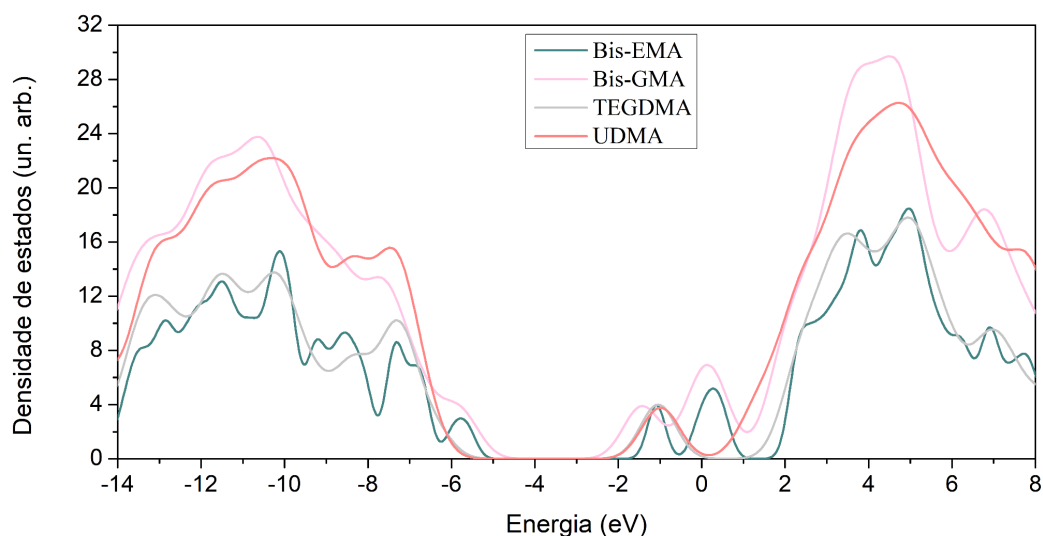
Um fator que merece destaque é a influência pouco significativa dos grupos metacrilados na posição dos níveis de fronteira dos sistemas, o que sugere que os derivados contendo os grupos *m*-Met, *o*-Met e *p*-Met devem possuir propriedades similares aos seus análogos não substituídos. Tais características são ainda mais evidentes nas Figuras 2.7-2.10.

Figura 2.9. Densidade de estados dos FC.



Fonte: Autoria própria

Figura 2.10. Densidade de estados dos CCF.

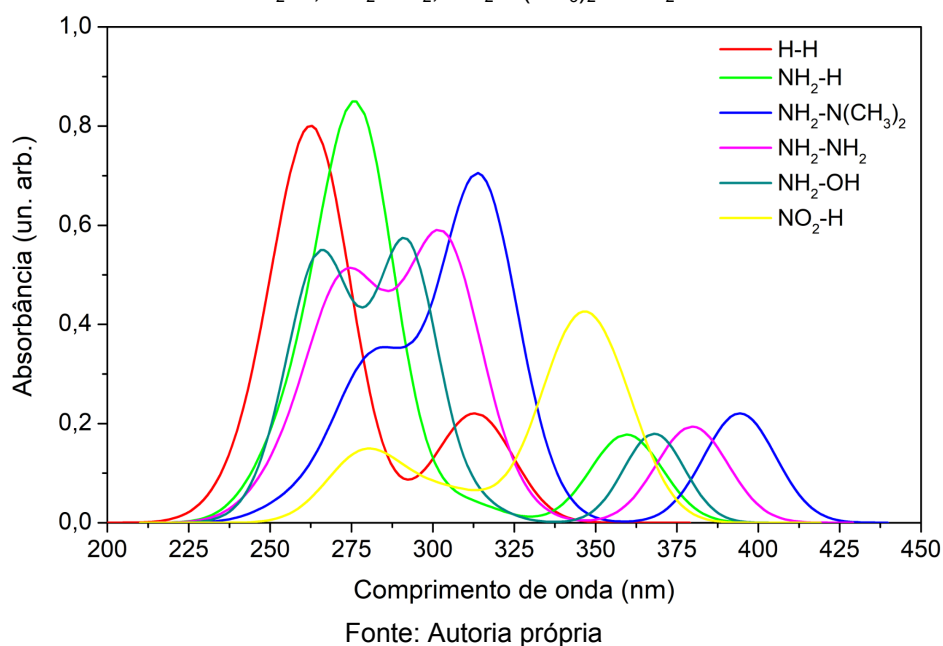


Fonte: Autoria própria

As Figuras 2.11 e 2.12 apresentam os espectros de absorção óptica dos derivados de quinolina. É possível notar que os grupos substituintes promovem um deslocamento nos picos de absorção para o vermelho em relação a quinolina não

modificada, H-H. Os derivados $\text{NH}_2\text{-H}$, $\text{NH}_2\text{-N(CH}_3)_2$ e $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ apresentam um deslocamento considerável para a região do espectro visível nos picos de absorção secundários (em relação ao H-H). Uma mudança apreciável é observada no derivado $\text{NO}_2\text{-pMet}$ (Figura 2.12), neste sistemas nota-se que a presença do grupo metacrilato na substituição *para* desloca o pico de absorção principal para comprimentos de onda próximos do espectro visível. Tal característica indica que, apesar de não promover uma alteração significativa nos níveis de energia dos orbitais de fronteira dos compostos (Figura 2.6), a posição relativa dos grupos metacrilato pode influenciar na distribuição espacial destes orbitais, levando a possíveis alterações nas propriedades ópticas e possivelmente na reatividade dos sistemas.

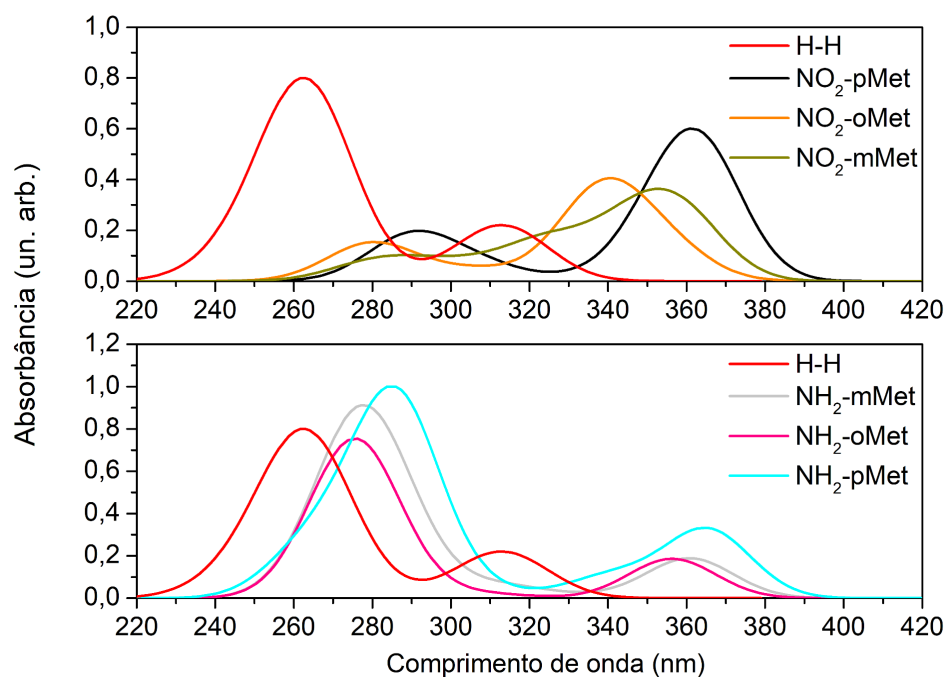
Figura 2.11. Espectro teórico de absorção óptica dos derivados quinolínicos não-metacrilados H-H, $\text{NH}_2\text{-H}$, $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, $\text{NH}_2\text{-N(CH}_3)_2$ e $\text{NO}_2\text{-H}$.



A Figura 2.13 apresenta os espectros de absorção óptica dos FC. Para estes compostos, as curvas normalizadas auxiliam a visualização dos picos na região próxima ao espectro visível. Pode-se observar que tais compostos apresentam absorção óptica em comprimentos de onda acima de 370 nm (primeira transição óptica) (PRATAP et al., 2019).

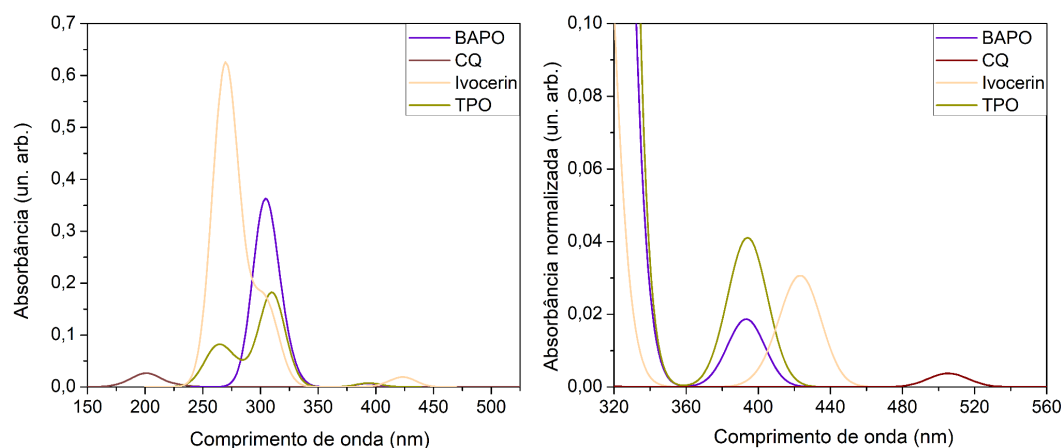
Os espectros de absorção óptica teóricos estimados para os CCF são apresentados na Figura 2.14. Estes materiais absorvem no UV e não participam do processo de absorção óptica na fotopolimerização, uma vez que possuem a função de interagir ativamente com os radicais livres gerados a partir dos fotoiniciadores e amina terciária.

Figura 2.12. Espectro teórico de absorção óptica dos derivados quinolínicos metacrilados $\text{NH}_2\text{-oMet}$, $\text{NH}_2\text{-mMet}$, $\text{NH}_2\text{-pMet}$, $\text{NO}_2\text{-oMet}$, $\text{NO}_2\text{-mMet}$ e $\text{NO}_2\text{-mMet}$ (H-H para fins de comparação).



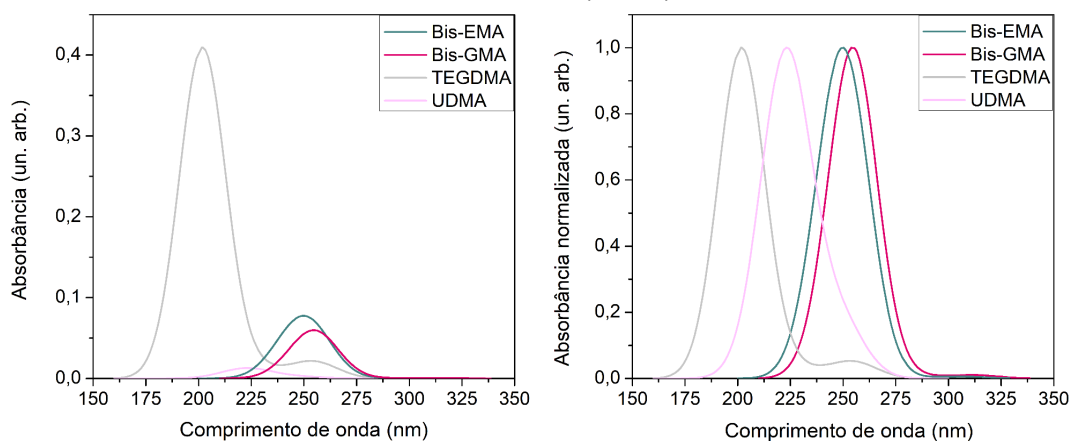
Fonte: Autoria própria

Figura 2.13. Espectro teórico de absorção óptica dos FC: espectro total não normalizado (esquerda) e ampliação do espectro entre 320 e 560 nm (direita).



Fonte: Autoria própria.

Figura 2.14. Espectro teórico de absorção óptica dos CCF: espectro total não normalizado (esquerda) e normalizado (direita).

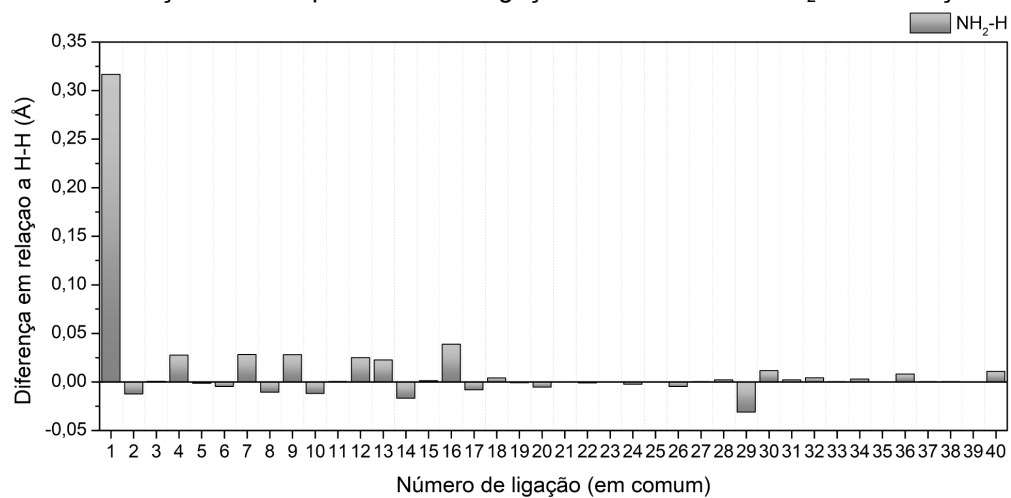


Fonte: Autoria própria.

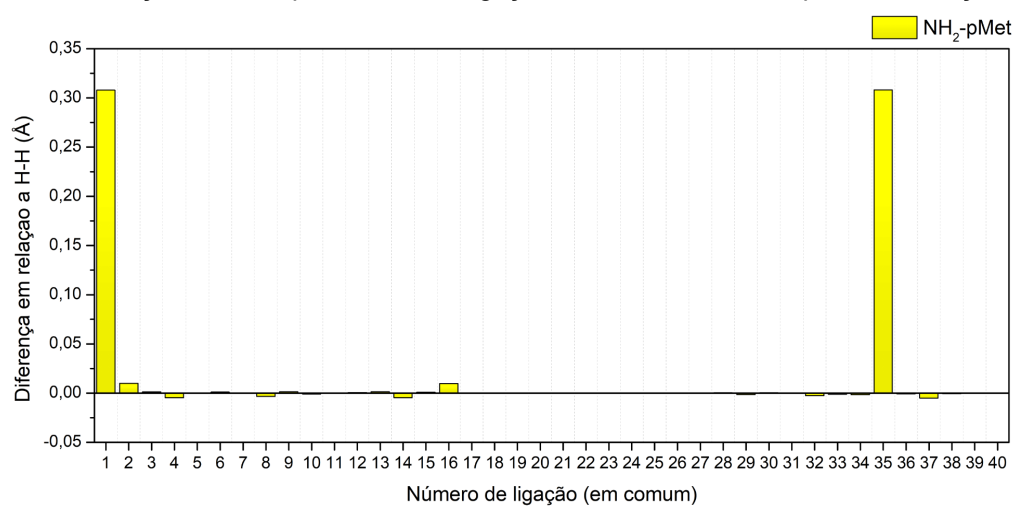
2.4.3. Estudo das mudanças conformacionais dos compostos fotoiniciadores

2.4.3.1. Alterações estruturais promovidas pelos grupos substituintes em relação a quinolina H-H

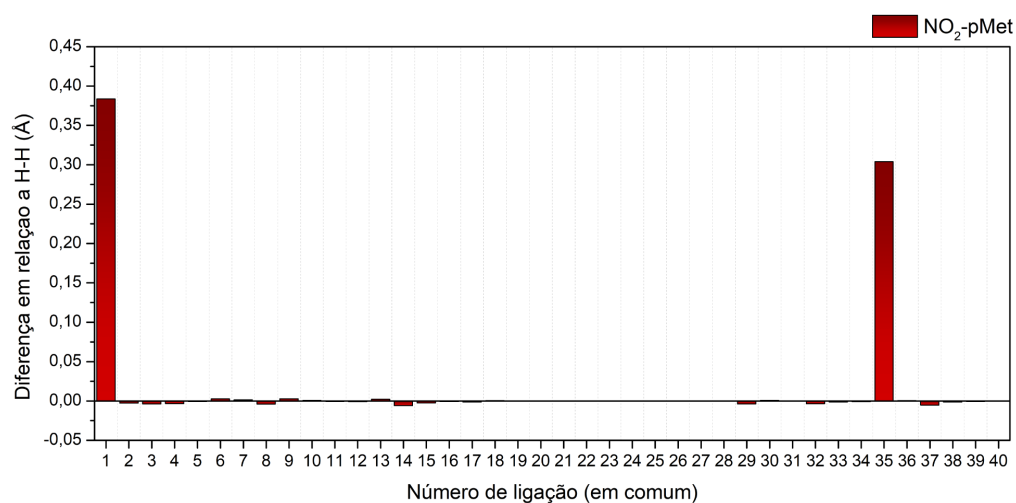
As Figuras 2.15-2.17 ilustram as mudanças estruturais promovidas pela incorporação dos grupos substituintes $\text{NH}_2\text{-H}$, $\text{NH}_2\text{-pMet}$ e $\text{NO}_2\text{-pMet}$ em comparação à quinolina não modificada (H-H), em termos dos comprimentos de ligação. É possível observar que, em relação à estrutura básica, apenas as regiões onde os grupos ligantes são adicionados apresentam alterações significativas de comprimentos de ligação, enquanto nas demais ligações são observadas alterações pouco significativas (inferiores a 0,05 Å). Resultados similares são obtidos para os demais derivados, os quais são sumarizados no Apêndice B por simplicidade (Seção B1, Figuras B1-B8).

Figura 2.15. Variação dos comprimentos das ligações em comum do $\text{NH}_2\text{-H}$ em relação ao H-H.

Fonte: Autoria própria.

Figura 2.16. Variação dos comprimentos das ligações em comum do $\text{NH}_2\text{-pMet}$ em relação ao H-H.

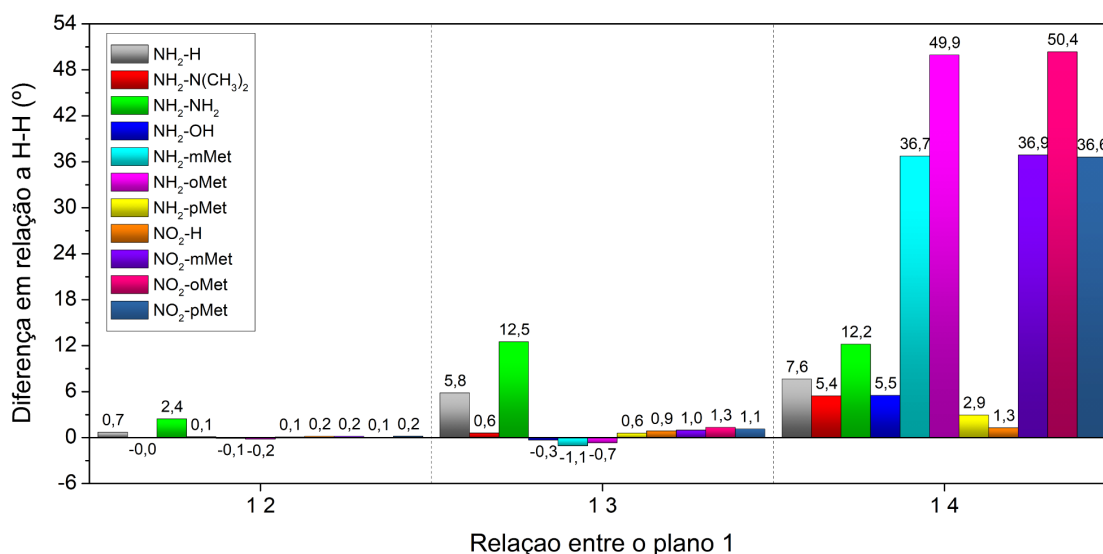
Fonte: Autoria própria.

Figura 2.17. Variação dos comprimentos das ligações em comum do $\text{NO}_2\text{-pMet}$ em relação ao H-H.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 2.18 apresenta as variações observadas nos ângulos diedrais entre os planos 2, 3 e 4 com relação ao plano 1 em cada derivado (vide Figuras 2.1 e 2.5), em comparação ao sistema H-H (a variação dos planos diedrais de cada composto, avaliado isoladamente, é apresentada no Apêndice B, Seção B1, Figura B9). De forma geral, como era de se esperar, alterações pouco significativas são observadas entre a disposição relativa dos planos 1 e 2, os quais compõem o ciclo aromático central da quinolina. Os sistemas $\text{NH}_2\text{-H}$ e $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ apresentam maior alteração angular se comparados aos demais derivados, tanto com relação aos planos 1-2 quanto 1-3, o que é justificado considerando as distorções promovidas pela adição dos grupos amina nos anéis quinolínicos, principalmente por conta das distorções observadas nos heterociclos laterais (planos 3 e 4).

Figura 2.18. Relação entre os planos diedrais dos derivados quinolínicos em comparação com H-H.



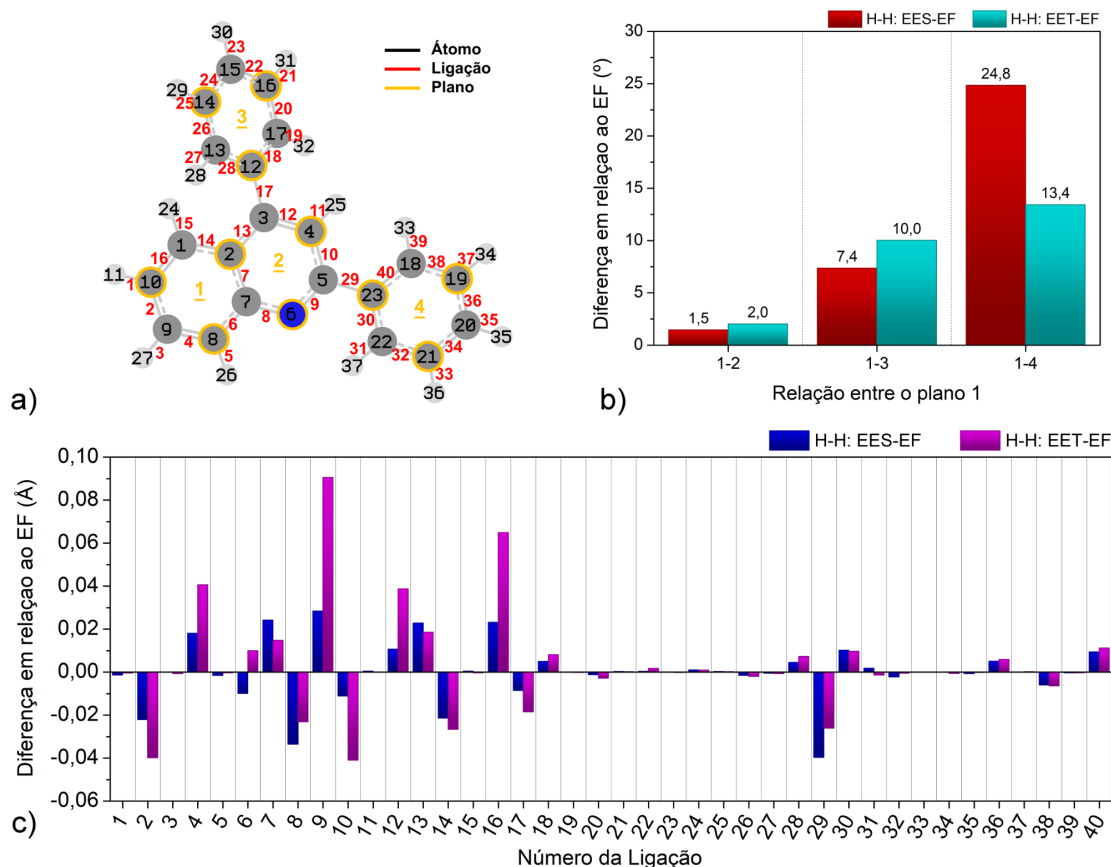
Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, em relação aos planos 4-1, é possível observar que a presença do grupo metacrilato na posição *orto* (sistemas $\text{NH}_2\text{-oMet}$ e $\text{NO}_2\text{-oMet}$) induzem variações de aproximadamente 50° , na disposição do anel lateral, enquanto que $\text{NH}_2\text{-mMet}$, $\text{NO}_2\text{-mMet}$ e $\text{NO}_2\text{-pMet}$ apresentam alterações nos ângulos diedrais próximos a 37° , em relação à H-H. Tais alterações se devem às rotações promovidas nos heterociclos em relação ao anel central. $\text{NH}_2\text{-pMet}$ apresenta variações pouco significativas nos planos diedrais, sendo bastante semelhante ao H-H.

2.4.3.2. Alterações estruturais promovidas pela fotoexcitação dos derivados quinolínicos

Com o objetivo de se analisar possíveis alterações conformacionais induzidas pela fotoexcitação dos sistemas, três distintas configurações foram avaliadas e comparadas: EF, EET e EES. As Figuras 2.19-2.21 ilustram as mudanças estruturais observadas para os derivados H-H, NH₂-pMet e NO₂-pMet (dados relativos aos demais sistemas são apresentados no Apêndice B, Figuras B10-B18).

Figura 2.19. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do H-H; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.

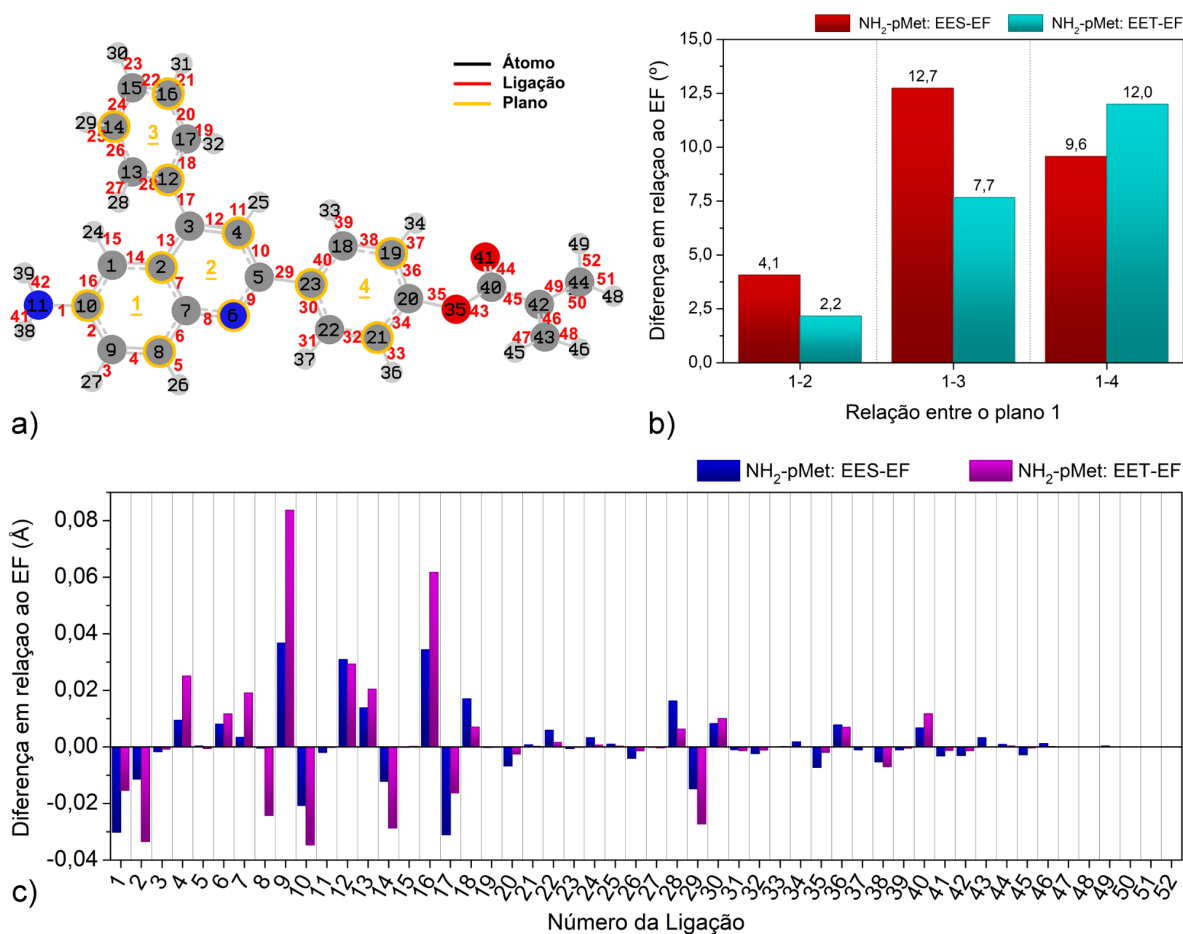


Fonte: Autoria própria.

Nota-se para o sistema H-H uma pequena alteração nos ângulos entre os planos 1-2 nos diferentes estados. O plano 3 apresenta uma alteração de cerca de 7,4° e 10° para os estados EES e EET, respectivamente, enquanto que uma alteração de 24,8° e 13,4° são observadas no plano 4 relativo a EES e EET, respectivamente. Em termos de comprimentos de ligação, os átomos dos

heterociclos centrais (planos 1 e 2) apresentam maior variação, sendo as ligações 4, 10, 12 e 16 alongadas e as ligações 2, 8, 10, 14 e 29 reduzidas. De forma geral, no estado tripleto são observadas maiores alterações estruturais em relação ao EF.

Figura 2.20. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais NH_2 -pMet; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



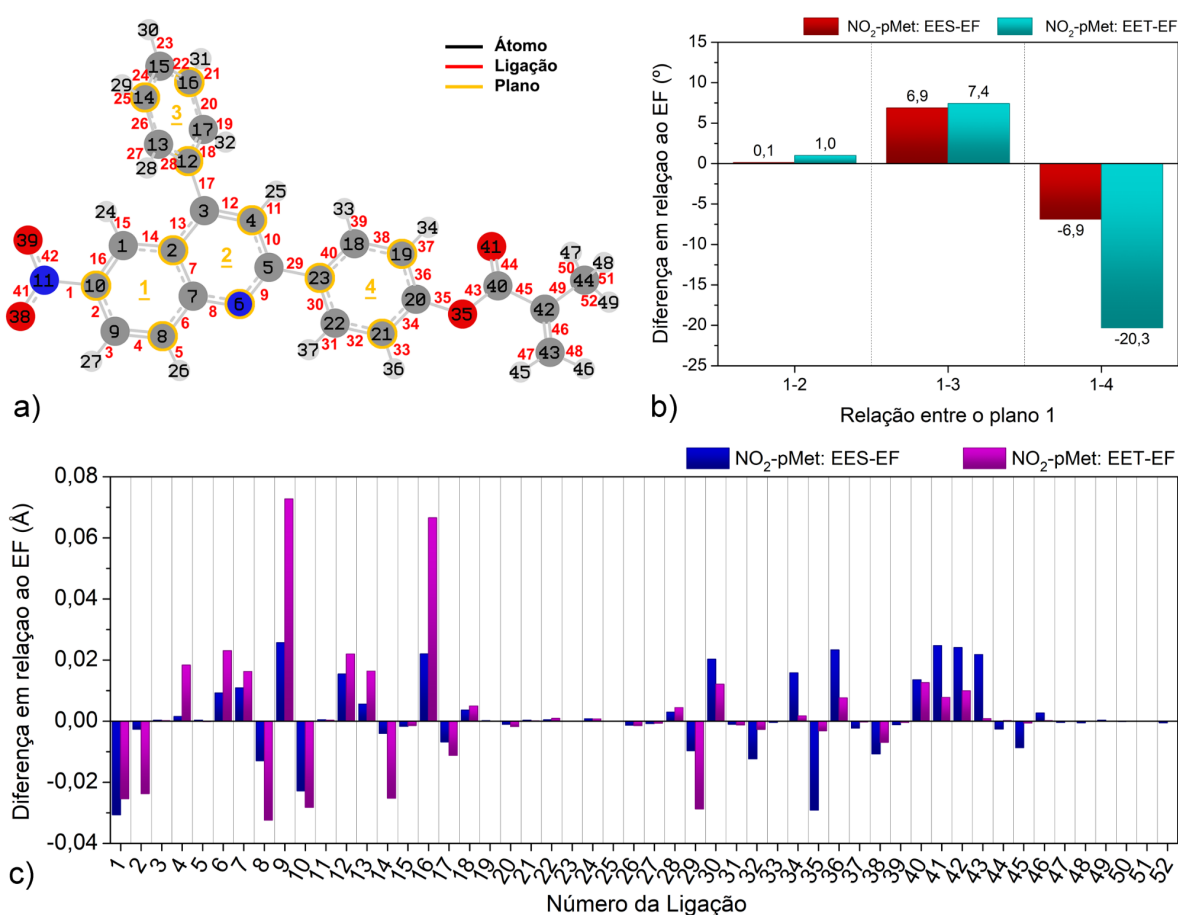
Fonte: Autoria própria.

O NH_2 -pMet apresenta maior distorção nos planos 3 e 4 para o EES enquanto pouca variação é observada entre os planos 1 e 2. Entretanto, em termos de comprimentos de ligação esta região apresenta variações nas distâncias atômicas de maneira muito semelhante ao já observado em H-H, especialmente no EET, com exceção da ligação 1, em que há uma redução associada à presença do grupo amina na substituição lateral.

Em relação ao NO_2 -pMet, são observadas poucas variações angulares entre os planos 1, 2 e 3, enquanto que o plano 4 apresenta maior variação no EET. Os

comprimentos de ligação variam de forma semelhantes ao NH_2 -*p*Met na região dos planos 1, 2 e 3, entretanto para o plano 4 no EES, as ligações 30, 34, 37, 40, 41 e 42, aumentam levemente em relação ao EF, enquanto que as 35, 38 e 45 apresentam redução do comprimento.

Figura 2.21. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do NO_2 -*p*Met; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



Fonte: Autoria própria.

De forma geral, observa-se que nos EES e EET os diferentes derivados quinolínicos apresentam alterações estruturais muito semelhantes aos sistemas H-H, NH_2 -*p*Met e NO_2 -*p*Met, motivo pelo qual são apenas sumarizados no Apêndice B (Seção B2, Figuras B10-B18). De maneira semelhante, é possível observar que os FC também não apresentam alterações significativas de geometria nos estados excitados, sendo apenas observadas variações nos comprimentos de ligação dos átomos de oxigênio centrais e os carbonos ligados ao seu redor. Os dados de

análise estrutural dos FC são também apresentados no Apêndice B, por simplicidade (Figuras B19-B22).

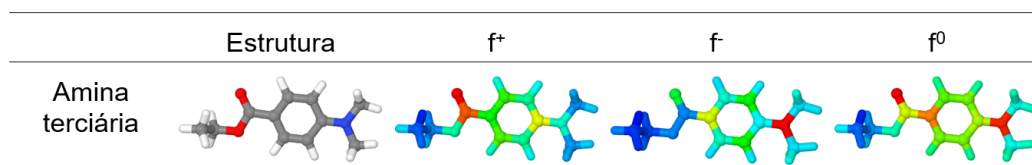
De maneira geral, ao avaliar todos os sistemas, pode-se afirmar que as mudanças estruturais promovidas pelos estados de excitação não estão diretamente relacionadas com a reatividade dos compostos, uma vez que, as principais alterações são associadas às mudanças na densidade eletrônica (como discutido na Seção 2.4.2, Figura 2.6) e na distribuição de cargas (como será discutido na Seção 2.4.4.3).

2.4.4. Estudo de reatividade via IFCA

2.4.4.1. Compostos comerciais: reatividade local considerando estruturas otimizadas no EF

As Figuras 2.22-2.24 apresentam mapas de cores associados aos IFCA dos diferentes compostos comercialmente utilizados no processo de fotopolimerização de resinas: i) co-iniciador (Figura 2.22), ii) fotoiniciadores (Figura 2.23) e iii) CCF (Figura 2.24). Sítios em vermelho e azul indicam regiões de maior e menor reatividade, respectivamente. As demais cores indicam regiões com reatividade intermediária, seguindo uma escala RGB (vermelho > laranja > amarelo > verde > azul).

Figura 2.22. Índices de reatividade IFCA do co-iniciador, amina terciária.

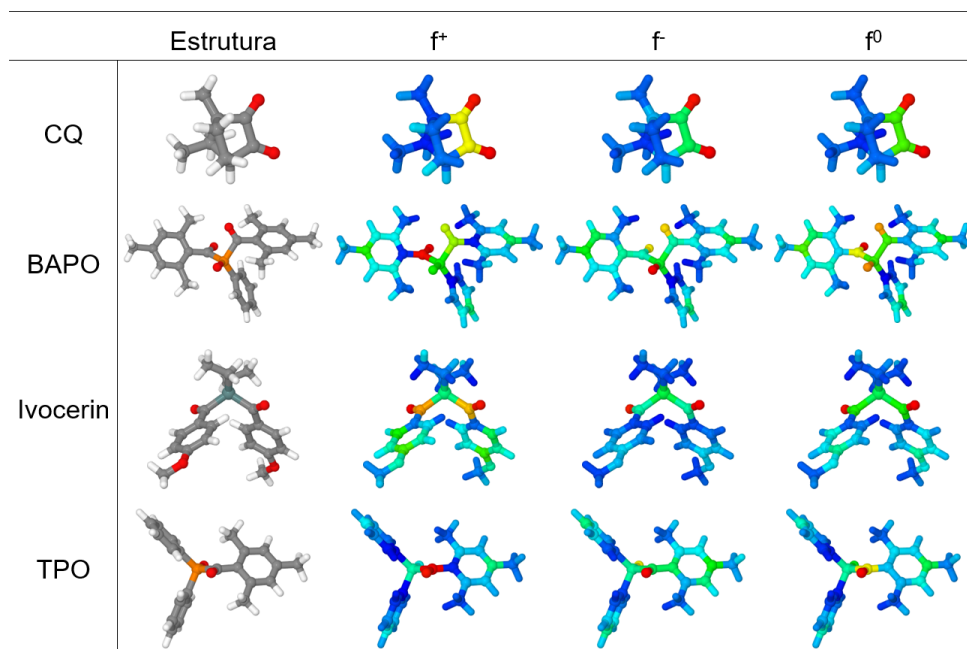


Fonte: Autoria própria.

Os dados obtidos para os fotoiniciadores indicam as regiões com ligações duplas de oxigênio como as mais reativas em todos os casos (Figura 2.23). Tais regiões são conhecidas por induzirem a formação de radicais durante o processo de fotoexcitação (TOPA; ORTYL, 2020). No caso da CQ, tal efeito é acompanhado da interação deste composto com uma amina terciária. Pela análise das Figuras 2.6 e 2.13, pode-se considerar que o processo de fotoexcitação da CQ pode ser acompanhado por um processo de transferência eletrônica da amina terciária para o

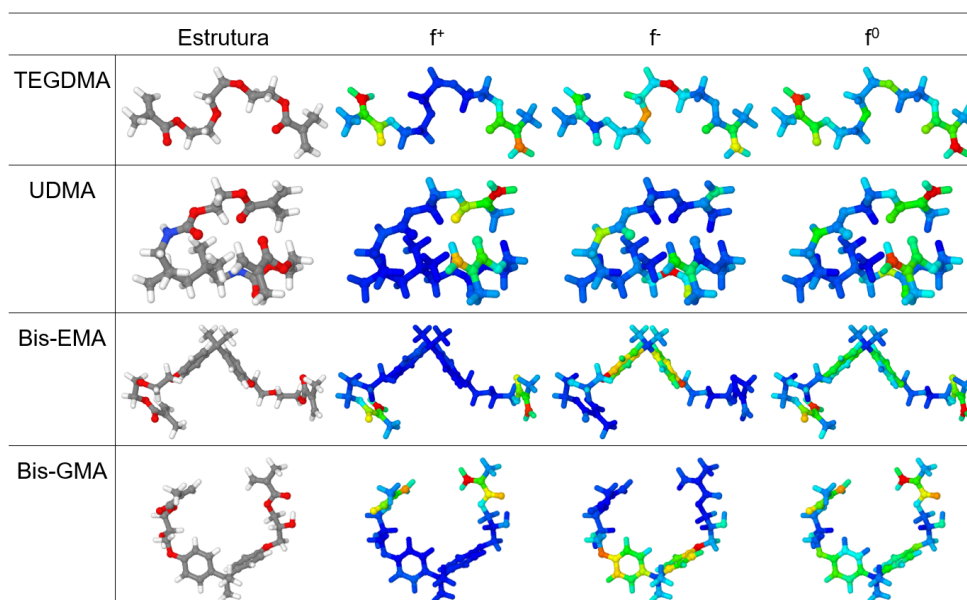
fotoiniciador, compatível com uma alta reatividade relativa a f^- (interação com agentes externos eletrofílicos) da amina sobre o átomo de nitrogênio.

Figura 2.23. Índices de reatividade IFCA dos compostos FC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 2.24. Índices de reatividade IFCA dos compostos CCF.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 2.24 apresenta os índices de reatividade dos CCF. Para estes compostos, o descritor de maior relevância é o f^0 (interação com radicais livres

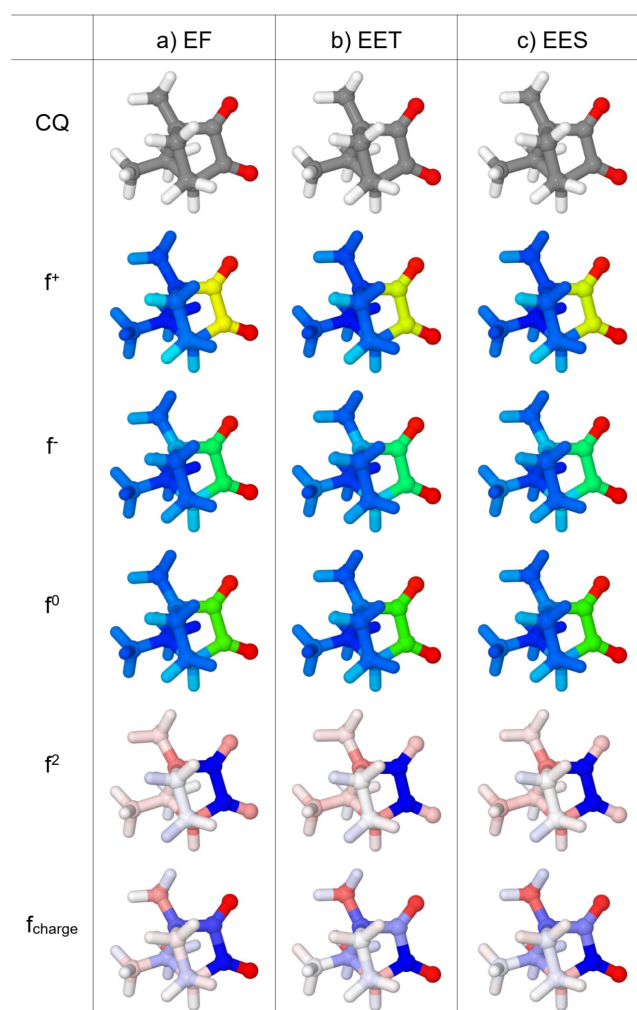
externos). Neste contexto, pode-se observar que as regiões mais reativas estão localizadas sobre os átomos de carbono do grupo metacrilato, evidenciando a sua potencialidade de reticulação na presença de radicais fotogerados.

2.4.4.2. Compostos comerciais: reatividade local considerando estruturas otimizadas no EF, EES e EET

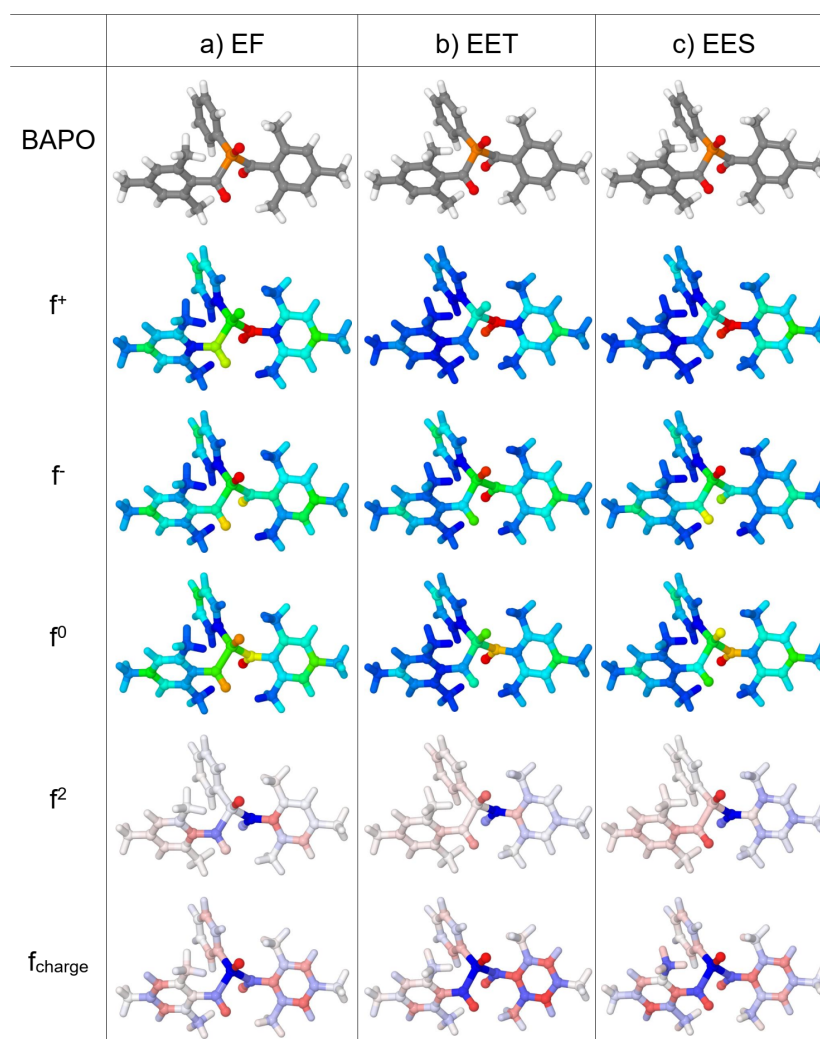
Nas Figuras 2.25-2.28 são apresentadas as comparações entre os descritores de reatividade dos FC considerando geometrias otimizadas nos diferentes estados: EF, EES e EET. O TPO não foi avaliado no EET pois não foi possível a obtenção de uma estrutura estável e otimizada nesta configuração. Os descritores aqui apresentados seguem a mesma interpretação utilizada na Seção 1.4.1 do capítulo anterior.

Os índices de reatividade indicam os oxigênios centrais como as regiões de maior reatividade dos FC nos 3 estados. Dados associados a $f^{(2)}$ e f_{charge} apontam que os carbonos ligados a estes oxigênios reativos também são favoráveis a interações efetivas, ou seja, apresentam sítios positivamente carregados ($f_{charge} > 0$) sobre regiões com tendência a receber elétrons ($f^{(2)} > 0$).

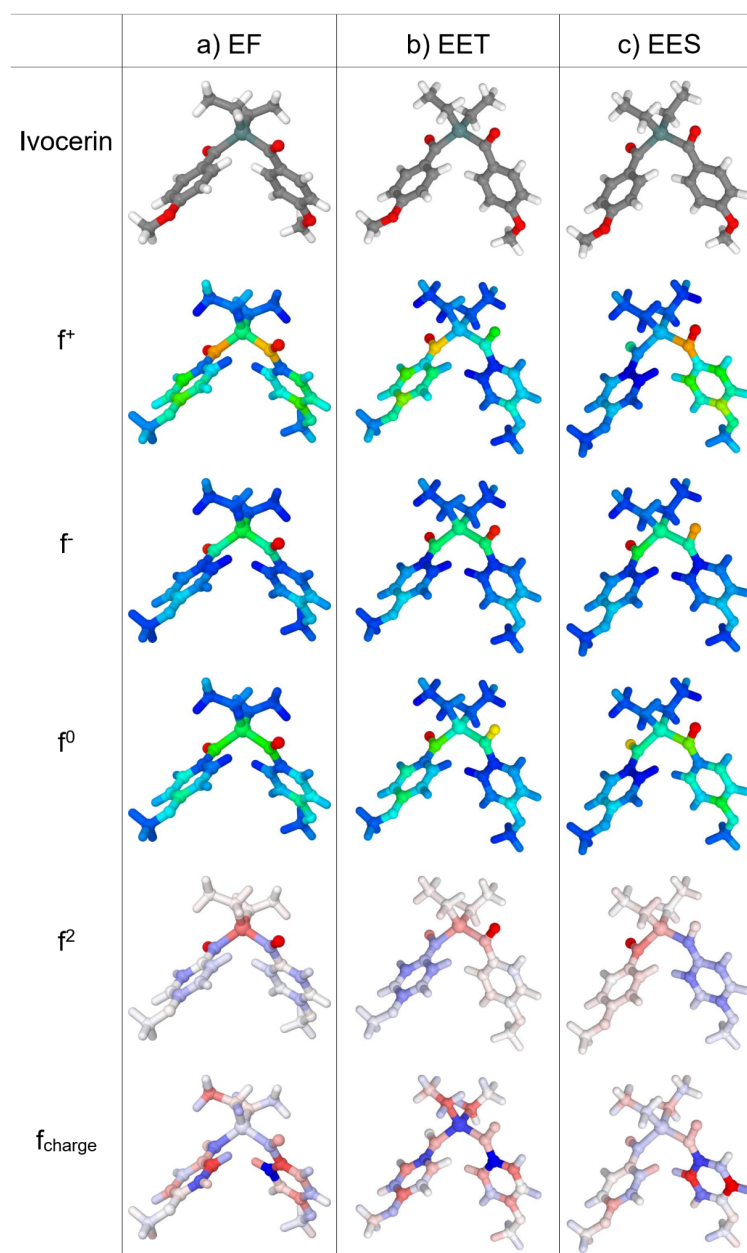
De maneira geral, as alterações estruturais nos estados excitados não são capazes de promover mudanças significativas na posição dos centros de alta reatividade ou na distribuição de cargas das regiões mais ativas, sendo responsáveis apenas por alterar a sua intensidade relativa. Mudanças mais significativas foram observadas para o Ivocerin, onde os carbonos ligados aos oxigênios apresentaram uma inversão na reatividade e no valor das cargas, tanto no EET quanto no EES.

Figura 2.25. Descritores de reatividade da CQ relativos ao EF, EET e EES.

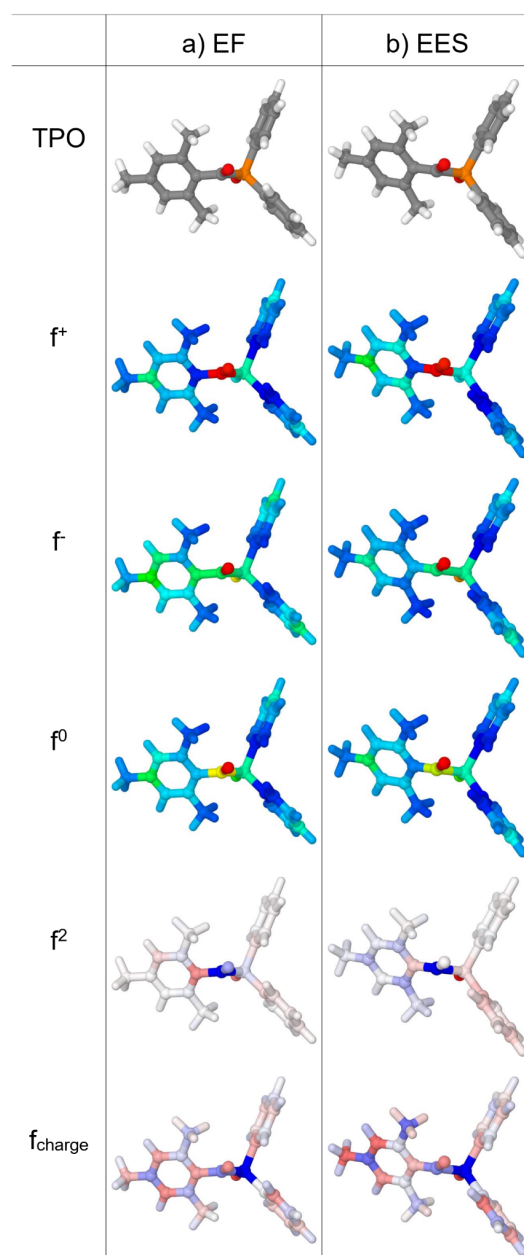
Fonte: Autoria própria.

Figura 2.26. Descritores de reatividade do BAPO relativos ao EF, EET e EES.

Fonte: Autoria própria.

Figura 2.27. Descritores de reatividade do Ivocerin relativos ao EF, EET e EES.

Fonte: Autoria própria.

Figura 2.28. Descritores de reatividade do TPO relativos ao EF, EET e EES.

Fonte: Autoria própria.

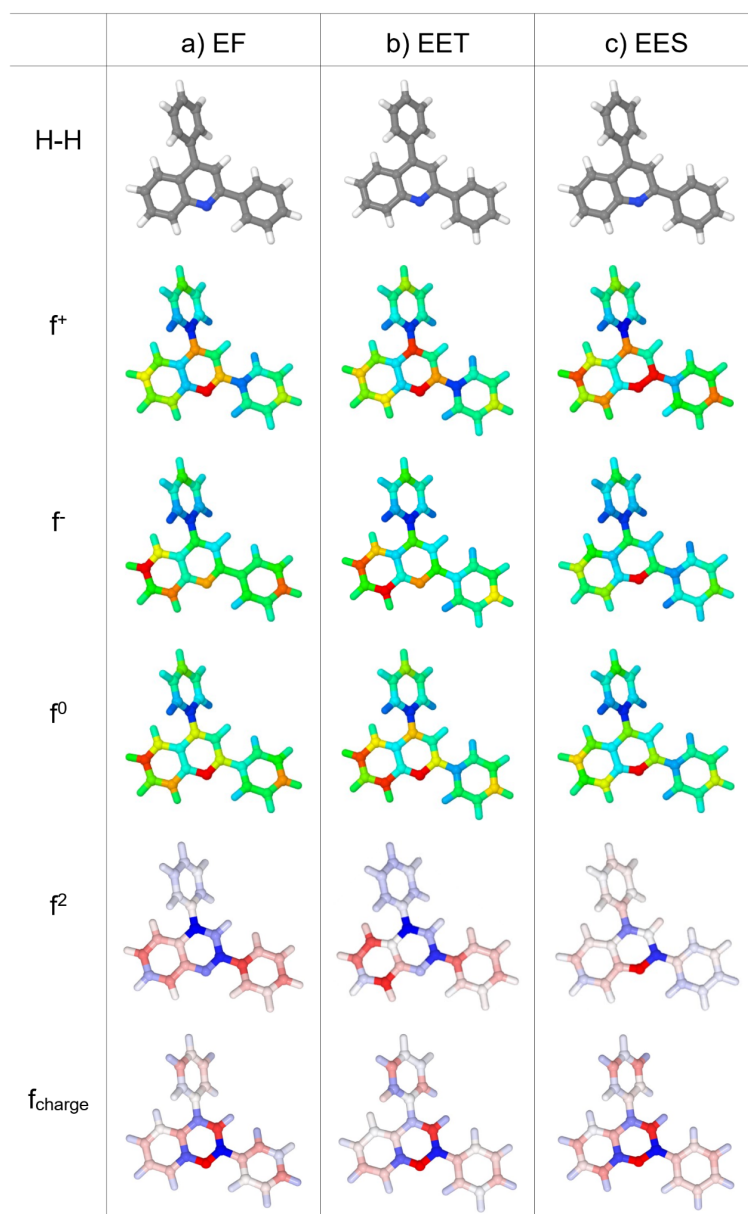
2.4.4.3. Estudo de reatividade dos derivados de quinolina

Conforme os resultados advindos dos sistemas comerciais, buscou-se nesta seção, avaliar os descritores de reatividade dos derivados quinolínicos, no sentido de se identificar características desejáveis destes materiais como fotoiniciadores ou compostos fotopolimerizáveis. Tais compostos foram avaliados nas 3 diferentes conformações, EF, EET e EES, com objetivo de analisar a influência da alteração de estados na reatividade dos sistemas. Nas Figuras 2.29-2.40 são apresentados os descritores de reatividade de cada derivado nos 3 estados. A posição e numeração dos átomos de cada derivado estão configurados de acordo com a Figura 2.5.

De modo geral pode-se fazer as seguintes considerações:

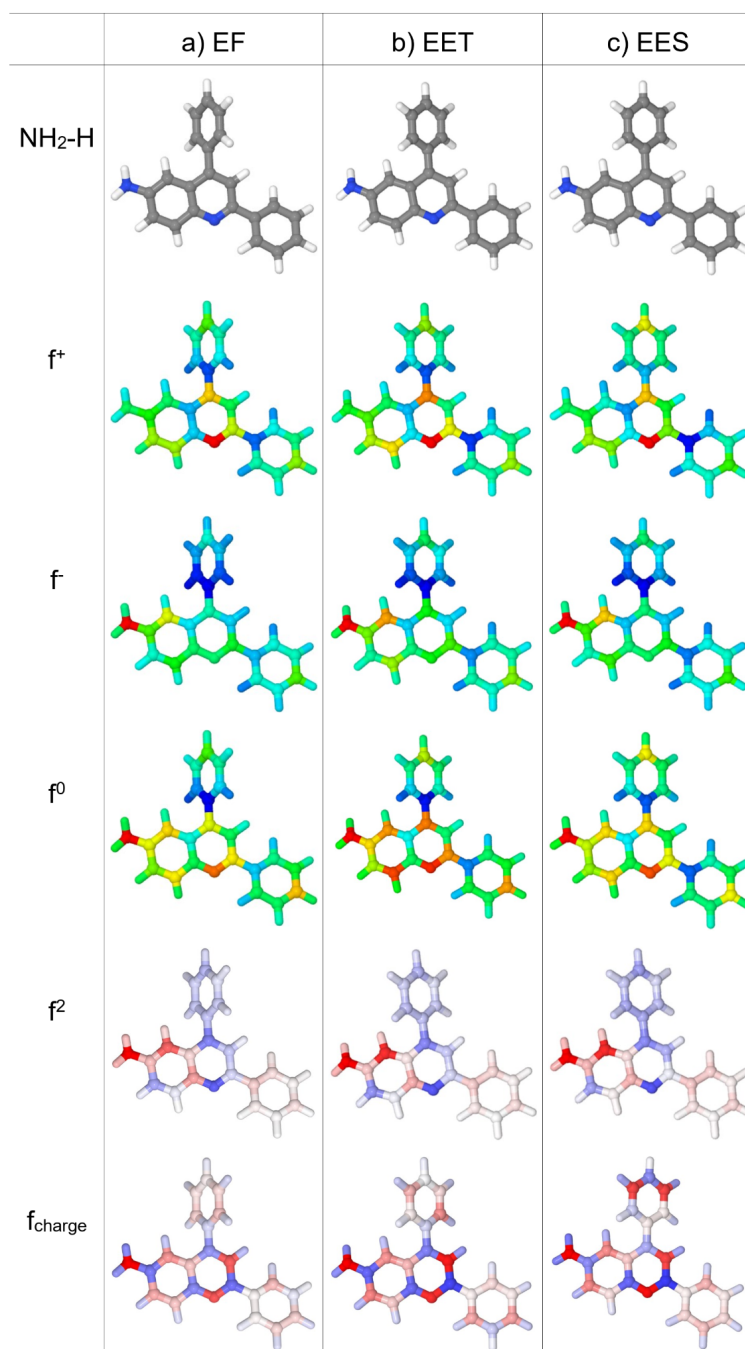
- H-H apresenta alta reatividade no EF sobre os átomos de N6 e C10. No EET nota-se que as regiões de maior reatividade se tornam acentuadas, porém apresenta uma redução de reatividade no EES. Em termos de f^2 e f_{charge} , não são observadas alterações significativas na distribuição de cargas nos estados excitados, no entanto, para f^2 no EES, o N6 deixa de ser uma região aceitadora e passa a ser doadora. Os descritores em EF indicam que C3 e C5 são sítios eletropositivos com tendência a receberem elétrons, enquanto C10, C20 e C23 são eletronegativos, com tendência a doar elétrons; tais características indicam que estas são regiões propícias a interações efetivas, que favorecem a transferência de cargas em uma possível interação química;
- NH₂-H apresenta alta reatividade no EF sobre o N6 e N11. Observa-se um leve aumento da reatividade no EET, em especial sobre o C8, enquanto que no EES é bastante similar a EF. f^2 e f_{charge} sugere N11 como uma região doadora e negativamente carregada, enquanto que C3, por sua vez, apresenta carga eletrostática negativa com capacidade aceitadora. É interessante notar que a presença do substituinte NH₂ anexado ao anel quinolínico promove alterações em f^2 , especialmente nas regiões eletrodoadoras. Tal alteração não é tão significativa para f_{charge} .

Figura 2.29. Descritores de reatividade do derivado H-H relativos ao EF, EET e EES.

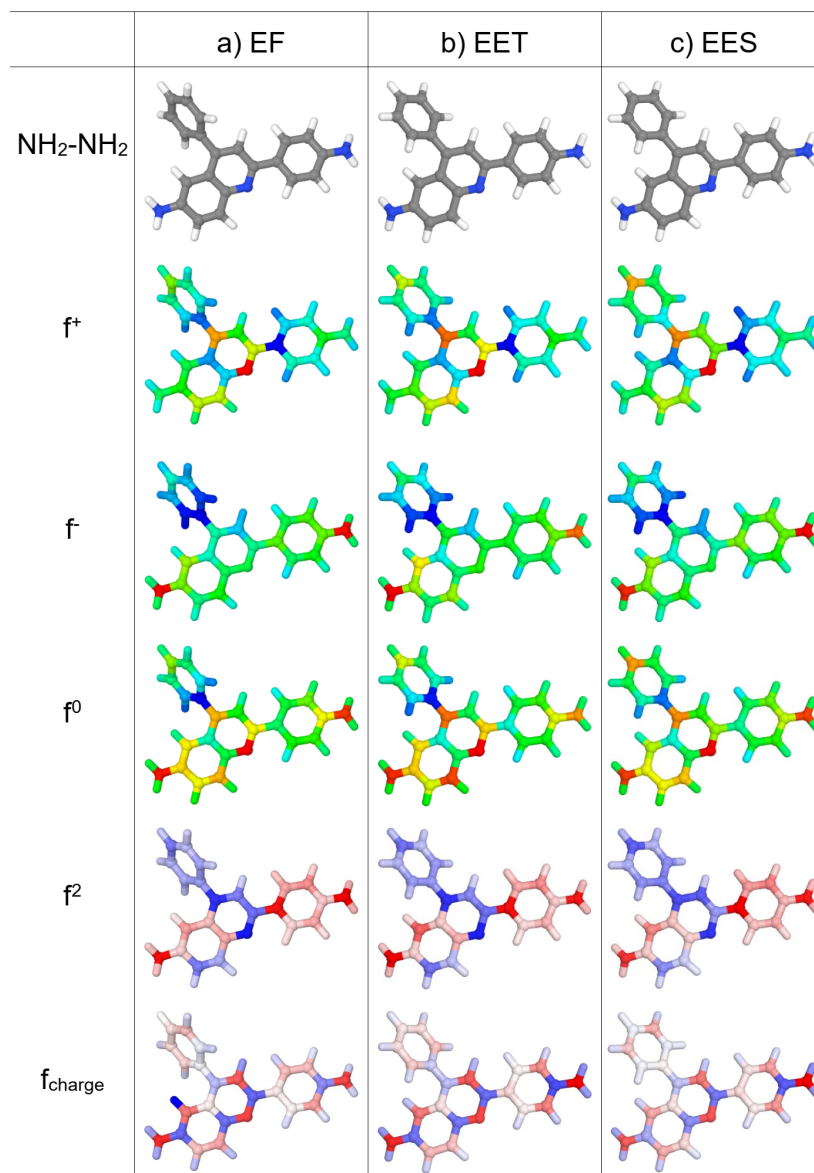


Fonte: Autoria própria.

Figura 2.30. Descritores de reatividade do derivado $\text{NH}_2\text{-H}$ relativos ao EF, EET e EES.

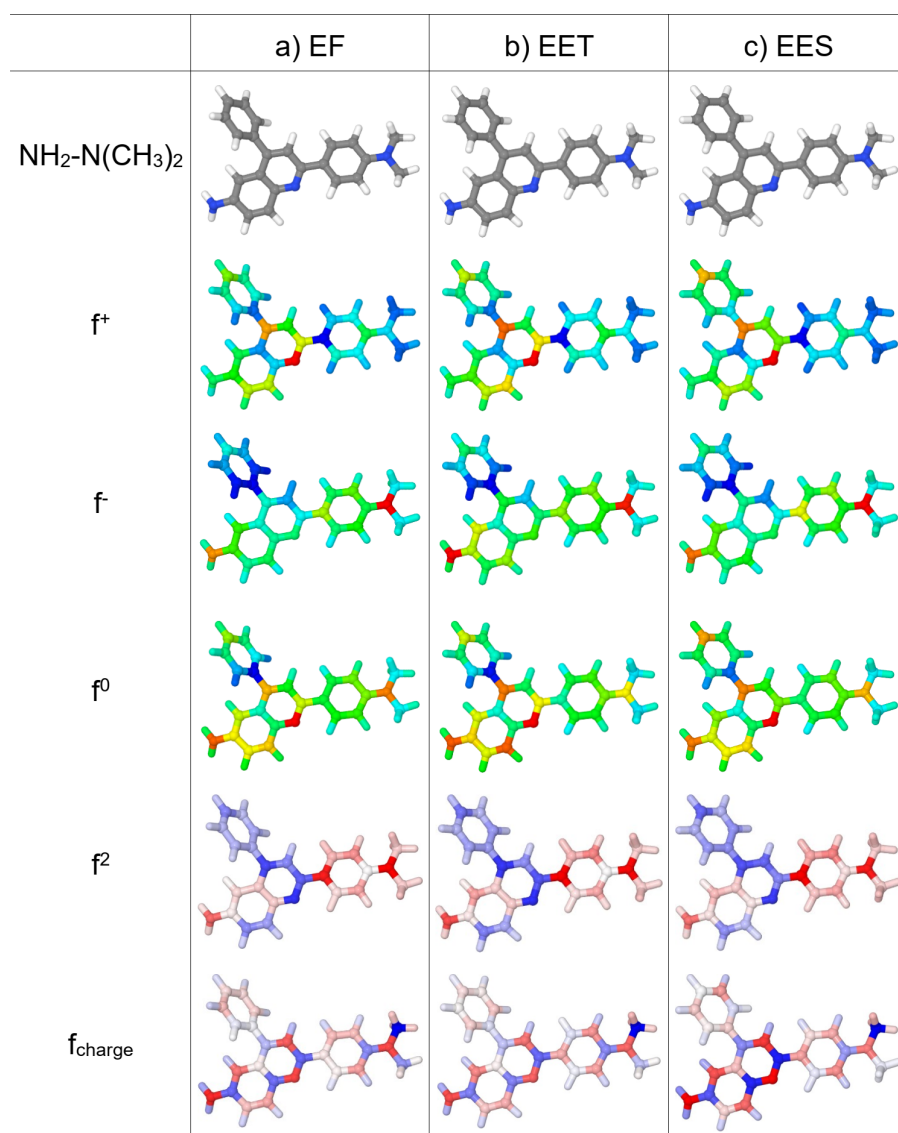


Fonte: Autoria própria.

Figura 2.31. Descritores de reatividade do derivado $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ relativos ao EF, EET e EES.

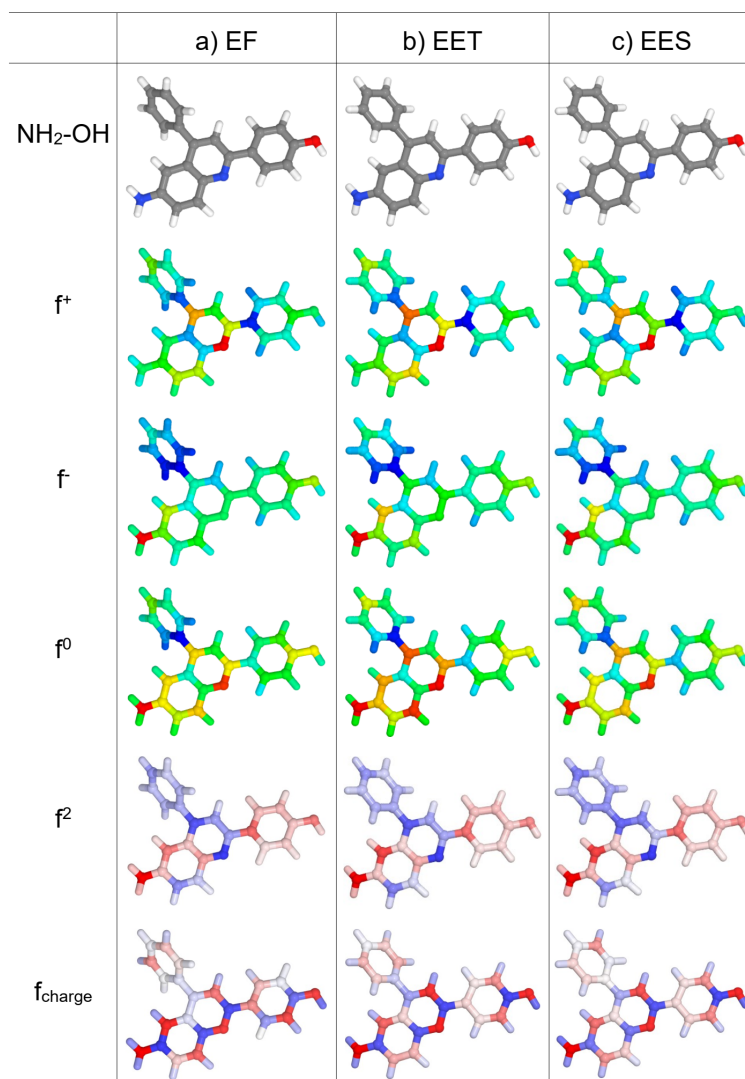
Fonte: Autoria própria.

Figura 2.32. Descritores de reatividade do derivado $\text{NH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ relativos ao EF, EET e EES.

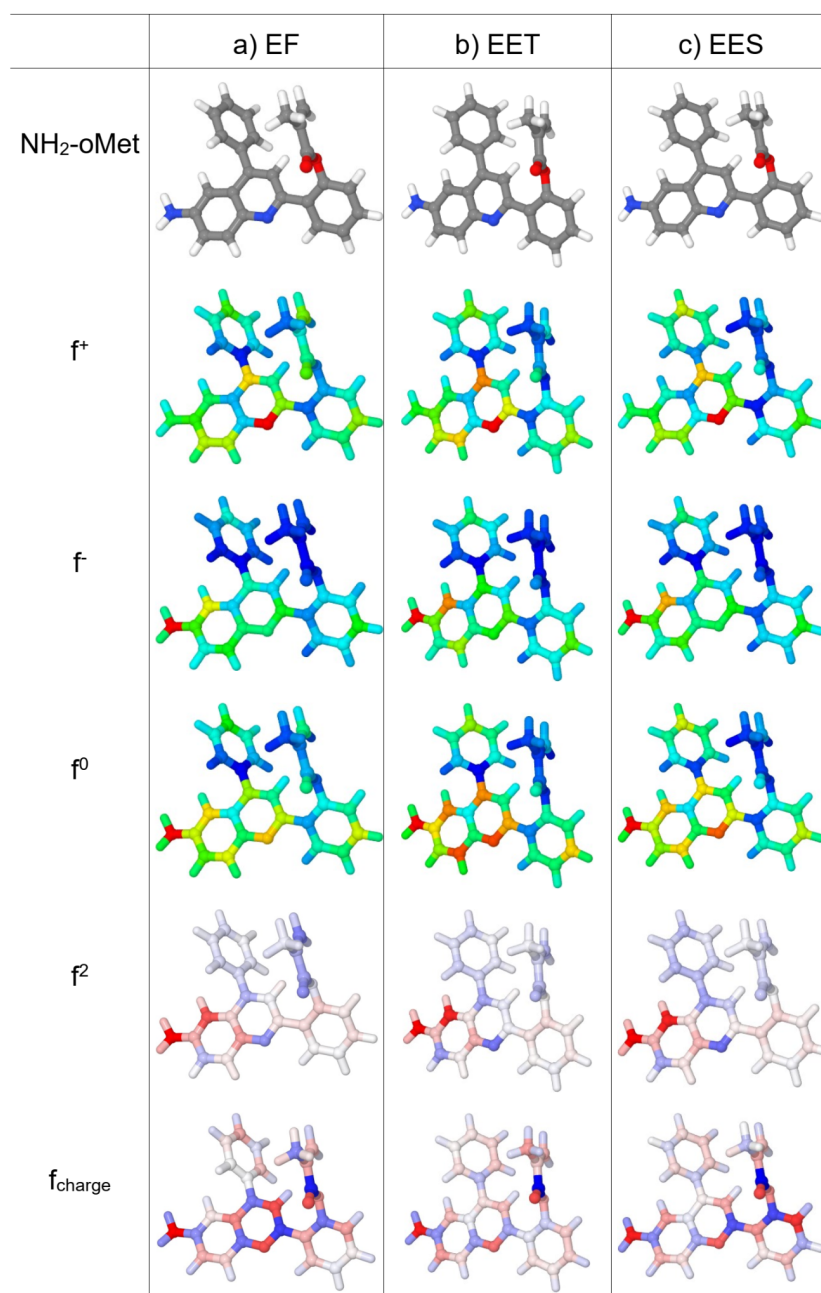


Fonte: Autoria própria.

Figura 2.33. Descritores de reatividade do derivado $\text{NH}_2\text{-OH}$ relativos ao EF, EET e EES.

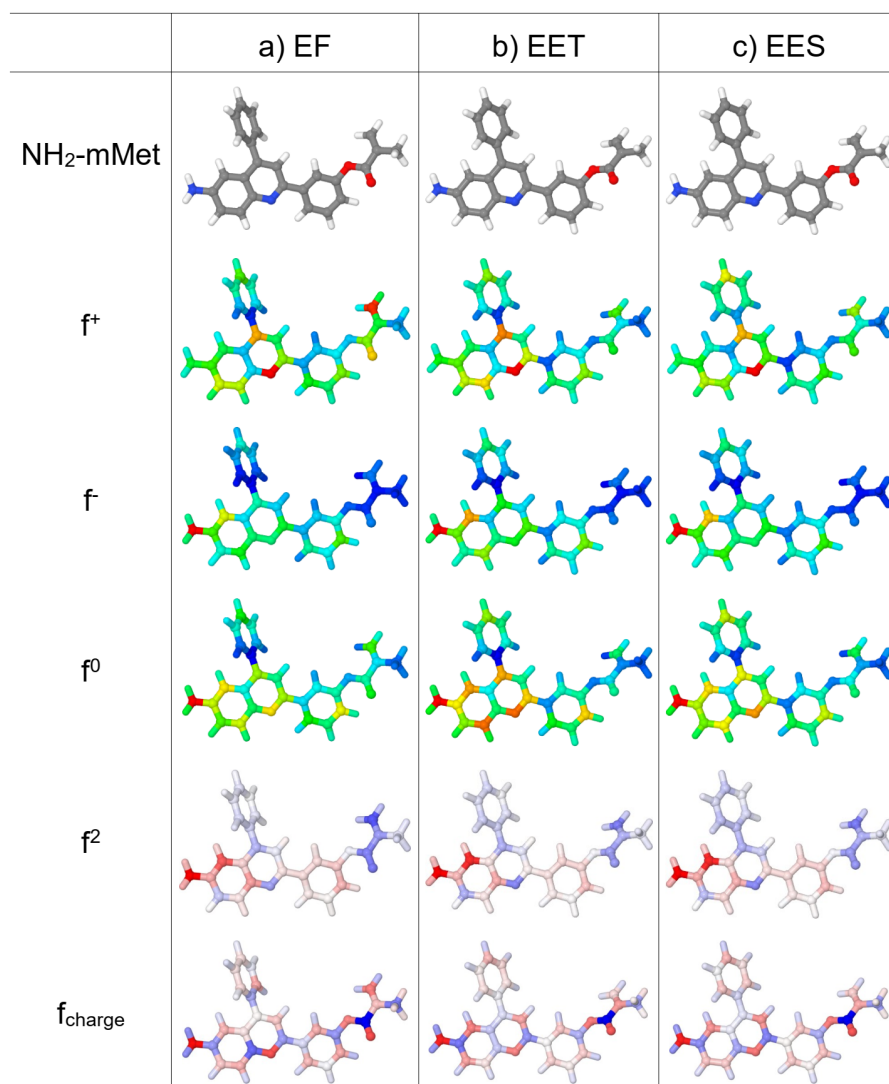


Fonte: Autoria própria.

Figura 2.34. Descritores de reatividade do derivado $\text{NH}_2\text{-oMet}$ relativos ao EF, EET e EES.

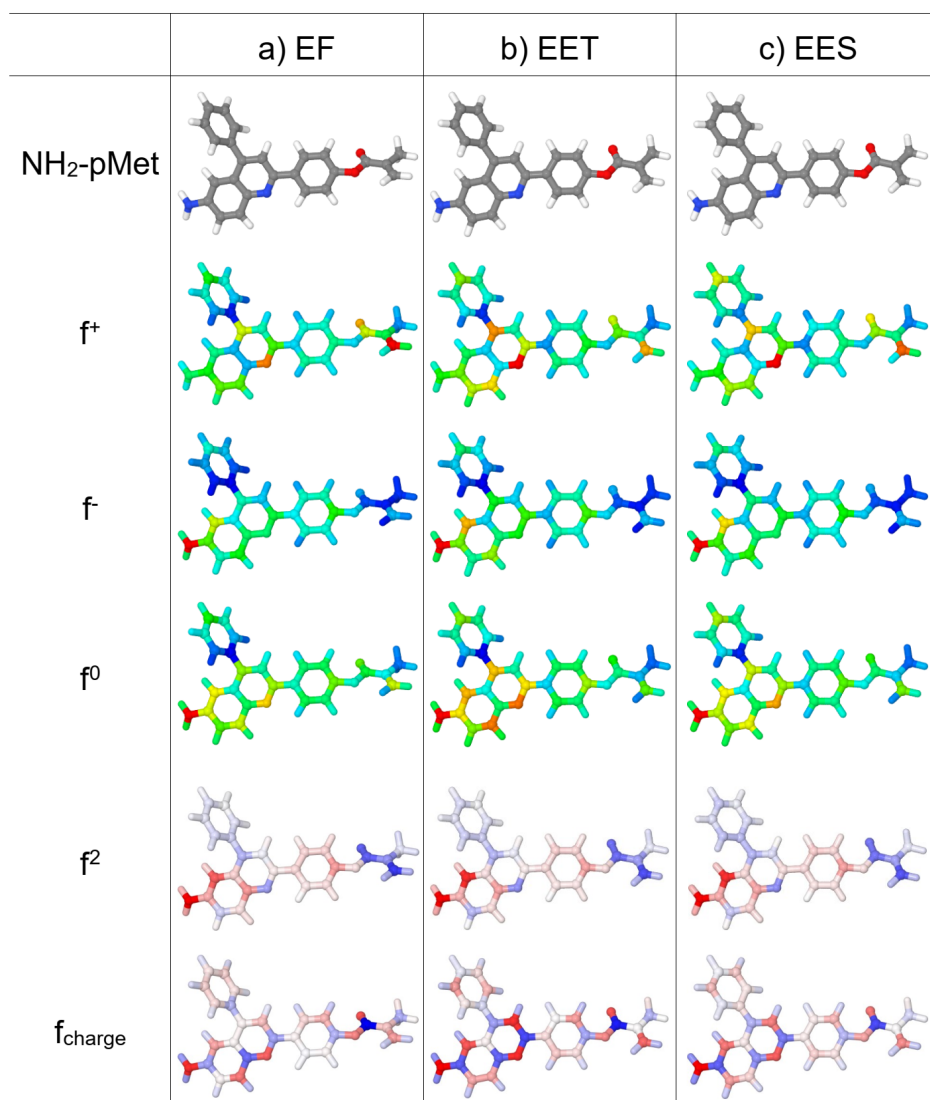
Fonte: Autoria própria.

Figura 2.35. Descritores de reatividade do derivado $\text{NH}_2\text{-mMet}$ relativos ao EF, EET e EES.

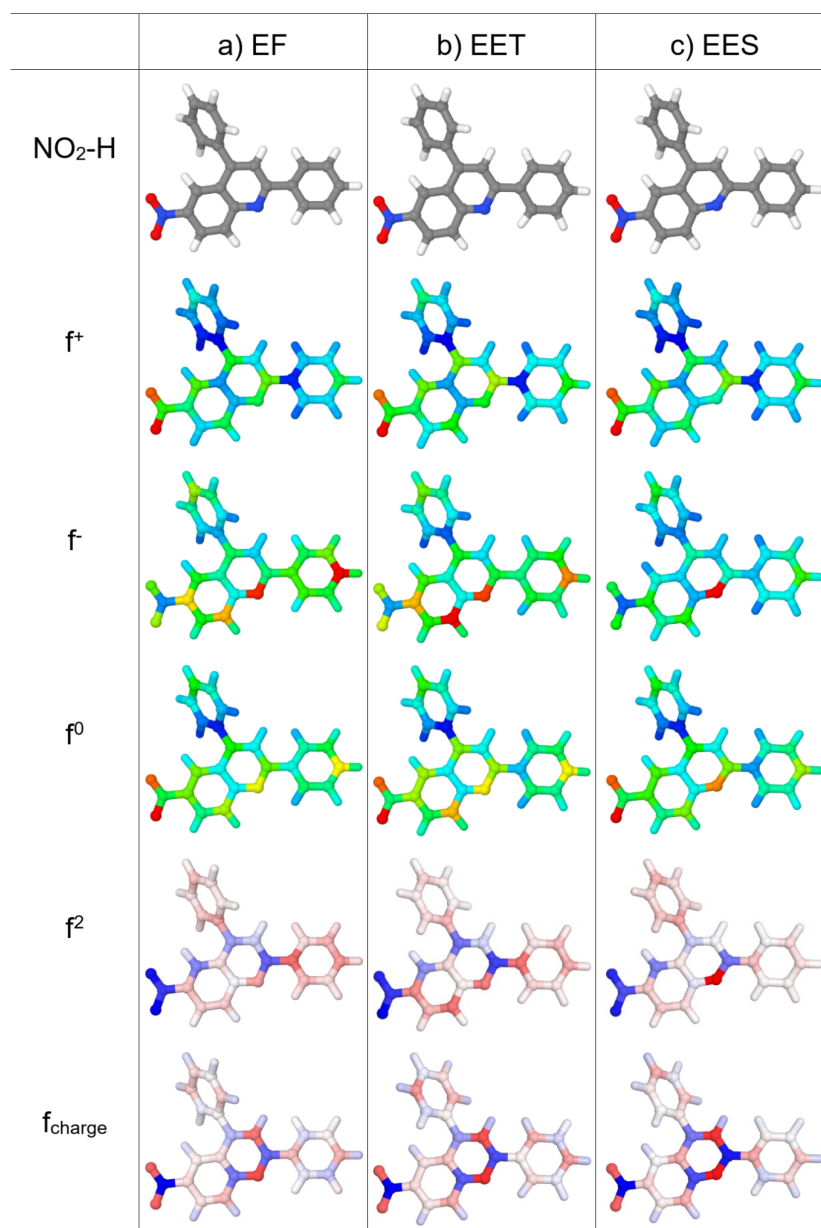


Fonte: Autoria própria.

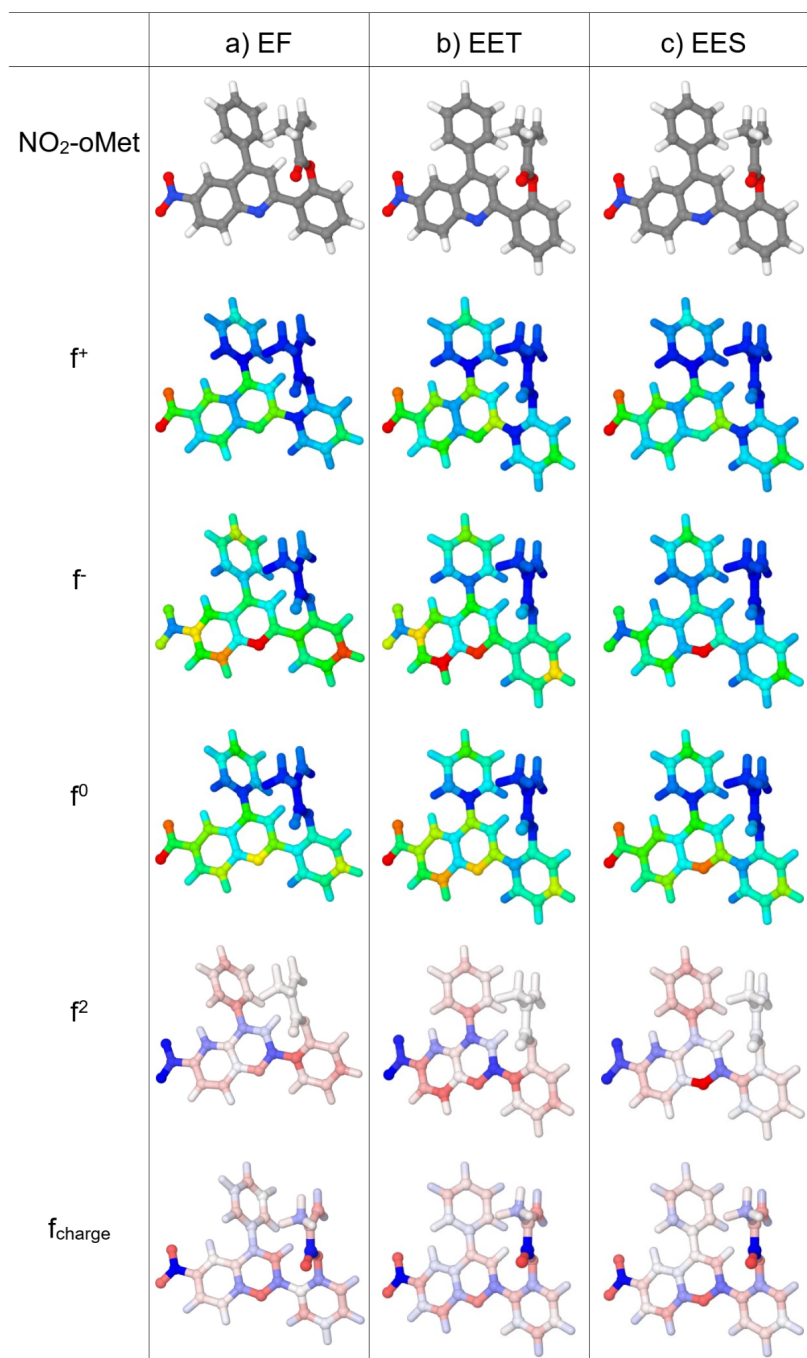
Figura 2.36. Descritores de reatividade do derivado $\text{NH}_2\text{-pMet}$ relativos ao EF, EET e EES.



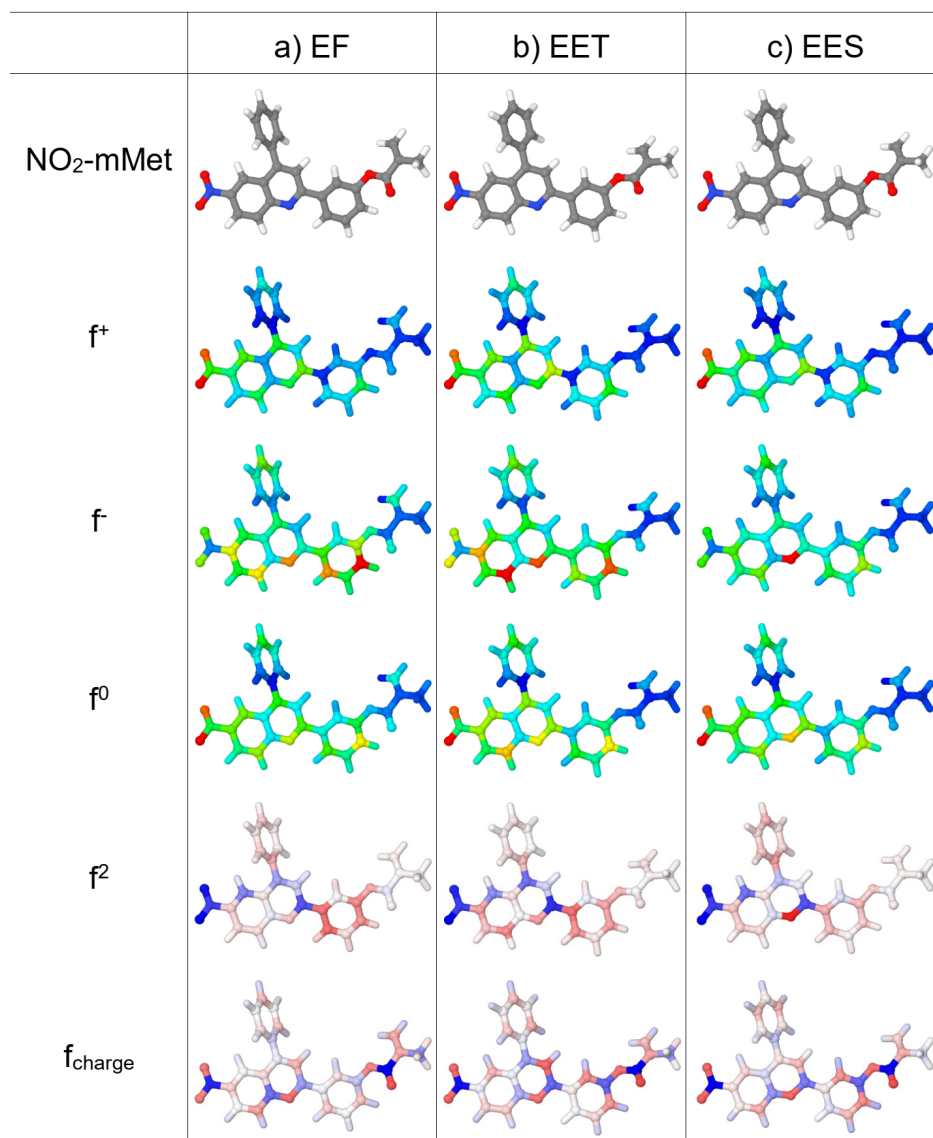
Fonte: Autoria própria.

Figura 2.37. Descritores de reatividade do derivado $\text{NO}_2\text{-H}$ relativos ao EF, EET e EES.

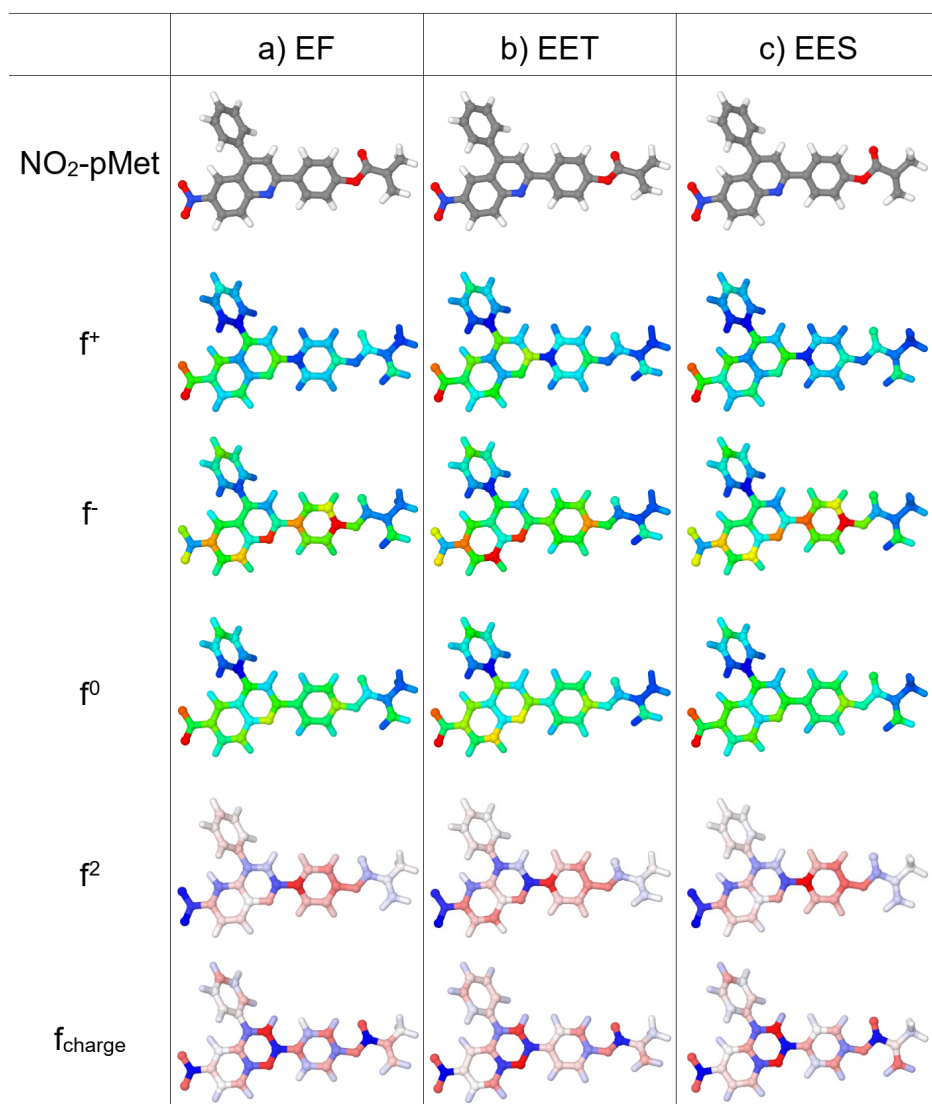
Fonte: Autoria própria.

Figura 2.38. Descritores de reatividade do derivado $\text{NO}_2\text{-oMet}$ relativos ao EF, EET e EES.

Fonte: Autoria própria.

Figura 2.39. Descritores de reatividade do derivado NO₂-mMet relativos ao EF, EET e EES.

Fonte: Autoria própria.

Figura 2.40. Descritores de reatividade do derivado NO₂-pMet relativos ao EF, EET e EES.

Fonte: Autoria própria.

- NH₂-NH₂ e NH₂-N(CH₃)₂, por sua vez, apresentam maiores reatividades sobre os átomos de nitrogênio N6, N11 e N35 no EF, tendendo a se manterem reativos nestas regiões no EET e EES (sendo similares a NH₂-H). Apresentam índices f^2 e f_{charge} muito similares, principalmente em relação aos nitrogênios laterais (N11 e N35). Ambos os derivados possuem similaridade com o NH₂-H.
- NH₂-OH e NH₂-oMet são mais reativos em N6 (f^+) e N11 (f^-) em todos os três estados. Em termos de f^2 e f_{charge} , para NH₂-OH, N11 e O35 se destacam como sítios preferenciais, de forma bastante similar a NH₂-NH₂ e

$\text{NH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$. Em relação ao $\text{NH}_2\text{-oMet}$, C3 e C40 dominam as características eletro-aceitadoras. N11 se destaca como sítio preferencial nos diferentes estados (sítios negativamente carregados com propriedade eletrodoadora);

- $\text{NH}_2\text{-mMet}$ e $\text{NH}_2\text{-pMet}$ apresentam maiores reatividades sobre N6 (f^+) e N11 (f^-) nos três estados. Em especial, C43 torna-se mais reativo com relação a f^+ em ambos os sistemas, no EF do $\text{NH}_2\text{-mMet}$ e nos 3 estados do $\text{NH}_2\text{-pMet}$. Para ambos os derivados, o índice f^2 indica a região C40 como aceitadora e as regiões N11 e C1 como doadoras; analisando juntamente com a distribuição de cargas, f_{charge} , é possível observar que N11 e C40 são sítios de maior probabilidade de interações efetivas.
- O grupo formado por $\text{NO}_2\text{-H}$, $\text{NO}_2\text{-oMet}$, $\text{NO}_2\text{-mMet}$ e $\text{NO}_2\text{-pMet}$ apresenta um comportamento semelhante em termos de reatividades locais, onde os átomos O38 e O39 são mais reativos nos três estados, em especial, a reatividade em EET é intensificada nestas regiões. Em termos dos descritores f^2 e f_{charge} , N11 é a região de maior interesse, indicando sua relevância na reatividade dos 4 derivados, de maneira semelhante aos FC; também se destacam C3, C5 e N6, nos ciclos aromáticos centrais. Por outro lado, quanto à presença do grupo metacrilato, em especial, para o $\text{NO}_2\text{-pMet}$, as regiões com maiores chances de interações efetivas são O35 e C40.

Como se pode notar, os diferentes grupos substituintes alteram a reatividade dos derivados em relação à quinolina não modificada. As quinolinas contendo o grupo amina deslocam a reatividade do carbono C10 (H-H), para o nitrogênio (N11), enquanto que para grupo nitro a reatividade está sobre os oxigênios (O38 e O39).

De forma geral, em termos do índice f_{charge} , não são observadas alterações significativas nos centros de cargas promovidas pelos derivados nos estados excitados singleto e tripleto. Tal comportamento é muito semelhante ao encontrado nos FC como a CQ, BAPO e TPO.

Em termos de f^2 e f_{charge} , é possível notar que N11 é uma região mais propícia à interações efetivas para os derivados contendo as substituições NH_2 (sítio eletroaceitador com carga positiva) e NO_2 (sítio eletrodoador com carga negativa). Por sua vez, C40 (sítio eletroaceitador com carga positiva) é uma região de

interesse para todos os derivados contendo o grupo metacrilato, com exceção ao $\text{NO}_2\text{-oMet}$, que é pouco reativo.

De modo geral, os sítios reativos identificados no EF tem sua reatividade intensificada nos estados excitados singlete e tripleto (em especial no EET), mantendo a mesma posição em relação ao EF. De fato, no EET é observado um aumento significativo na reatividade de todos os derivados, associado às alterações na densidade eletrônica em conjunto com as mudanças conformacionais. Este comportamento está de acordo com o mecanismo de interação de fotoiniciadores do tipo II, como a CQ. Ao atingirem o estado tripleto estes fotoiniciadores interagem com os co-iniciadores, levando à geração de radicais livres que dão início ao processo de fotopolimerização.

De maneira geral, nota-se que a inserção dos grupos metacrilato não promove uma alteração significativa na distribuição de centros reativos sobre a estrutura das nitro e aminoquinolinas, contudo, promove uma diminuição dos índices de reatividade dos heterociclos centrais (em termos de f^0), o que indica que tais compostos apresentam maior estabilidade química se comparados aos não-metacrilados. Em especial, $\text{NH}_2\text{-oMet}$ e todas as nitroquinolinas metacriladas apresentam baixíssima reatividade no grupo metacrilato em relação à f^* , f^- e f^0 , o que os define como CF pouco eficientes. $\text{NH}_2\text{-mMet}$ e $\text{NH}_2\text{-pMet}$, por outro lado, apresentam alta reatividade sobre o átomo de carbono da ligação $\text{C}=\text{C}$ com relação a agentes nucleofílicos, muito similar aos compostos comerciais (Figura 2.24) o que sugere a relevância destes materiais como agentes de propagação.

Apesar da baixa reatividade sobre o grupo metacrilato, derivados nitroquinolínicos apresentam características desejáveis para a aplicação como agentes fotoiniciadores. Tais materiais possuem alta reatividade sobre os átomos de oxigênio do grupo NO_2 e absorção óptica apreciável próxima à região do visível. Uma vez que alta reatividade sobre o NO_2 define uma característica desejável nos co-iniciadores para a geração de radicais (ALARCON et al., 2017), pode-se propor os compostos nitroquinolínicos como materiais fotoiniciadores promissores. Em especial, a maior reatividade observada sobre o grupo metacrilato do $\text{NO}_2\text{-pMet}$ pode indicar este composto como um derivado interessante tanto para o processo de fotoiniciação como propagação.

2.5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram avaliados uma série de derivados de quinolina e compostos comercialmente utilizados no processo de fotopolimerização de resinas acrílicas, com objetivo de compreender os mecanismos básicos de fotopolimerização e identificar propriedades relevantes para a proposição de novos compostos promissores.

Cálculos de estrutura eletrônica foram empregados para analisar as propriedades estruturais, optoeletrônicas e de reatividade local de diferentes compostos quinolínicos e compará-las com as obtidas para materiais já comercialmente utilizados, no sentido de melhor identificar características de interesse.

Os resultados permitem auxiliar o entendimento acerca do processo de fotopolimerização e indicam a plausibilidade do uso dos descritores de reatividade para prever as regiões mais reativas dos fotoiniciadores, possivelmente envolvidas no processo de formação das resinas. Por outro lado, a análise das alterações conformacionais promovidas pelos estados de excitação não estão diretamente relacionadas com a reatividade dos compostos, desta maneira, em um primeiro momento não proporcionam informações relevantes no processo de fotopolimerização dos compostos.

Os resultados sugerem um bom desempenho dos derivados nitroquinolínicos metacrilados como fotoiniciadores eficazes. Tais derivados apresentam boa estabilidade, alta reatividade dos grupos NO_2 , e também um deslocamento da absorção óptica para a faixa da luz visível em relação a quinolina não modificada. Por outro lado, uma capacidade promissora de atuação como coiniciadores e agentes de propagação foi identificada nos derivados amino quinolínicos.

CONCLUSÕES GERAIS

Em relação ao Capítulo 1, buscou-se avaliar detalhes de seletividade de diferentes materiais poliméricos através de simulações de DM-ReaxFF e análises comparativas com descritores obtidos via CEE. Os resultados indicam que a análise conjunta dos índices de IFCA com o PEM permite avaliar a seletividade e sensibilidade de materiais promissores para aplicação em sensores químicos, permitindo identificar e prever as regiões dos derivados poliméricos mais propícias a interações com os analitos, o que é reforçado pela análise de adsorção dos compostos Cl_2 e NH_3 obtidos via DM-ReaxFF.

Os derivados poliméricos com maior eficiência para aplicações como sensores apresentam maior reatividade nas cadeias laterais, tal característica mostra-se relevante, uma vez que os analitos interagem de maneira mais efetiva nos sítios reativos presentes nestes grupos laterais mais acessíveis, com é o caso do PT, PF, PPy e PPV.

As análises evidenciam que as interações com o NH_3 envolvem um processo de adsorção associado a alterações nos orbitais de fronteira, denominados como *soft-soft*, sendo bem descrito pelos IFCA. Por outro lado, as interações do Cl_2 são fortemente guiadas por cargas eletrostáticas, do tipo *hard-hard*, que não são previstas pelos IFCA. Neste sentido, uma análise conjunta mais efetiva deve levar em consideração descritores duais de reatividade local e de potencial eletrostático, no sentido de se identificar centros de interação SS-HH.

Em relação ao Capítulo 2, foram realizados CEE para avaliar as propriedades eletrônicas e os índices de reatividade de uma série de derivados quinolínicos para aplicação como fotoiniciadores de resinas acrílicas. Buscou-se analisar o processo de fotopolimerização induzida nos compostos comercialmente utilizados com objetivo de compreender os mecanismos básicos envolvidos no processo e identificar as propriedades relevantes para a proposição de novos compostos promissores.

Os resultados obtidos via CEE, como a distribuição dos níveis de energia dos orbitais de fronteira e obtenção de espectros de absorção óptica, permitem identificar as principais características envolvidas no processo de fotopolimerização

dos compostos comerciais e comparar com as propriedades dos derivados quinolínicos. Os descritores de reatividade permitem identificar quais regiões são mais propícias a interações químicas e prever as reações envolvidas no processo de formação das resinas.

Os resultados indicam que os derivados nitroquinolínicos metacrilados apresentam um desempenho eficaz como fotoiniciador, principalmente devido à semelhança com os FC, tanto em termos das reatividades locais quanto em suas propriedades eletrônicas, apresentando alta reatividade nos oxigênios do grupo nitro, níveis de energia HOMO e LUMO semelhantes e absorção óptica apreciável próxima à região do visível. Em especial, a maior reatividade observada sobre o grupo metacrilato do NO_2 -*p*Met pode indicar este composto como um derivado interessante tanto para o processo de fotoniciação como propagação. Por outro lado, uma capacidade promissora de atuação como co-iniciadores e agentes de propagação foi identificada nos derivados amino quinolínicos.

De modo geral, os resultados obtidos deste estudo indicam a plausibilidade da análise combinada de IFCA e distribuição de cargas espaciais na análise da performance de compostos orgânicos em distintas aplicações tecnológicas.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Abaixo estão listadas as produções direta e indiretamente relacionadas a este trabalho.

- OLIVEIRA, G. P.; BARBOZA, B. H.; BATAGIN-NETO, A. Polyaniline-based gas sensors: DFT study on the effect of side groups. **Computational and Theoretical Chemistry**, vol. 1207, p. 113526, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113526>
- COLEONE, A. P.; BARBOZA, B. H.; BATAGIN-NETO, A. Polypyrrole derivatives for detection of toxic gases: A theoretical study. **Polymers for Advanced Technologies**, vol. 32, p. 4464-4478, 2021. <https://doi.org/10.1002/pat.5449>
- DOAT, O.; BARBOZA, B. H.; BATAGIN-NETO, A.; BEGUE, D.; HIORNS, R. C. Review: materials and modelling for organic photovoltaic devices. **Polymer International**, vol. 71, p. 6-25, 2021. <https://doi.org/10.1002/pi.6280>
- BARBOZA, B. H.; GOMES, O. P.; BATAGIN-NETO, A. Polythiophene derivatives as chemical sensors: a DFT study on the influence of side groups. **Journal of Molecular Modeling**, vol. 27, p. 1-13, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04632-w>

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-MOTTALEB, M. S. A.; ALI, S. N. A New Approach for Studying Bond Rupture/Closure of a Spiro Benzopyran Photochromic Material: Reactivity Descriptors Derived from Frontier Orbitals and DFT Computed Electrostatic Potential Energy Surface Maps. v. 2016, 2016.
- ABDUL-MONEM, M. M. et al. Light-cured hyaluronic acid composite hydrogels using riboflavin as a photoinitiator for bone regeneration applications. **Journal of Taibah University Medical Sciences**, v. 16, n. 4, p. 529–539, 2021.
- ABNER, E. et al. A New Quinoline BRD4 Inhibitor Targets a Distinct Latent HIV-1 Reservoir for Reactivation from Other “Shock” Drugs. **Journal of Virology**, v. 92, n. 10, p. e02056-17, 2018.
- AJAY, R.; SUMA, K.; ALI, S. Monomer modifications of denture base acrylic resin: A systematic review and meta-analysis. **Journal of Pharmacy And Bioallied Sciences**, v. 11, n. 6, p. 112, 2019.
- ALARCON, R. et al. Synthesis, thermal studies and conversion degree of dimethacrylate polymers using new non-toxic coinitiators. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 363-370, 2017.
- ALARCON, R. T. et al. Synthesis of luminescent polymers in the UV light region from dimethacrylate monomer using novel quinoline dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 19, p. 47461, 2019.
- ALLOUCHE, A.-R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2011.
- ALVES, G. G. B. et al. Molecular modeling of low bandgap diblock co-oligomers with π -bridges for applications in photovoltaics. **Computational Materials Science**, v. 152, p. 12–19, 2018.
- AMBROSIO, L.; PELUSO, G.; DAVIS, P. A. Biomaterials and Their Biocompatibilities. Em: WISE, D. L. et al. (Eds.). **Human Biomaterials Applications**. Totowa: Humana Press, 1996.
- ASPÉE, A. et al. Free Radical Reactions in Poly(methyl methacrylate) Films Monitored Using a Prefluorescent Quinoline–TEMPO Sensor. **Macromolecules**, v. 36, n. 10, p. 3550–3556, 2003.
- AYERS, P. W. et al. Understanding the Woodward–Hoffmann Rules by Using Changes in Electron Density. **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 29, p. 8240–8247, 2007.

BAGHERI, A.; JIN, J. Photopolymerization in 3D Printing. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 1, n. 4, p. 593–611, 2019.

BAI, H.; SHI, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. **Sensors**, v. 7, n. 3, p. 267–307, 2007.

BARBOZA, B. H.; GOMES, O. P.; BATAGIN-NETO, A. Polythiophene derivatives as chemical sensors: a DFT study on the influence of side groups. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, n. 1, p. 17, 2021.

BATAGIN-NETO, A. et al. Modelling polymers with side chains: MEH-PPV and P3HT. **Molecular Simulation**, v. 39, n. 4, p. 309–321, 2013.

BATZILL, M. Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO₂. **Sensors**, v. 6, n. 10, p. 1345–1366, 2006.

BHARADWAJ, A. An Overview on Biomaterials and Its Applications in Medical Science. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1116, n. 1, p. 012178, 2021.

BIBI, S. et al. Molecular and Electronic Structure Elucidation of Polypyrrole Gas Sensors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 28, p. 15994–16003, 2015.

BUTLER, K. T. et al. Machine learning for molecular and materials science. **Nature**, v. 559, n. 7715, p. 547–555, 2018.

BUZZINI, P.; MASSONNET, G. The Analysis of Colored Acrylic, Cotton, and Wool Textile Fibers Using Micro-Raman Spectroscopy. Part 2: Comparison with the Traditional Methods of Fiber Examination. **Journal of Forensic Sciences**, v. 60, n. 3, p. 712–720, 2015.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, DAVID G. **Materials science and engineering**. Hoboken, NJ: Wiley, 2011.

CHATTERJEE, S.; PARSAPUR, R. K.; HUANG, K.-W. Limitations of Ammonia as a Hydrogen Energy Carrier for the Transportation Sector. **ACS Energy Letters**, v. 6, n. 12, p. 4390–4394, 2021.

CHEN, Q. et al. Stable Activated Furan and Donor–Acceptor Stenhouse Adduct Polymer Conjugates as Chemical and Thermal Sensors. **Macromolecules**, v. 52, n. 11, p. 4370–4375, 2019.

CHEN, Z.; LU, C. Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms. **Sensor Letters**, v. 3, n. 4, p. 274–295, 2005.

CHIRLIAN, L. E.; FRANCL, M. M. Atomic charges derived from electrostatic

potentials: A detailed study. **Journal of Computational Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 894–905, 1987.

CHOI, J. et al. Luminescent Organic Barcode Nanowires for Effective Chemical Sensors. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 662, 2019.

CHRISTENSEN, A. S. et al. Semiempirical Quantum Mechanical Methods for Noncovalent Interactions for Chemical and Biochemical Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5301–5337, 2016.

COLEONE, A. P.; BARBOZA, B. H.; BATAGIN-NETO, A. Polypyrrole derivatives for detection of toxic gases: A theoretical study. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 32, n. 11, p. 4464–4478, 2021.

COLEONE, A. P.; LASCANE, L. G.; BATAGIN-NETO, A. Polypyrrole derivatives for optoelectronic applications: a DFT study on the influence of side groups. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 32, p. 17729–17739, 2019.

CORNELL, W. D. et al. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 19, p. 5179–5197, 1995.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. 2 ed. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ: Wiley, 2004.

DE LEEUW, D. M.; CANTATORE, E. Organic electronics: Materials, technology and circuit design developments enabling new applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 11, n. 5–6, p. 199–204, 2008.

DE OLIVEIRA, D. S. B. L. et al. Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n. 3, p. 1671–1682, 2017.

DE PROFT, F. et al. Atomic charges, dipole moments, and Fukui functions using the Hirshfeld partitioning of the electron density. **Journal of Computational Chemistry**, v. 23, n. 12, p. 1198–1209, 2002.

DENG, X.; GOULD, M.; ALI, M. A. A review of current advancements for wound healing: Biomaterial applications and medical devices. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 110, n. 11, p. 2542–2573, 2022.

DENNINGTON, R.; KEITH, T. A.; MILLAM, J. M. **GaussView**. Shawnee MissionSemichem Inc., 2016. Disponível em: <<https://gaussian.com/gaussview6/>> Acesso em: 21 out. 2021.

DEWAR, M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular

models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, 1985.

DIAZ, Y. J. et al. A Versatile and Highly Selective Colorimetric Sensor for the Detection of Amines. **Chemistry – A European Journal**, v. 23, n. 15, p. 3562–3566, 2017.

DOMÍNGUEZ-ARAGÓN, A.; OLMEDO-MARTÍNEZ, J. A.; ZARAGOZA-CONTRERAS, E. A. Colorimetric sensor based on a poly(ortho-phenylenediamine-co-aniline) copolymer for the monitoring of tilapia (*Oreochromis niloticus*) freshness. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 259, p. 170–176, 2018.

DUTTA, K.; RANA, D. Polythiophenes: An emerging class of promising water purifying materials. **European Polymer Journal**, v. 116, p. 370–385, 2019.

EVYAPAN, M.; HANOOSH, W. S.; HASSAN, A. K. Determination of Volatile Organic Compounds by a Novel Polymer Spin-Coated Thin Film and Surface Plasmon Resonance. **Analytical Letters**, v. 50, n. 16, p. 2579–2594, 2017.

FAUVARQUE, J. The Chlorine Industry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 9, p. 1713–1720, 1996.

FRIEDERICH, P. et al. Toward Design of Novel Materials for Organic Electronics. **Advanced Materials**, v. 31, n. 26, p. 1808256, 2019.

FRIESECKE, G.; THEIL, F. Molecular Geometry Optimization, Models. Em: ENGQUIST, B. (Ed.). **Encyclopedia of Applied and Computational Mathematics**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 951–957, 2015.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 16**. Wallingford CT, England Gaussian Inc., 2016. Disponível em: <<https://gaussian.com/>>. Acesso em: 21 out. 2021.

GALINDO, L. A. et al. Optical and structural properties of cyanine dyes via electronic structure calculations. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1199, p. 113197, 2021.

GEOLOGICAL SURVEY, U. S. **Nitrogen Statistics and Information: Nitrogen (Ammonia)**: National Minerals Information Center. United States of America: United States Geological Survey, 2023. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/nitrogen-statistics-and-information>>. Acesso em: 2 mar. 2023.

GUPTA CHATTERJEE, S. et al. Graphene–metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 1170–1181, 2015.

HUANG, J. et al. Thermal behavior and thermal stabilization of guanidine

hydrochloride-modified acrylic fiber for preparation of low-cost carbon fiber. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, n. 6, p. 2195–2203, 2019.

HUBBELL, J. Bioactive biomaterials. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 10, n. 2, p. 123–129, 1999.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: Visual molecular dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996.

IVKOVIĆ, N. et al. The residual monomer in dental acrylic resin and its adverse effects. **Contemporary Materials**, v. 4, n. 1, p. 84–91, 2013.

JANATA, J. **Principles of Chemical Sensors**. Boston: Springer US, 2009.

JANDT, K. D.; WATTS, D. C. Nanotechnology in dentistry: Present and future perspectives on dental nanomaterials. **Dental Materials**, v. 36, n. 11, p. 1365–1378, 2020.

JIANN CHONG, E. T.; NG, J. W.; LEE, P.-C. Classification and Medical Applications of Biomaterials—A Mini Review. **BIO Integration**, p. 1–8, 2022.

JIAO, C. et al. Advances in Waterborne Acrylic Resins: Synthesis Principle, Modification Strategies, and Their Applications. **ACS Omega**, v. 6, n. 4, p. 2443–2449, 2021.

KALONI, T. P. et al. Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 24, p. 10248–10283, 2017.

KILLI, N.; PAUL, V. L.; GUNDLOORI, R. V. N. Antibacterial non-woven nanofibers of curcumin acrylate oligomers. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 6, p. 4464–4470, 2015.

KIM, E. et al. Dual crosslinked alginate hydrogels by riboflavin as photoinitiator. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 989–998, 2020.

KIM, J.-S. et al. Tuning Mechanical and Optoelectrical Properties of Poly(3-hexylthiophene) through Systematic Regioregularity Control. **Macromolecules**, v. 48, n. 13, p. 4339–4346, 2015.

KIM, S. et al. PubChem 2023 update. **Nucleic Acids Research**, v. 51, n. D1, p. D1373–D1380, 2023.

KIM, S.-Y.; VAN DUIN, A. C. T.; KUBICKI, J. D. Molecular dynamics simulations of the interactions between TiO₂ nanoparticles and water with Na⁺ and Cl[−], methanol, and formic acid using a reactive force field. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 3, p. 513–520, 2013.

KOO, C.-K. et al. DNA polyfluorophores as highly diverse chemosensors of toxic

gases. **Chemical Science**, v. 2, n. 10, p. 1910, 2011.

KUMAR, S.; BAWA, S.; GUPTA, H. Biological Activities of Quinoline Derivatives. **Mini-Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 9, n. 14, p. 1648–1654, 2009.

LALEVÉE, J.; FOUASSIER, J.-P. **Dyes and chromophores in polymer science**. Hoboken, NJ: ISTE Ltd/John Wiley and Sons Inc, 2015.

LASCANE, L. G. et al. Polyfuran-based chemical sensors: Identification of promising derivatives via DFT calculations and fully atomistic reactive molecular dynamics. **European Polymer Journal**, v. 141, p. 110085, 2020.

LAURENT, A. D.; JACQUEMIN, D. TD-DFT benchmarks: A review. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, n. 17, p. 2019–2039, 2013.

LEPRINCE, J. G. et al. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. **Dental Materials**, v. 29, n. 2, p. 139–156, 2013.

LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2nd ed. GX Dordrecht: Springer, 2010.

LEWINSKA, G.; SANETRA, J.; MARSZALEK, K. W. Application of quinoline derivatives in third-generation photovoltaics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 14, p. 18451–18465, 2021.

LI, R. et al. Microstructure design of polypropylene/expandable graphite flame retardant composites toughened by the polyolefin elastomer for enhancing its mechanical properties. **RSC Advances**, v. 11, n. 11, p. 6022–6034, 2021.

LI, Y. et al. Built-in voltage enhanced by *in situ* electrochemical polymerized undoped conjugated hole-transporting modifiers in organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 8, p. 2676–2681, 2020.

LI, Z.; ASKIM, J. R.; SUSLICK, K. S. The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 1, p. 231–292, 2019.

LIU, J. et al. Polydimethylsiloxane Resin Nanocomposite Coating with Alternating Multilayer Structure for Corrosion Protection Performance. v. 10, p. 29–38, 2020.

LIU, X. et al. A Survey on Gas Sensing Technology. **Sensors**, v. 12, n. 12, p. 9635–9665, 2012.

LU, H.; LI, X.; LEI, Q. Conjugated Conductive Polymer Materials and its Applications: A Mini-Review. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, p. 732132, 2021.

MA, J. et al. Synthesis of poly (p-phenylene vinylene) derivatives as biopolymer sensor targeting reactive oxygen species (ROS). **Optical Materials**, v. 120, p.

111486, 2021.

MAIA, R. A.; VENTORIM, G.; BATAGIN-NETO, A. Reactivity of lignin subunits: the influence of dehydrogenation and formation of dimeric structures. **Journal of Molecular Modeling**, v. 25, n. 8, p. 228, 2019.

MANDÚ, L. O.; BATAGIN-NETO, A. Chemical sensors based on N-substituted polyaniline derivatives: reactivity and adsorption studies via electronic structure calculations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 7, p. 157, 2018.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, 2017.

MARTÍNEZ, L. et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, 2009.

MATCZAK, P. A Test of Various Partial Atomic Charge Models for Computations on Diheteroaryl Ketones and Thioketones. **Computation**, v. 4, n. 1, p. 3, 2016.

MEYERS, M. A. et al. Biological materials: A materials science approach. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, n. 5, p. 626–657, 2011.

MORELL, C. et al. Characterization of the Chemical Behavior of the Low Excited States through a Local Chemical Potential. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 5, n. 9, p. 2274–2283, 2009.

MOSZNER, N.; SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 4, p. 535–576, 2001.

MOSZNER, N.; SALZ, U.; ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel–dentin adhesives: A systematic review. **Dental Materials**, v. 21, n. 10, p. 895–910, 2005.

NAZARZADEH ZARE, E.; LAKOURAJ, M. M.; BAGHAYERI, M. Electro-Magnetic Polyfuran/Fe₃O₄ Nanocomposite: Synthesis, Characterization, Antioxidant Activity, and Its Application as a Biosensor. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 64, n. 4, p. 175–183, 2015.

O'CONNOR, L. J. et al. Design, synthesis and evaluation of molecularly targeted hypoxia-activated prodrugs. **Nature Protocols**, v. 11, n. 4, p. 781–794, 2016.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 1. ed. New Jersey: Wiley, 2004.

OLIVEIRA, G. P.; BARBOZA, B. H.; BATAGIN-NETO, A. Polyaniline-based gas sensors: DFT study on the effect of side groups. **Computational and Theoretical**

Chemistry, v. 1207, p. 113526, 2022.

ORIGINPRO, VERSION 8.5.1. Northampton, MA, USA OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, , 2011. Disponível em: <<https://www.originlab.com/>>. Acesso em: 10 dez. 2021.

PAHOFF, S. et al. Effect of gelatin source and photoinitiator type on chondrocyte redifferentiation in gelatin methacryloyl-based tissue-engineered cartilage constructs. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 7, n. 10, p. 1761–1772, 2019.

PARK, J. W. et al. High-performance Hg^{2+} FET-type sensors based on reduced graphene oxide–polyfuran nanohybrids. **The Analyst**, v. 139, n. 16, p. 3852–3855, 2014.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford University Press, 1994.

PETERSSON, G. A. et al. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 4, p. 2193–2218, 1988.

PICCINELLI, F. et al. Structural, optical and sensing properties of novel $\text{Eu}(\text{III})$ complexes with furan- and pyridine-based ligands. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 1, p. 182–192, 2015.

PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995.

PODDAR, A. K.; PATEL, S. S.; PATEL, H. D. Synthesis, characterization and applications of conductive polymers: A brief review. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 32, n. 12, p. 4616–4641, 2021.

POTH, U. et al. **Acrylic Resins**. Hannover: Vincentz Network, 2014.

PRAJAPATI, S. M. et al. Recent advances in the synthesis of quinolines: a review. **RSC Adv.**, v. 4, n. 47, p. 24463–24476, 2014.

PRATAP, B. et al. Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives. **Japanese Dental Science Review**, v. 55, n. 1, p. 126–138, 2019.

PRITCHARD, B. P. et al. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 59, n. 11, p. 4814–4820, 2019.

RAD, A. S. et al. Ab-initio study of interaction of some atmospheric gases (SO_2 , NH_3 , H_2O , CO , CH_4 and CO_2) with polypyrrole (3PPy) gas sensor: DFT calculations. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 641–651, 2015.

RATNER, B. D. et al. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. 3 ed. Massachusetts: Academic Press, 2013.

REDDY, P. M. et al. Aniline trimer based chemical sensor for dual responsive detection of hazardous CN^- ions and pH changes. **Dyes and Pigments**, v. 164, p. 327–334, 2019.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 276–286, 2003.

ROY, R. K.; PAL, S.; HIRAO, K. On non-negativity of Fukui function indices. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 17, p. 8236–8245, 1999.

RUBIO-MAGNIETO, J. et al. Chirality in DNA– π -conjugated polymer supramolecular structures: insights into the self-assembly. **Chemical Communications**, v. 49, n. 48, p. 5483, 2013.

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p. 997–1000, 1984.

SAJID, H. et al. Comparative investigation of sensor application of polypyrrole for gaseous analytes. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 32, n. 8, p. 1-19, 2019.

SAJID, H. et al. Cyclic versus straight chain oligofuran as sensor: A detailed DFT study. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 97, p. 107569, 2020.

SANTOS, G. C. et al. Combined Spectroscopic and TD-DFT Analysis to Elucidate Substituent and Acidochromic Effects in Organic Dyes: A Case Study on Amino-versus Nitro-Substituted 2,4-Diphenylquinolines. **ChemPhysChem**, v. 21, n. 16, p. 1797–1804, 2020.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 14, n. 2, p. 123–134, 2000.

SCHLEDER, G. R. et al. From DFT to machine learning: recent approaches to materials science—a review. **Journal of Physics: Materials**, v. 2, n. 3, p. 032001, 2019.

SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymers as molecular materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 141–172, 2003.

SHANG, X.-F. et al. Biologically active quinoline and quinazoline alkaloids part I. **Medicinal Research Reviews**, v. 38, n. 3, p. 775–828, 2018.

SHIREY, R. E. SPME Commercial Devices and Fibre Coatings. Em: **Handbook of Solid Phase Microextraction**. London: Elsevier, p. 99–133, 2012.

SHOKUHI RAD, A. et al. The polythiophene molecular segment as a sensor model for H₂O, HCN, NH₃, SO₃, and H₂S: a density functional theory study. **Journal of Molecular Modeling**, v. 22, n. 6, p. 127, 2016.

SINGH, P.; SHUKLA, S. K. Advances in polyaniline-based nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 4, p. 1331–1365, 2020.

SO, R. C.; CARREON-ASOK, A. C. Molecular Design, Synthetic Strategies, and Applications of Cationic Polythiophenes. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 21, p. 11442–11509, 2019.

STEPHENS, P. J. et al. Theoretical calculation of vibrational circular dichroism spectra. **Faraday Discussions**, v. 99, p. 103, 1994.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. **Journal of Computational Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 209–220, 1989.

STEWART, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 4, n. 1, p. 1–103, 1990.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 1, p. 1–32, 2013.

SUELLEN, C. et al. Cross-Comparisons between Experiment, TD-DFT, CC, and ADC for Transition Energies. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 8, p. 4581–4590, 2019.

SZALEWSKI, L. et al. How the Duration and Mode of Photopolymerization Affect the Mechanical Properties of a Dental Composite Resin. **Materials**, v. 16, n. 1, p. 113, 2022.

TAN, W. et al. Experimental and numerical study of ammonia leakage and dispersion in a food factory. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 47, p. 129–139, 2017.

THADATHIL, A. et al. Polyindole and polypyrrole as a sustainable platform for environmental remediation and sensor applications. **Materials Advances**, v. 3, n. 7, p. 2990–3022, 2022.

THOMPSON, J. D. et al. More reliable partial atomic charges when using diffuse basis sets. **PhysChemComm**, v. 5, n. 18, p. 117, 2002.

TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. Performance of B3LYP Density Functional

Methods for a Large Set of Organic Molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 2, p. 297–306, 2008.

TOPA, M.; ORTYL, J. Moving Towards a Finer Way of Light-Cured Resin-Based Restorative Dental Materials: Recent Advances in Photoinitiating Systems Based on Iodonium Salts. **Materials**, v. 13, n. 18, p. 4093, 2020.

TOSS, H. et al. On the mode of operation in electrolyte-gated thin film transistors based on different substituted polythiophenes. **Organic Electronics**, v. 15, n. 10, p. 2420–2427, 2014.

TUNDO, P. Chlorine-free synthesis: An overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 84, n. 3, p. 411–423, 2012.

TÜRKER, L.; VARIŞ, S. Effects of Epoxidation and Nitration on Ballistic Properties of FOX-7 - A DFT Study. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 639, n. 6, p. 982–987, 2013.

ULLAH, H. et al. Theoretical insight of polypyrrole ammonia gas sensor. **Synthetic Metals**, v. 172, p. 14–20, 2013.

VAN DUIN, A. Reactive Force Fields: Concepts of ReaxFF. Em: SANTEN, R. A. VAN; SAUTET, P. (Eds.). **Computational Methods in Catalysis and Materials Science**. Weinheim: Wiley-VCH, p. 167–181, 2009.

VAN DUIN, A. C. T. et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001.

VELLAISAMY, A. L. R.; XU, Z.-X. **Flexible amine sensor based on ultrathin poly-thiophene thin film transistor**. Hong Kong, 2015. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US9157886B2/>>. Acesso em: 10 set. 2020.

VERMA, C.; QURAISHI, M. A. Quinoline and Its Derivatives as Corrosion Inhibitors. Em: VERMA, C.; HUSSAIN, C. M.; EBENSO, E. E. (Eds.). **Organic Corrosion Inhibitors: synthesis, characterization, mechanism, and applications**. 1. ed. Hoboken: Wiley, p. 149–165, 2021.

VOLL, D.; BARNER-KOWOLLIK, C. Photoinitiators for Polymer Synthesis. Scope, Reactivity, and Efficiency. By Jean-Pierre Fouassier and Jacques Lalavée. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 12, p. 3312–3312, 2013.

WANG, B.; LI, S. L.; TRUHLAR, D. G. Modeling the Partial Atomic Charges in Inorganometallic Molecules and Solids and Charge Redistribution in Lithium-Ion Cathodes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 12, p. 5640–5650, 2014.

WANG, W. J. et al. The effect of light curing intensity on bulk-fill composite resins:

heat generation and chemomechanical properties. **Biomaterial Investigations in Dentistry**, v. 8, n. 1, p. 137–151, 2021.

WASIM, F. et al. Sensor applications of polypyrrole for oxynitrogen analytes: a DFT study. **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 11, p. 308, 2018.

WELSH, T. A.; DRAPER, E. R. Water soluble organic electrochromic materials. **RSC Advances**, v. 11, n. 9, p. 5245–5264, 2021.

WEYESA, A.; MULUGETA, E. Recent advances in the synthesis of biologically and pharmaceutically active quinoline and its analogues: a review. **RSC Advances**, v. 10, n. 35, p. 20784–20793, 2020.

WILLIAMS, C. G. et al. Variable cytocompatibility of six cell lines with photoinitiators used for polymerizing hydrogels and cell encapsulation. **Biomaterials**, v. 26, n. 11, p. 1211–1218, 2005.

WOOD, M. A.; VAN DUIN, A. C. T.; STRACHAN, A. Coupled Thermal and Electromagnetic Induced Decomposition in the Molecular Explosive α HMX; A Reactive Molecular Dynamics Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 5, p. 885–895, 2014.

XIE, G. et al. Uncontactless detection of improvised explosives TATP realized by Au NCs tailored PPV flexible photoelectric Schottky sensor. **Nano Select**, v. 1, n. 4, p. 419–431, 2020.

YANG, D. et al. Polyaniline-Based Biological and Chemical Sensors: Sensing Mechanism, Configuration Design, and Perspective. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 5, n. 2, p. 593–611, 2023.

YANG, W.; MORTIER, W. J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 19, p. 5708–5711, 1986.

YOON, H. Current Trends in Sensors Based on Conducting Polymer Nanomaterials. **Nanomaterials**, v. 3, n. 3, p. 524–549, 2013.

YUSUFU, A. M. et al. MEH-PPV film thickness influenced fluorescent quenching of tip-coated plastic optical fiber sensors. **Optical Fiber Technology**, v. 39, p. 21–25, 2017.

ZAIKOV, G. E. **Interaction of polymers with polluted atmosphere nitrogen oxides**. Shawbury, Shrewsbury, U.K: iSmithers, 2009.

ZENG, B. et al. Cytotoxic and cytocompatible comparison among seven photoinitiators-triggered polymers in different tissue cells. **Toxicology in Vitro**, v. 72,

p. 105103, 2021.

ZENG, W. et al. Conductive polymer composites as gas sensors with size-related molecular discrimination capability. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 124, n. 1, p. 118–126, 2007.

ZHANG, H. et al. Thionation Enhances the Performance of Polymeric Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. **Advanced Materials Interfaces**, v. 6, n. 18, p. 1901036, 2019.

ZHAO, J. et al. A new role of curcumin: as a multicolor photoinitiator for polymer fabrication under household UV to red LED bulbs. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 28, p. 5053–5061, 2015.

ZHAO, S. et al. Construction of Eu(III)- and Tb(III)-MOFs with photoluminescence for sensing small molecules based on furan-2,5-dicarboxylic acid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 255, p. 76–81, 2017.

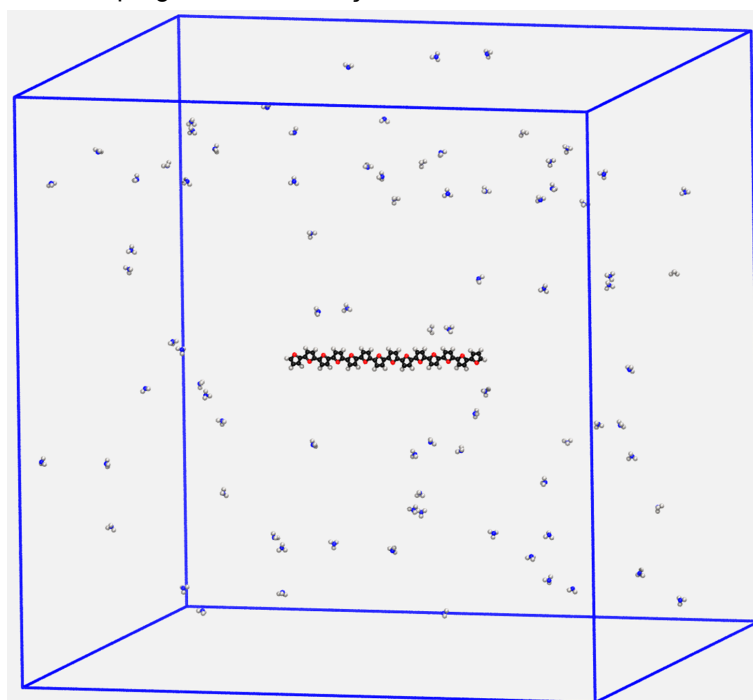
ZHONG, Z. et al. Study of the styrene–acrylic emulsion modified by hydroxyl-phosphate ester and its stoving varnish. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 5, p. 858–862, 2013.

APÊNDICE A: DADOS COMPLEMENTARES REFERENTES AO CAPÍTULO 1

A1. Dinâmica molecular com campos reativos

A Figura A1 apresenta a caixa de simulação do sistema PF-H/ NH_3 nas condições iniciais. De maneira semelhante, foram utilizadas caixas típicas para todos os sistemas polímero/analito avaliadas no Capítulo 1.

Figura A1. Caixa de simulação do sistema PF-H/ NH_3 no passo zero de simulação, tipicamente empregada nas simulações dos sistemas via DM-ReaxFF.



Fonte: Autoria própria

A2. Estabilidade térmica dos sistemas

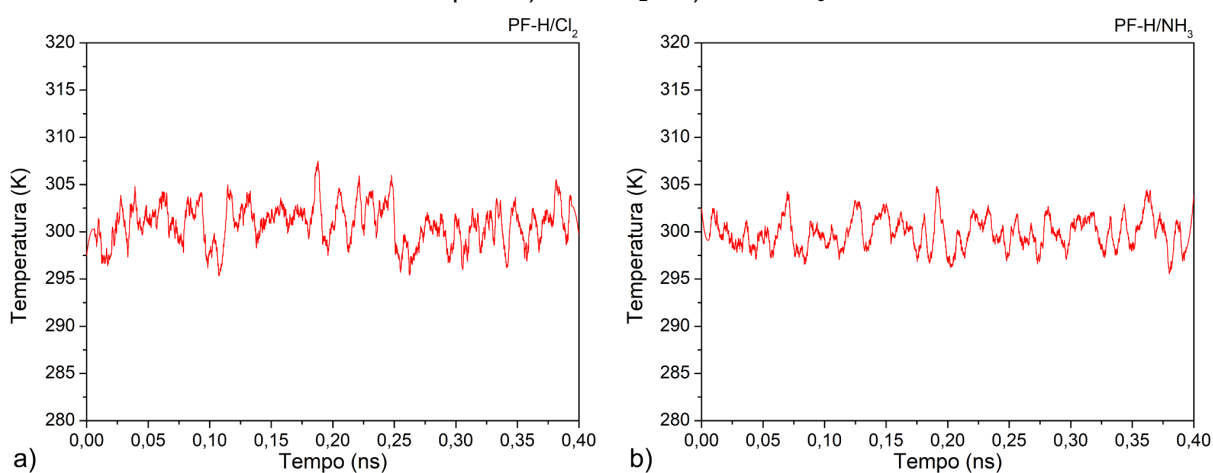
A Figura A2 apresenta a variação da temperatura do PF-H na presença de a) Cl_2 e b) NH_3 em função do tempo de simulação. De maneira geral, nota-se que os sistemas mantêm o equilíbrio térmico durante todos os passos, se mantendo próximo da temperatura ambiente, 300K.

A fim de melhor avaliar a estabilidade dos sistemas polímero/analito durante a simulação, foram selecionados os sistemas com maior número de átomos para análise térmica em função do tempo, o PPV- NO_2/Cl_2 e PPV-CN/ NH_3 , levando em consideração 1,6 ns de simulação (4 vezes superior ao utilizado nos demais

sistemas). Na Figura A3, os resultados indicam uma boa estabilidade térmica dos sistemas, onde a curva média apresenta pouca variação da temperatura, permanecendo em torno de 300K.

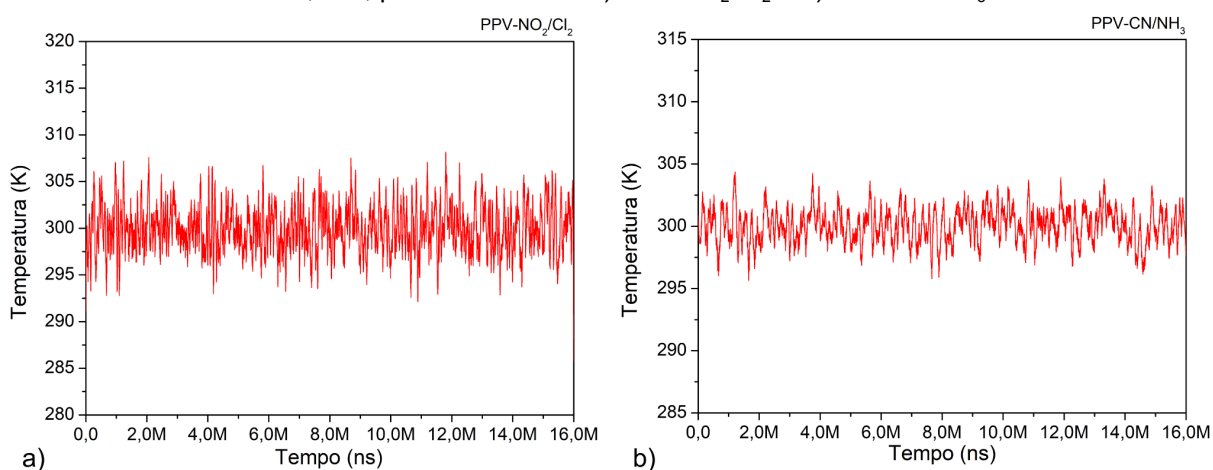
Dada a degradação dos sistemas que contém $R=NO_2$ em presença de NH_3 , o $PPV-NO_2/NH_3$ não foi utilizado nesta etapa por razão da sua instabilidade. Para ambos os sistemas avaliados, é notada uma menor variação na curva média de temperatura no decorrer da simulação em contato com NH_3 .

Figura A2. Curva média da temperatura dos sistemas durante o tempo de simulação da DM-ReaxFF para a) PF-H/ Cl_2 e b) PF-H/ NH_3 .



Fonte: Autoria Própria

Figura A3. Curva média da temperatura durante o tempo de simulação da DM-ReaxFF, considerando 1,6 ns, para os sistemas a) $PPV-NO_2/Cl_2$ e b) $PPV-CN/NH_3$.

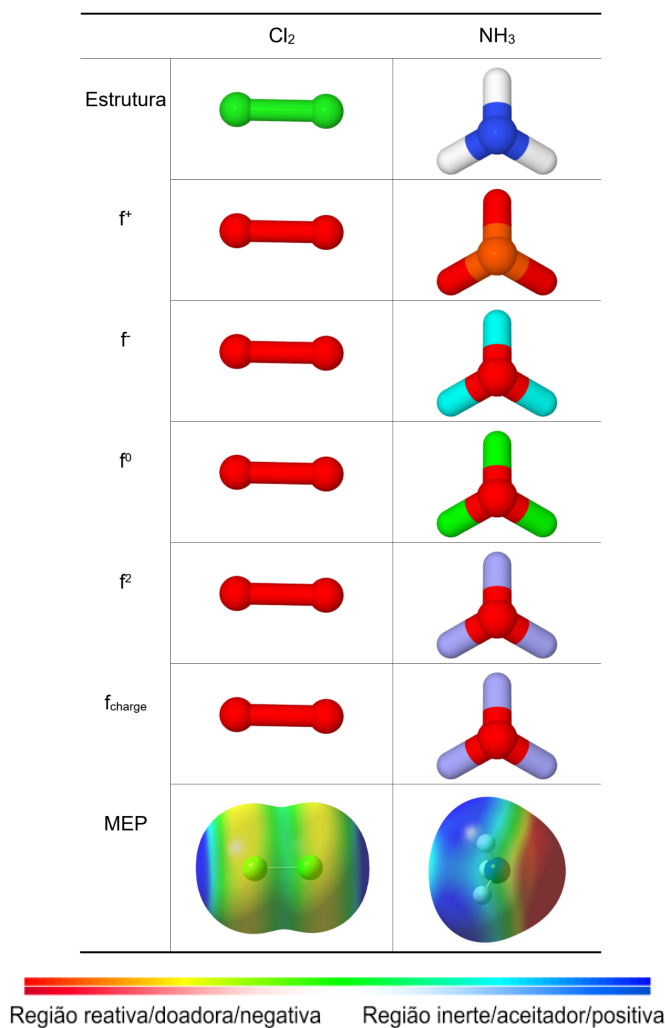


Fonte: Autoria Própria

A3. Descritores de reatividade aplicados aos analitos

Na Figura A4 são apresentados os descritores de reatividade dos analitos. O Cl_2 possui IFCA com valores semelhantes para f^+ e f^- , sendo bastante reativo de maneira geral, enquanto o NH_3 é mais reativo sobre o átomo de nitrogênio.

Figura A4. Estrutura, índices de reatividade relativos a nucleófilos (f^+), eletrófilos (f^-), radicais livres (f^0), descritor duplo (f^2), índice de cargas (f_{charge}) e mapa do potencial eletrostático dos analitos.

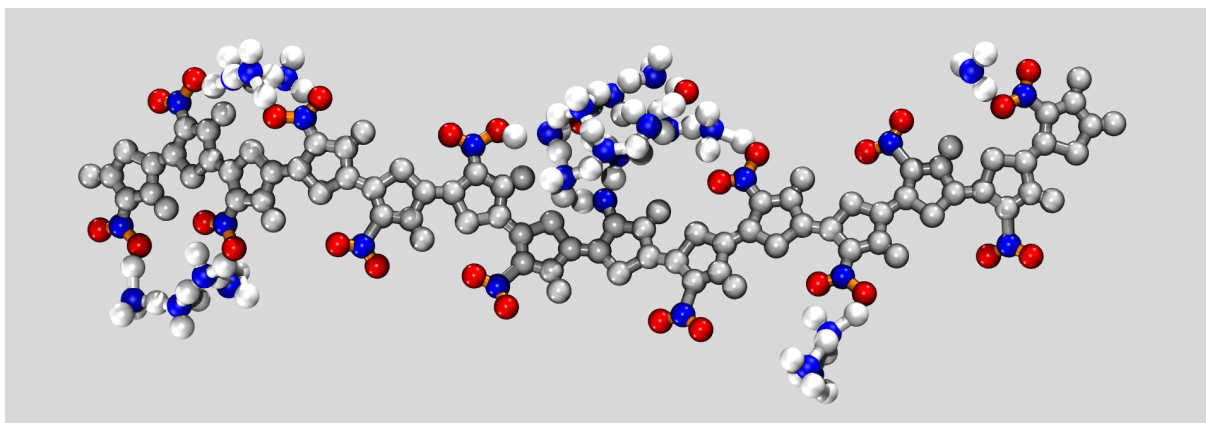


Fonte: Autoria Própria

A4. Degradação dos polímeros na presença dos analitos

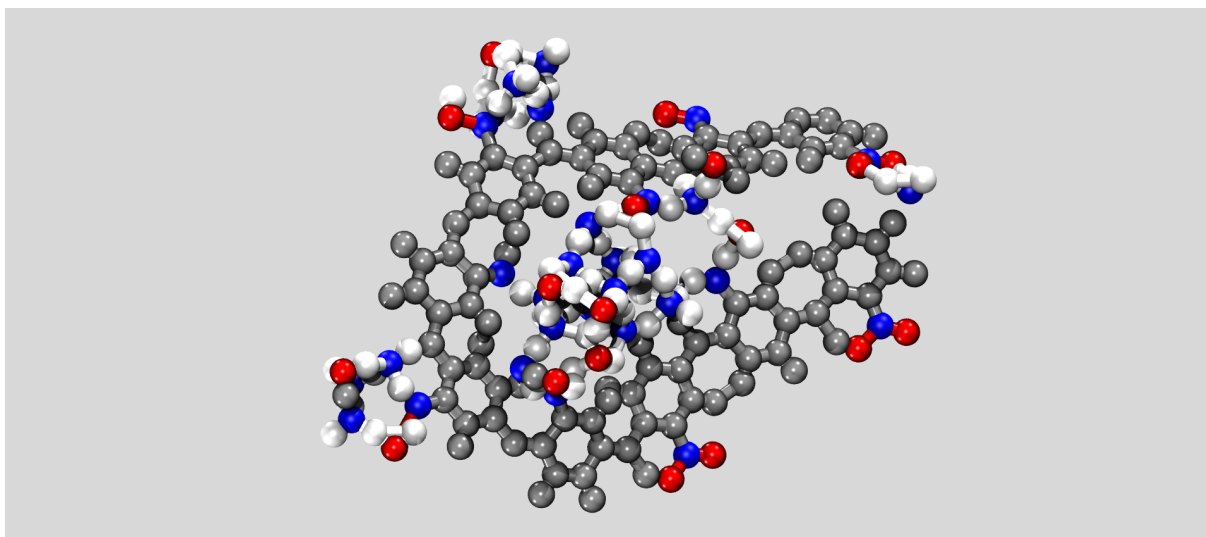
Todos os derivados contendo o grupo $\text{R}=\text{NO}_2$ na presença do NH_3 apresentam degradação por quebra de cadeias poliméricas. Nas Figuras A5-A estão os derivados PF-NO_2 , PANI-NO_2 , PT-NO_2 , PPy-NO_2 e PPV-NO_2 ao final da simulação na presença de NH_3 , onde é possível observar que os oxigênios dos grupos laterais NO_2 se dissociam do polímero por conta da forte interação com o analito.

Figura A5. Representação do último frame de simulação do sistema PF-NO₂/NH₃ degradado.



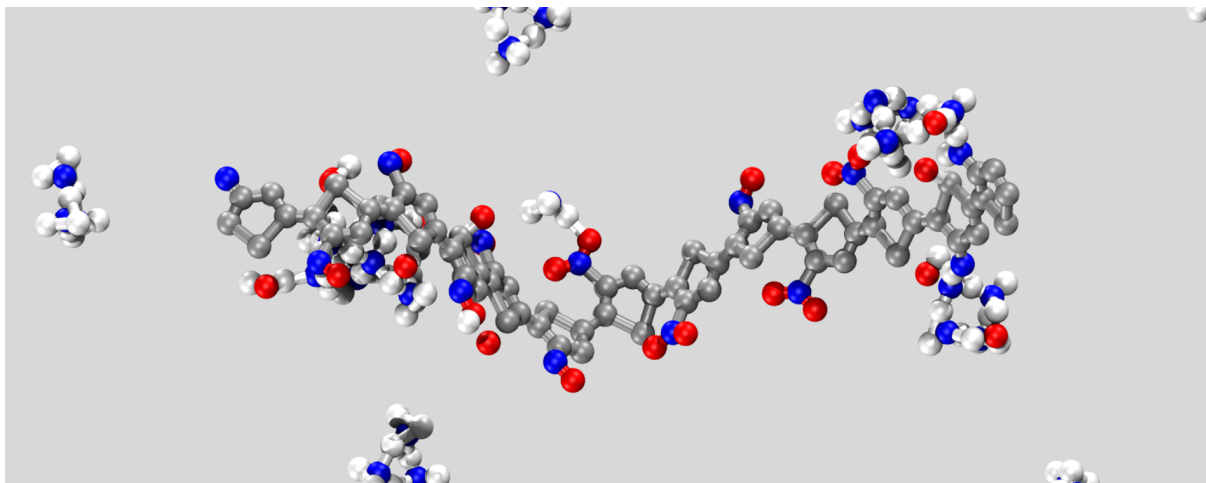
Fonte: Autoria Própria

Figura A6. Representação do último frame de simulação do sistema PANI-NO₂/NH₃ degradado.



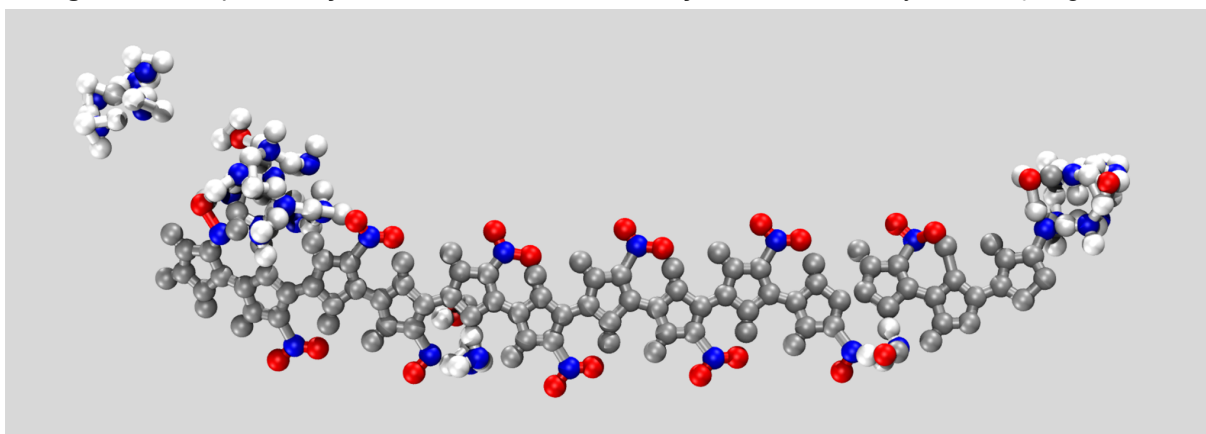
Fonte: Autoria Própria

Figura A7. Representação do último frame de simulação do sistema PT-NO₂/NH₃ degradado.



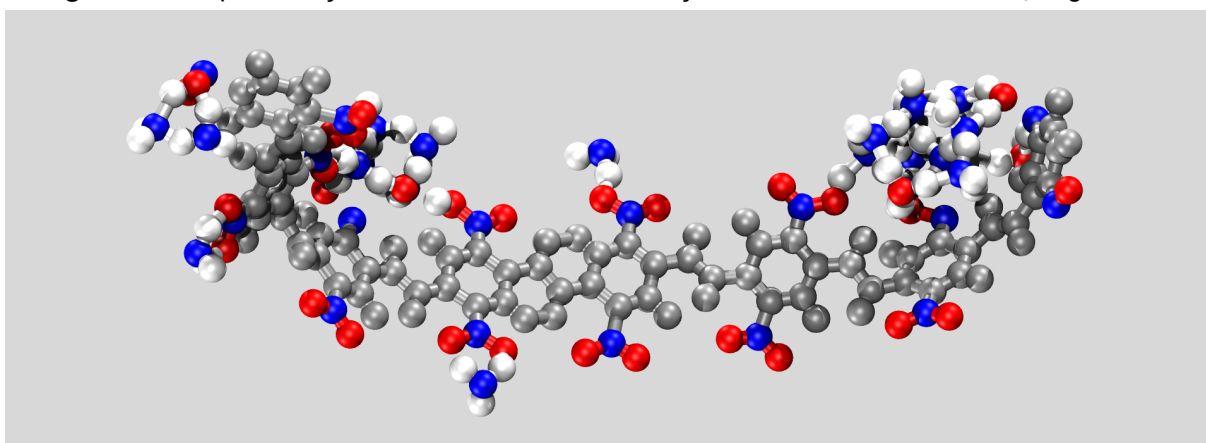
Fonte: Autoria Própria

Figura A8. Representação do último frame de simulação do sistema PPy-NO₂/NH₃ degradado.



Fonte: Autoria Própria

Figura A9. Representação do último frame de simulação do sistema PPV-NO₂/NH₃ degradado.



Fonte: Autoria Própria

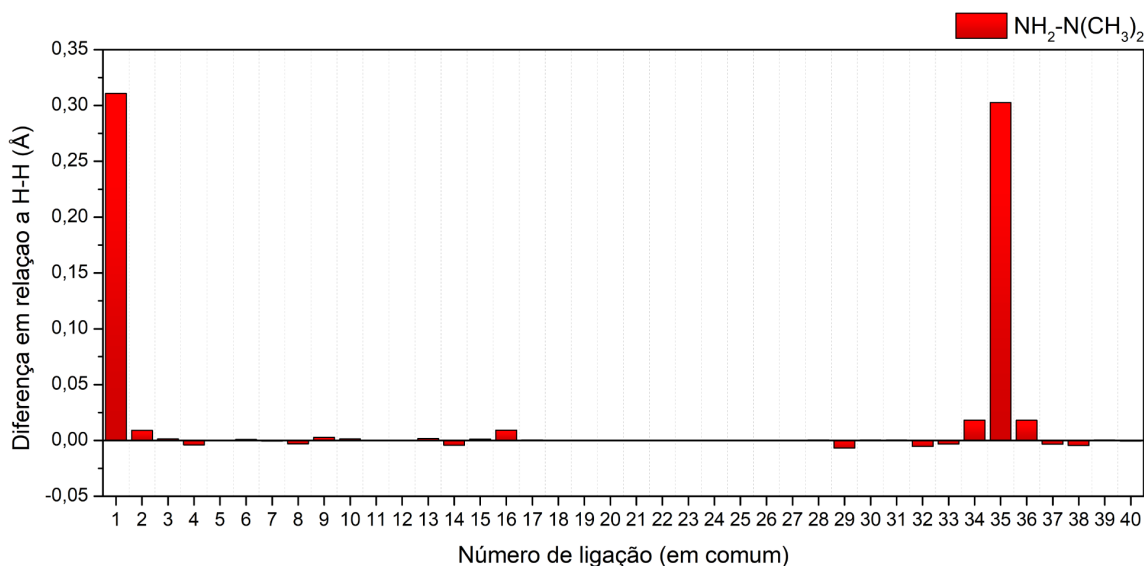
APÊNDICE B: DADOS COMPLEMENTARES REFERENTES AO CAPÍTULO 2

B1. Alterações estruturais promovidas pelos grupos substituintes

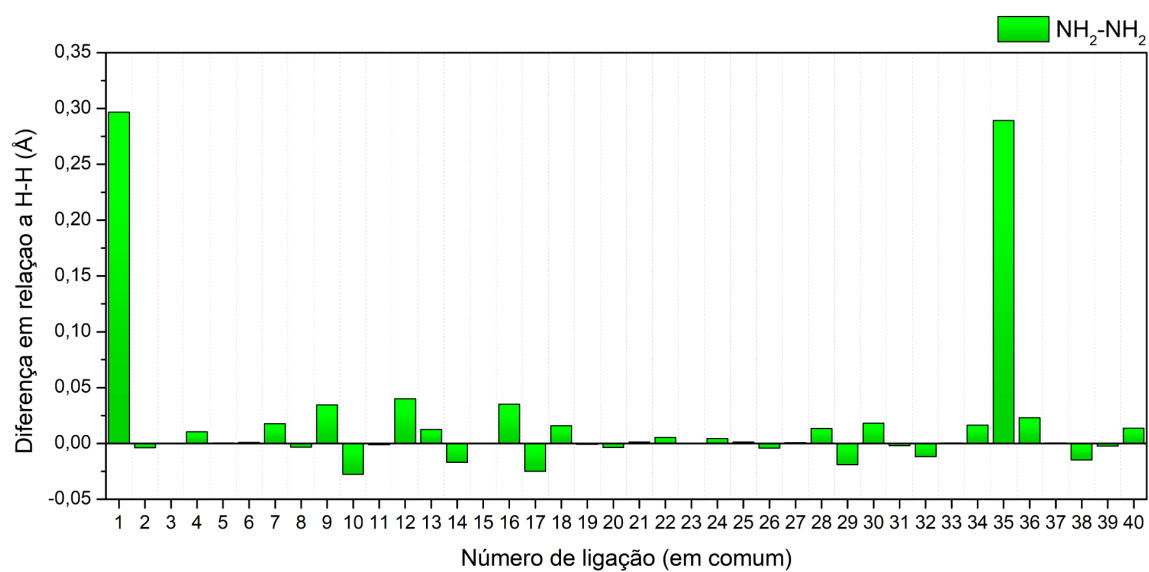
As Figuras B1-B8 apresentam as alterações nos comprimentos de ligação promovidas pelos grupos substituintes (Figura 2.1 e 2.5) na estrutura básica (em comum) dos compostos quinolínicos em comparação com o H-H. De maneira geral, é possível notar apenas um aumento significativo nos comprimentos de ligações nas regiões associadas aos grupos ramificados, com exceção do $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, em que são observadas pequenas alterações na região central da estrutura (Planos 2, 3 e 4).

A Figura A9 apresenta as diferenças conformacionais dos planos 2, 3 e 4 em relação ao plano 1 de todos os derivados quinolínicos. Para todos os derivados, as maiores alterações são observadas em relação ao plano 4. Em relação ao plano 3 poucas mudanças conformacionais são apresentadas, com exceção de $\text{NH}_2\text{-H}$ e $\text{NH}_2\text{-NH}_2$. Por fim, o plano 2, como era esperado, não apresentou mudanças significativas.

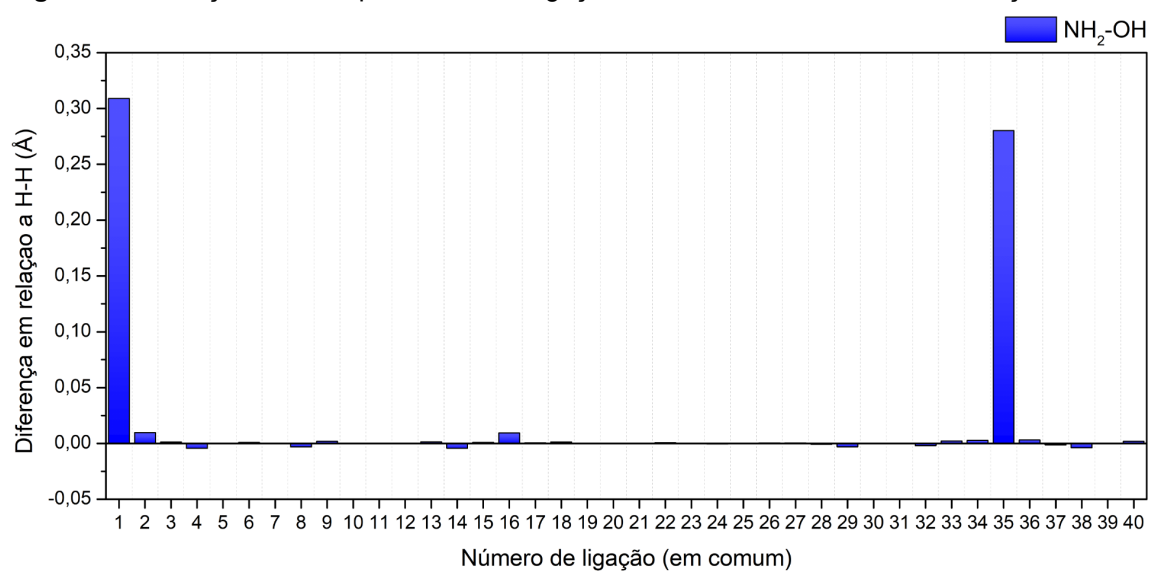
Figura B1. Variação dos comprimentos das ligações em comum do $\text{NH}_2\text{-N(CH}_3)_2$ em relação ao H-H.



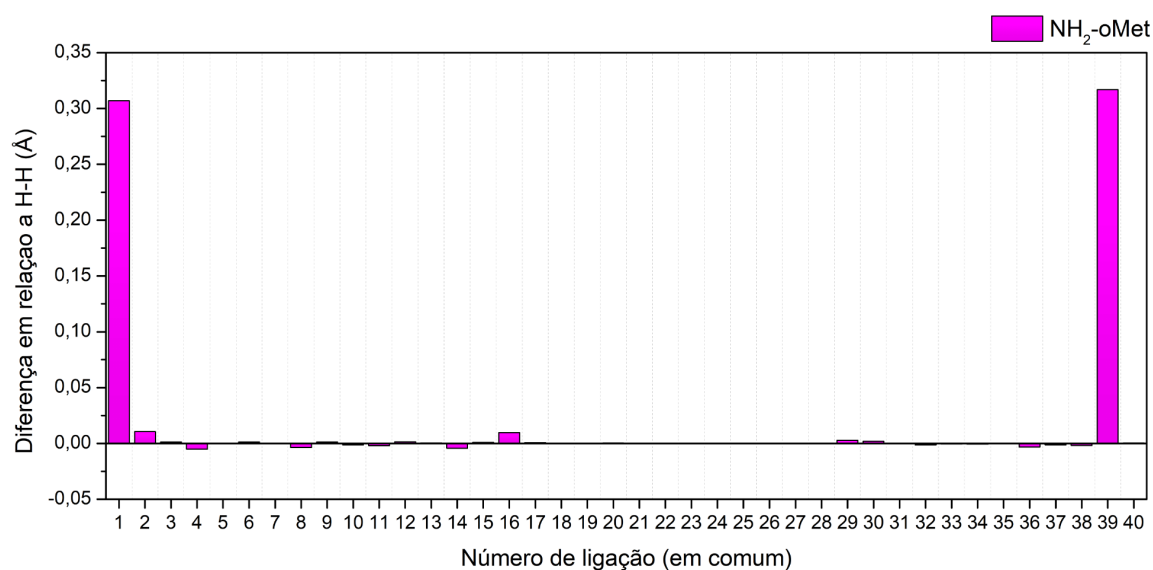
Fonte: Autoria própria.

Figura B2. Variação dos comprimentos das ligações em comum do $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ em relação ao H-H.

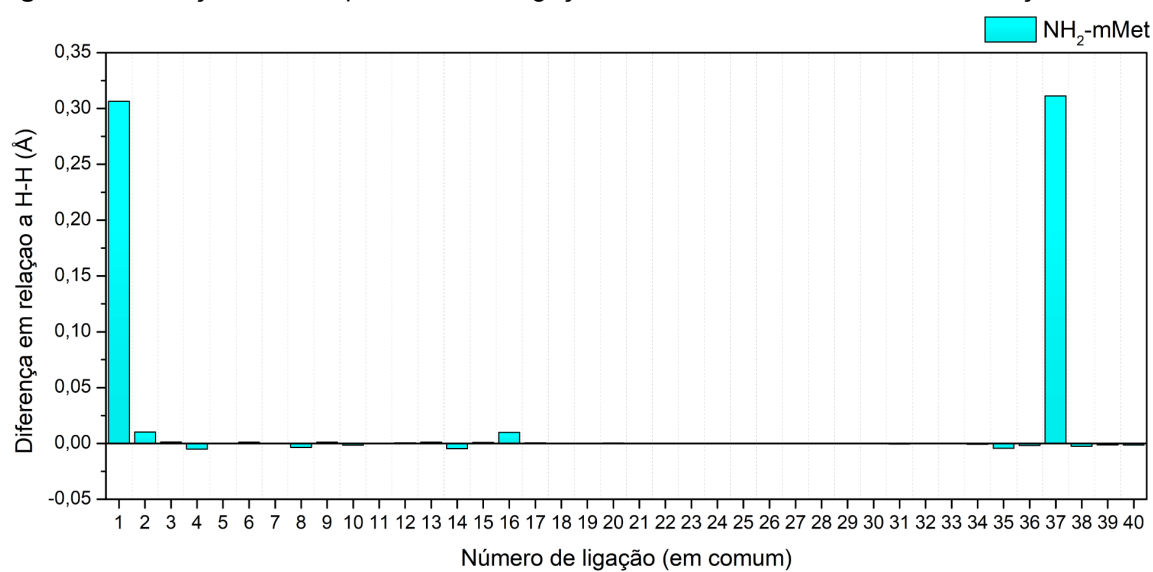
Fonte: Autoria própria.

Figura B3. Variação dos comprimentos das ligações em comum do $\text{NH}_2\text{-OH}$ em relação ao H-H.

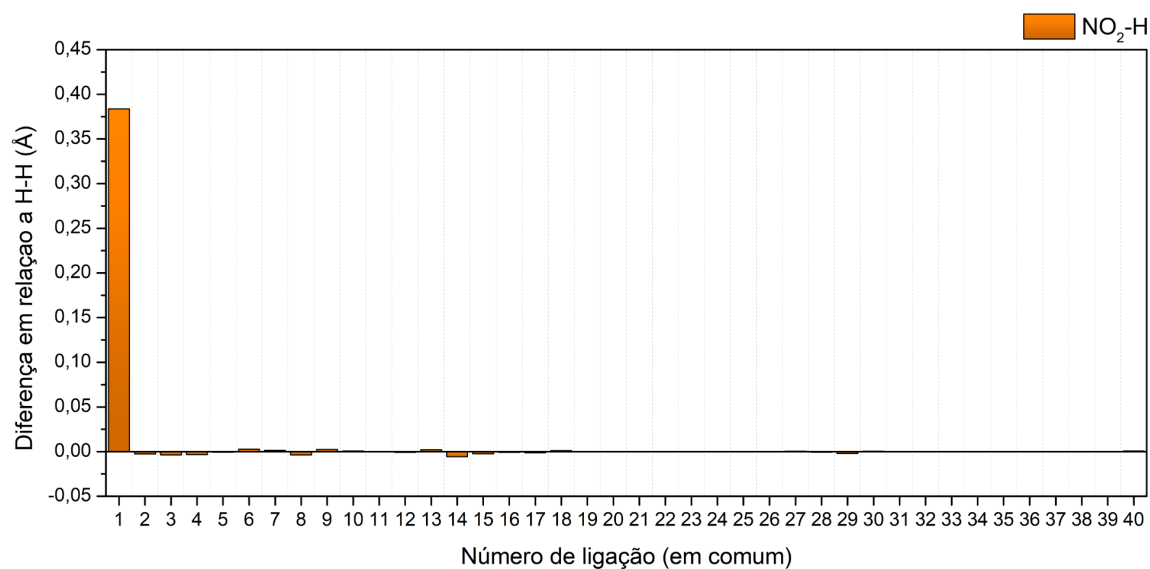
Fonte: Autoria própria.

Figura B4. Variação dos comprimentos das ligações em comum do $\text{NH}_2\text{-oMet}$ em relação ao H-H.

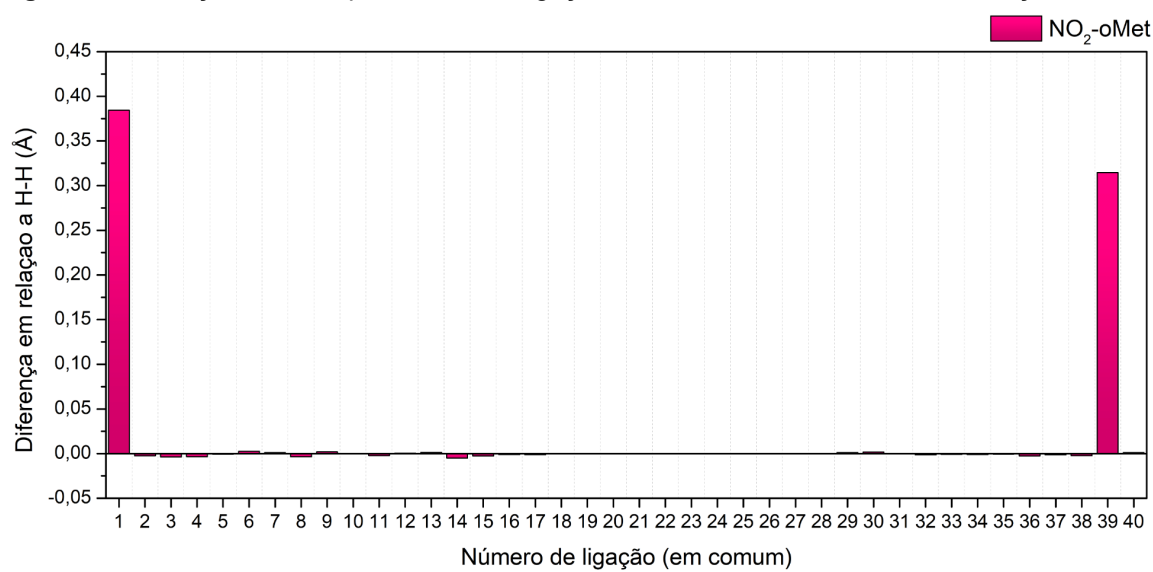
Fonte: Autoria própria.

Figura B5. Variação dos comprimentos das ligações em comum do $\text{NH}_2\text{-mMet}$ em relação ao H-H.

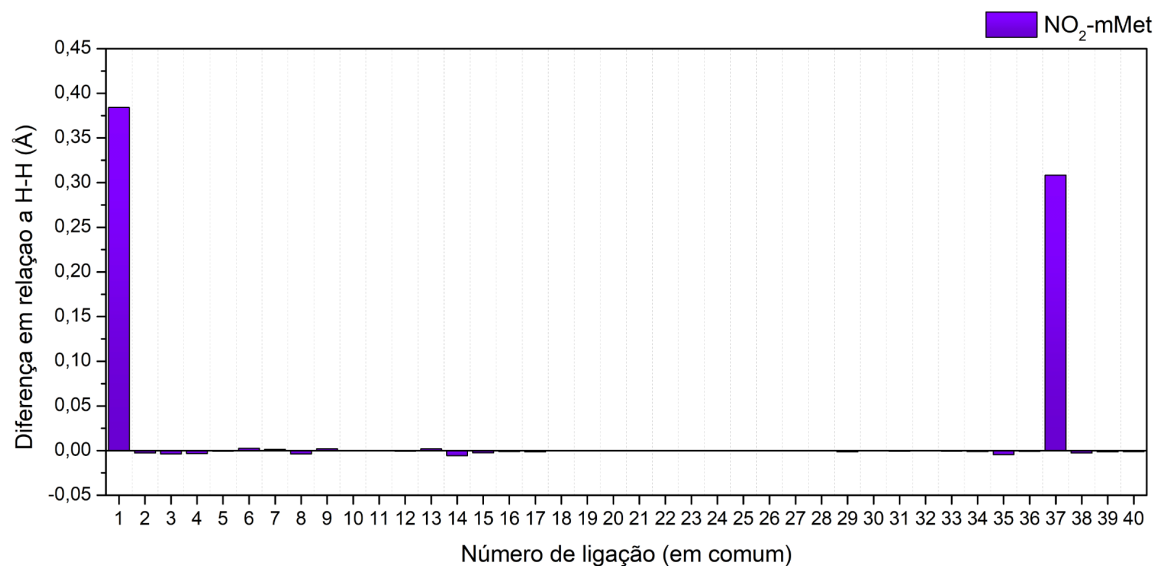
Fonte: Autoria própria.

Figura B6. Variação dos comprimentos das ligações em comum do NO₂-H em relação ao H-H.

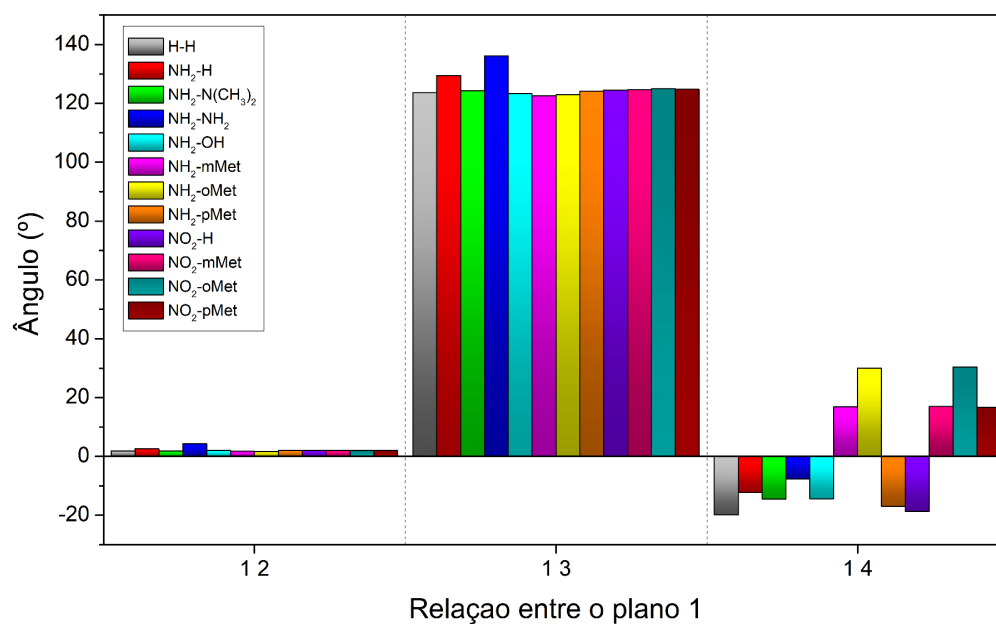
Fonte: Autoria própria.

Figura B7. Variação dos comprimentos das ligações em comum do NO₂-oMet em relação ao H-H.

Fonte: Autoria própria.

Figura B8. Variação dos comprimentos das ligações em comum do NO₂-mMet em relação ao H-H.

Fonte: Autoria própria.

Figura B9. Relação dos planos diedrais de cada derivado quinolínico.

Fonte: Autoria própria.

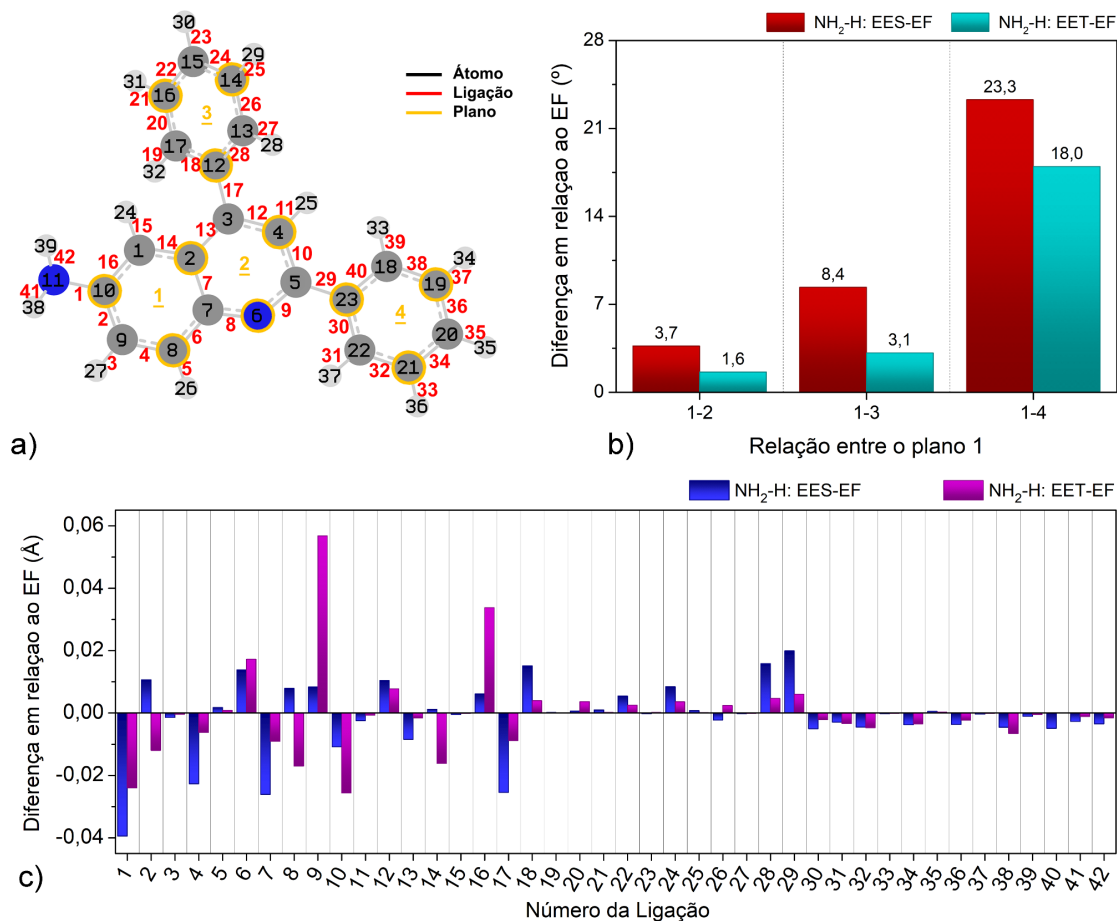
B2. Alterações estruturais promovidas pelos estados singleto e tripleto nos compostos quinolínicos e FC

Nas Figuras B10-B22 se encontram os dados referentes às mudanças conformacionais promovidas pelos estados excitados nos derivados quinolínicos $\text{NH}_2\text{-H}$, $\text{NH}_2\text{-N(CH}_3)_2$, $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, $\text{NH}_2\text{-OH}$, $\text{NH}_2\text{-oMet}$, $\text{NH}_2\text{-mMet}$, $\text{NO}_2\text{-H}$, $\text{NO}_2\text{-oMet}$ e $\text{NO}_2\text{-mMet}$ e, os FC, CQ, BAPO, Ivocerin e TPO.

De maneira geral, as quinolinas apresentam um comportamento semelhante em relação aos planos, com exceção do $\text{NH}_2\text{-N(CH}_3)_2$ em que o EET promove menores alterações em relação ao plano 4. Por outro lado, são observadas poucas diferenças nos comprimentos de ligação no EES. Em relação aos derivados nitro e aminoquinolinas contendo os grupos metacrilatos, ambos apresentam comportamento semelhante, tanto nos comprimentos de ligações, quanto nas alterações nos planos diedrais.

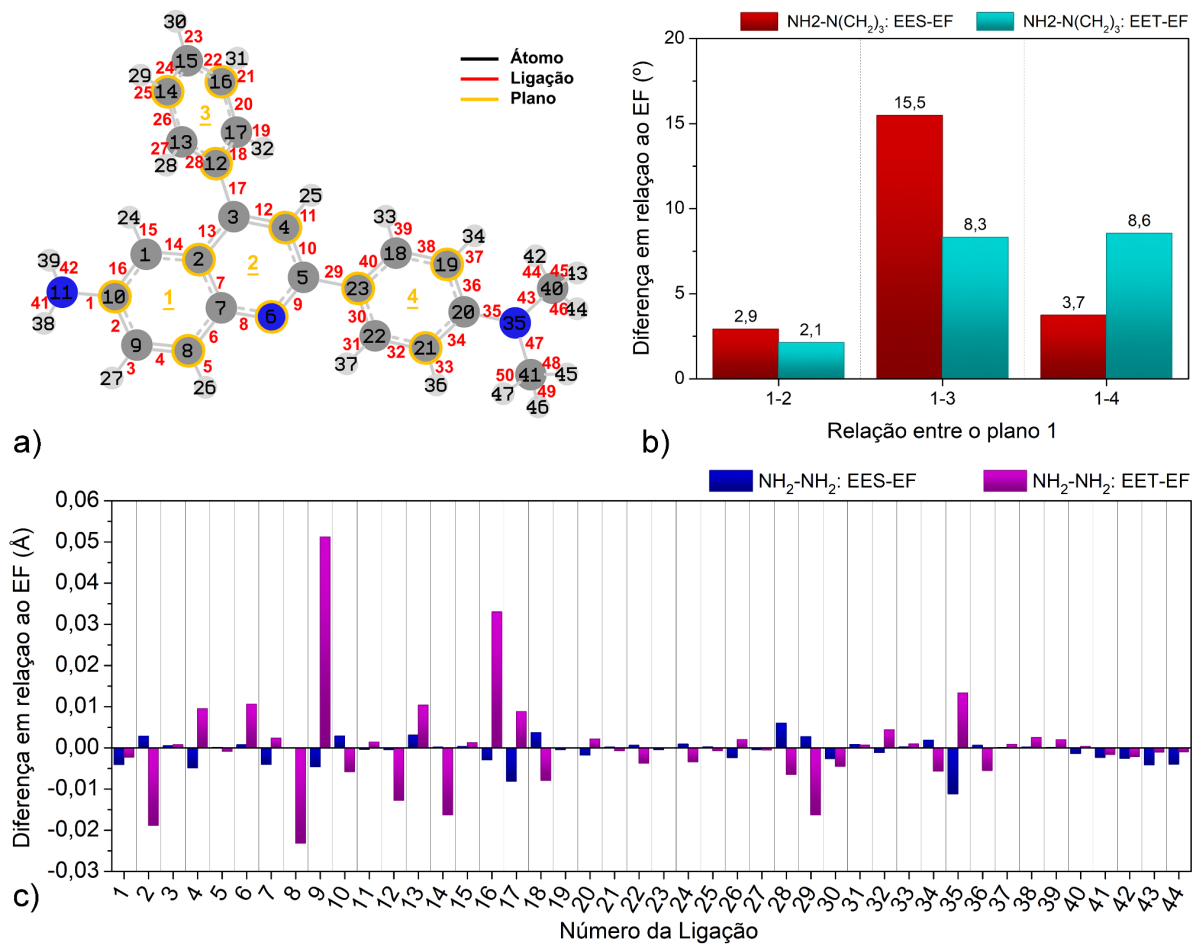
Para os FC, de maneira geral, foram observadas poucas alterações nos planos diedrais, com exceção do Ivocerin, que apresentou variação de $-28,3^\circ$ e $-25,4^\circ$ no EES e EET, respectivamente, no plano 2. Em termos de comprimentos de ligação, apenas a região central dos compostos contendo os átomos de oxigênio e os carbonos ligados ao redor apresentam variações significativas quando comparados ao EF.

Figura B10. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do $\text{NH}_2\text{-H}$; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



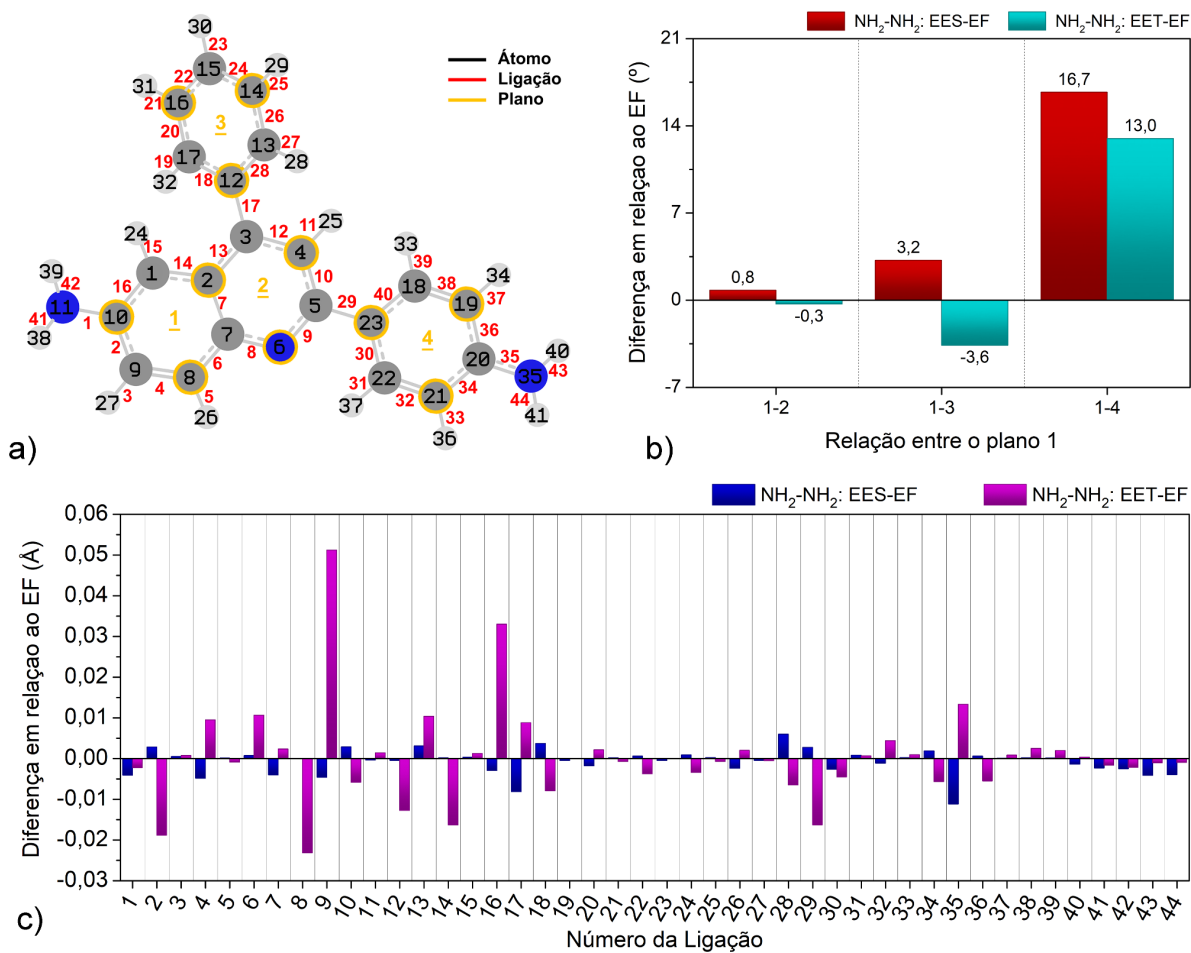
Fonte: Autoria própria.

Figura B11. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do $\text{NH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



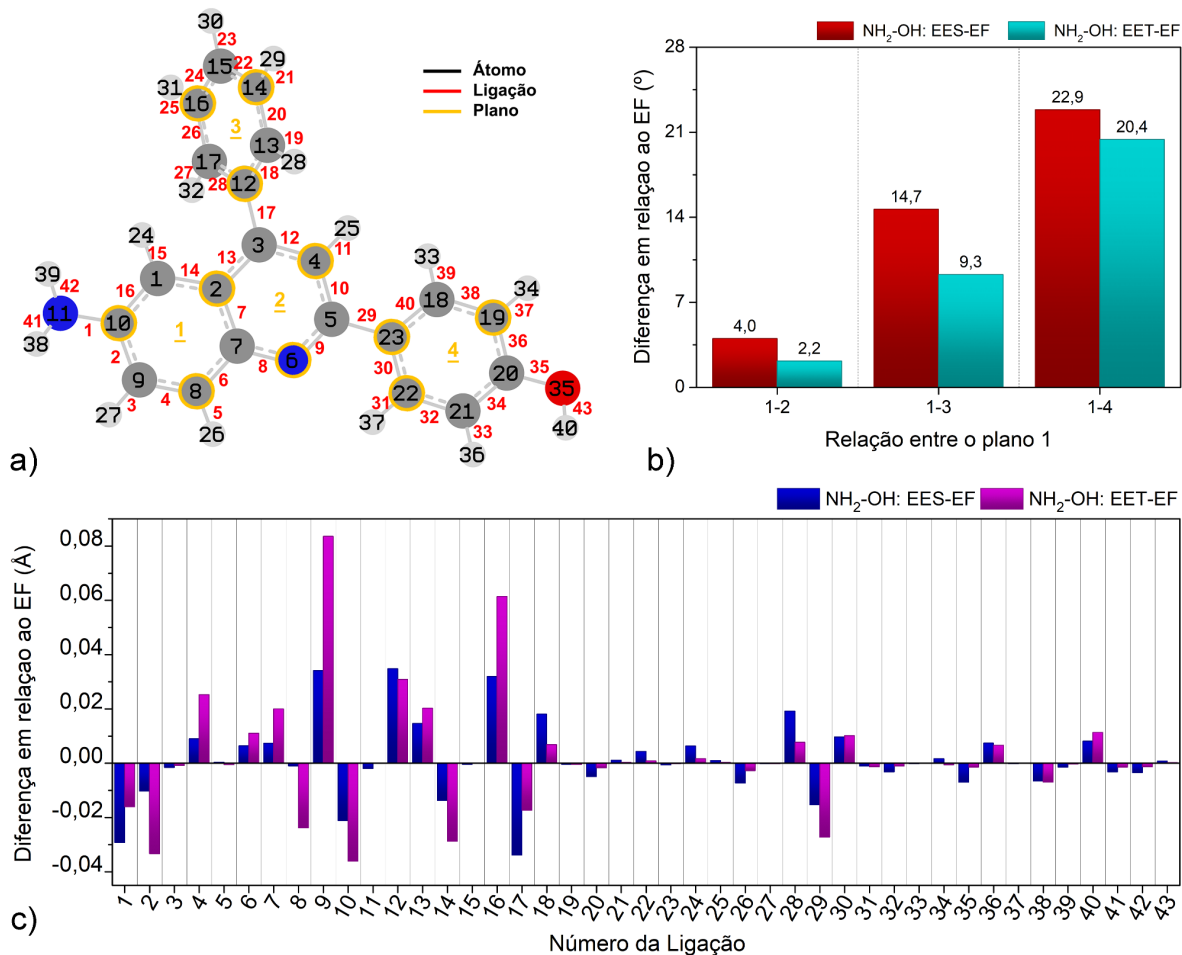
Fonte: Autoria própria.

Figura B12. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do $\text{NH}_2\text{-NH}_2$; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



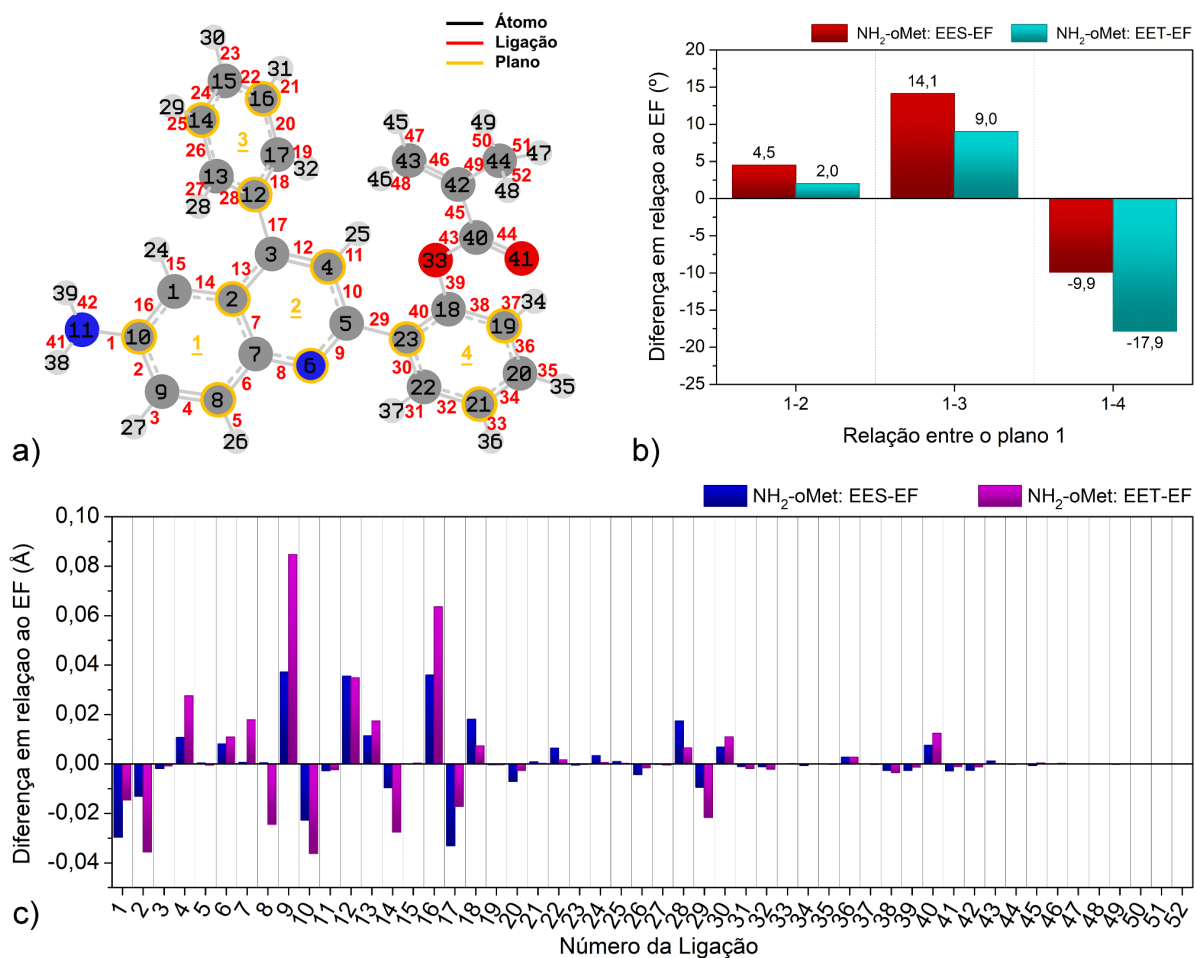
Fonte: Autoria própria.

Figura B13. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do $\text{NH}_2\text{-OH}$; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



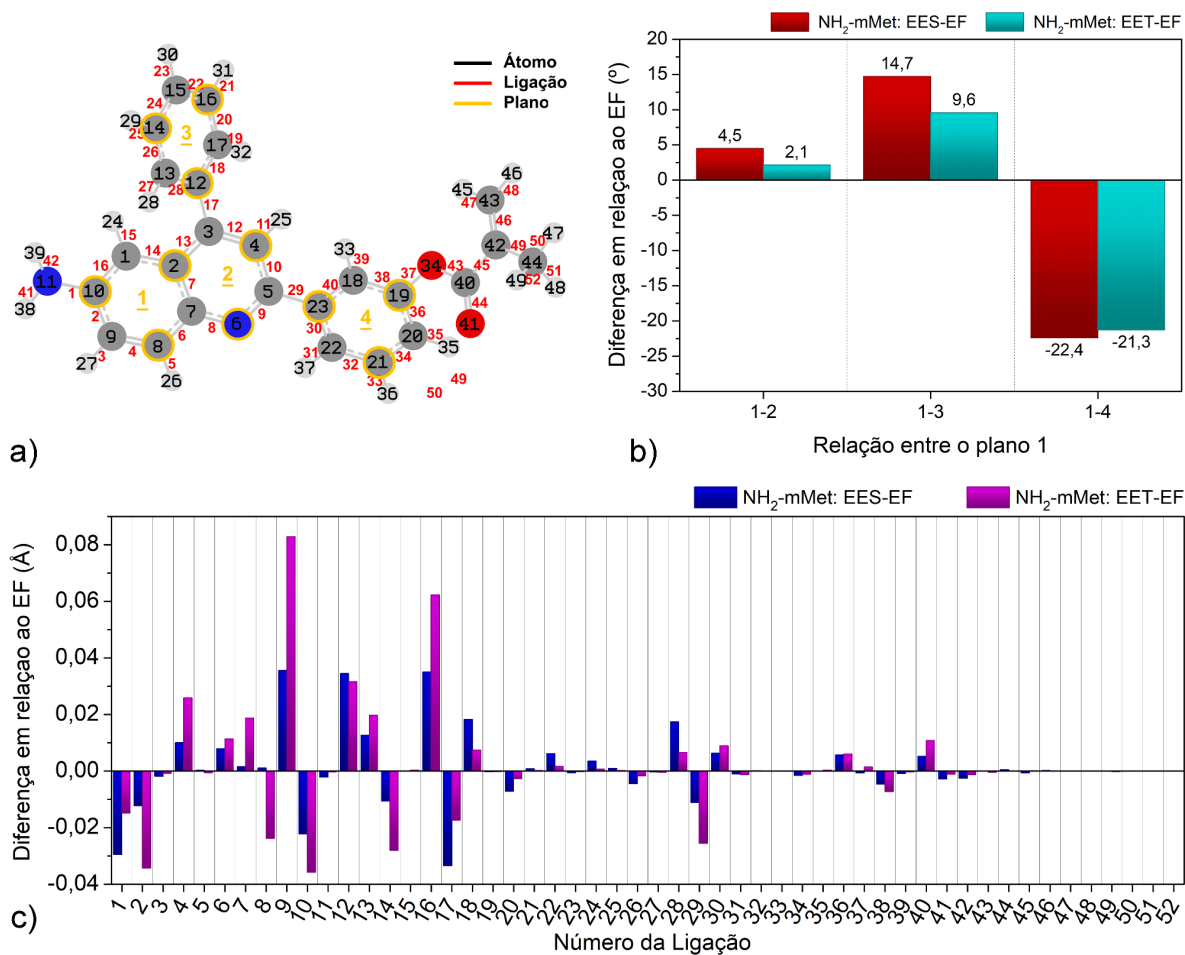
Fonte: Autoria própria.

Figura B14. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do $\text{NH}_2\text{-oMet}$; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



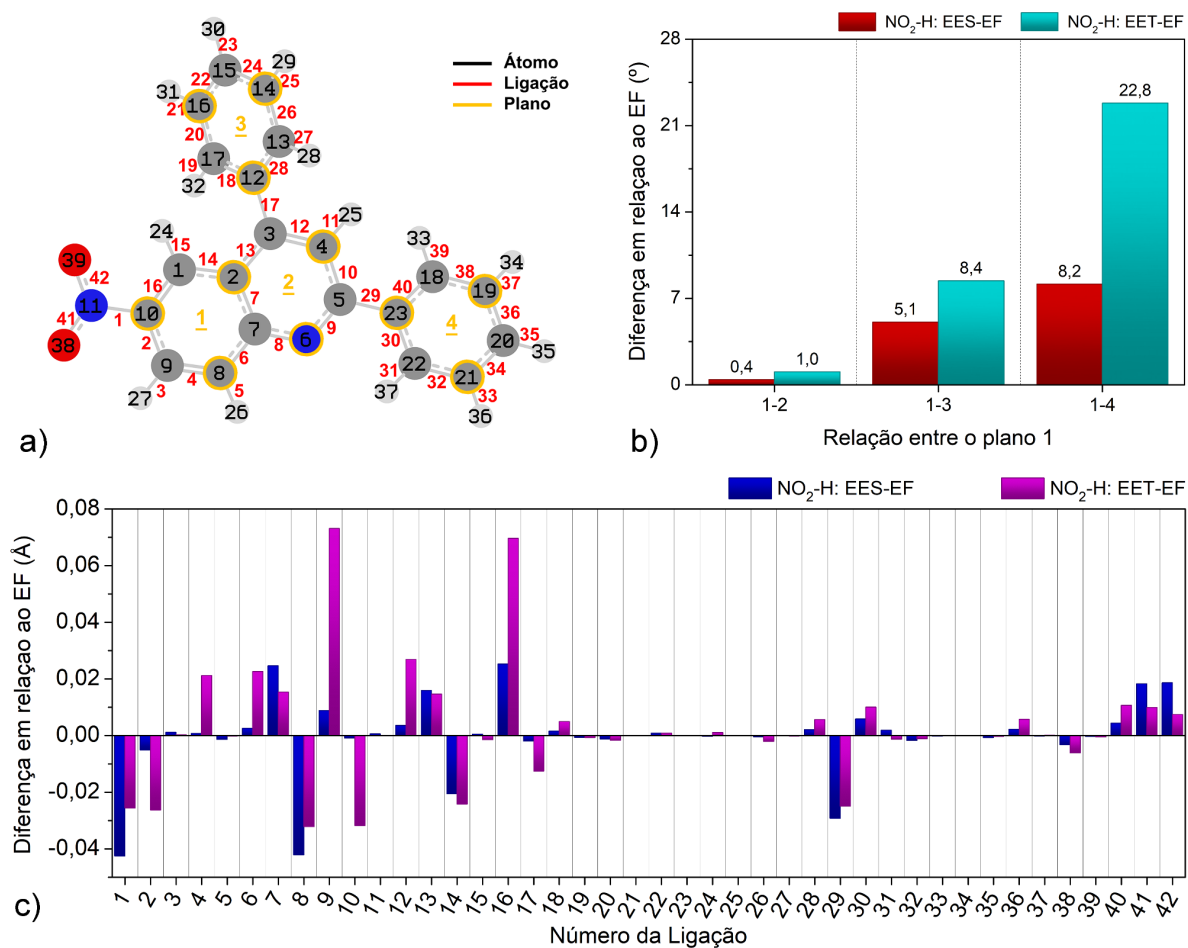
Fonte: Autoria própria.

Figura B15. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do $\text{NH}_2\text{-mMet}$; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



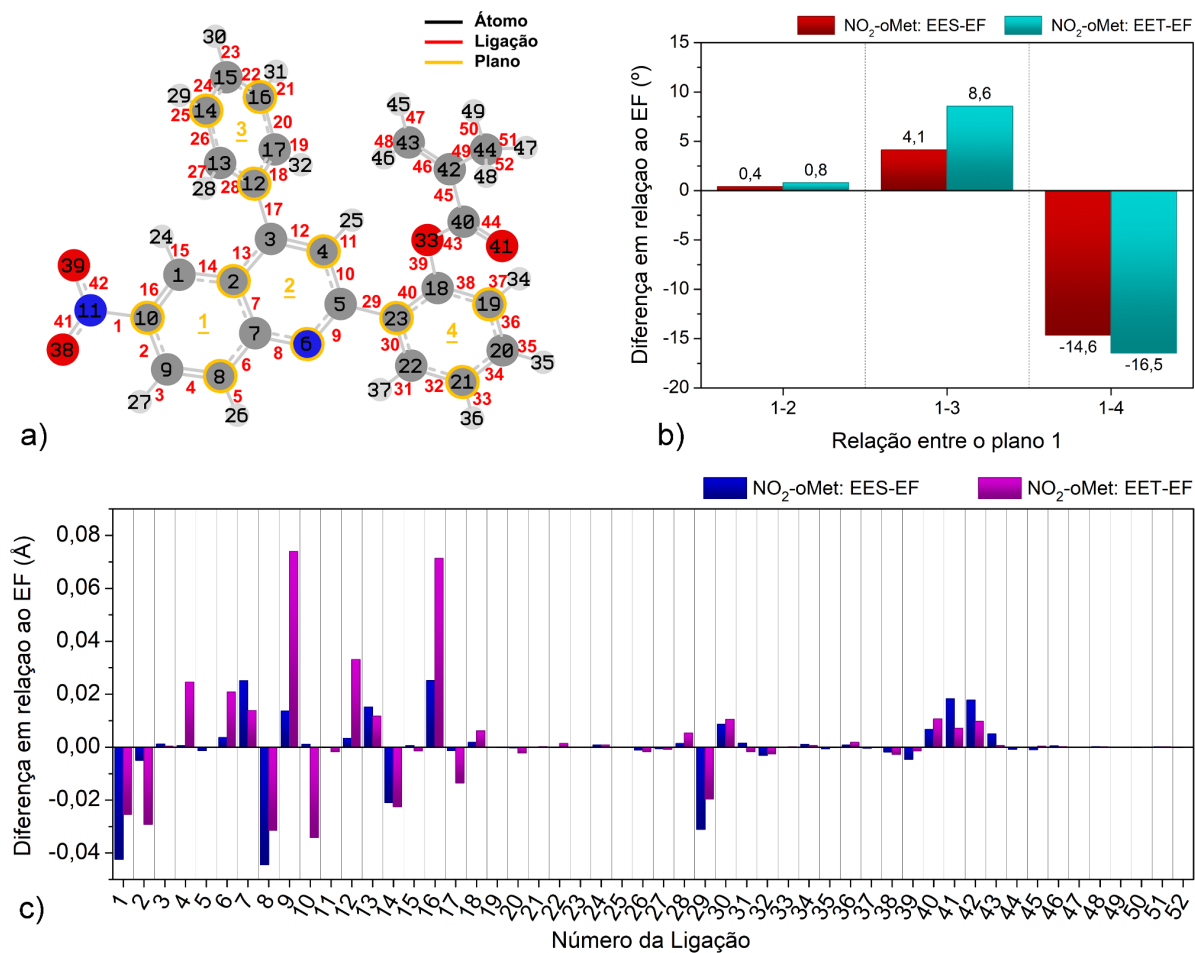
Fonte: Autoria própria.

Figura B16. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do NO₂-H; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



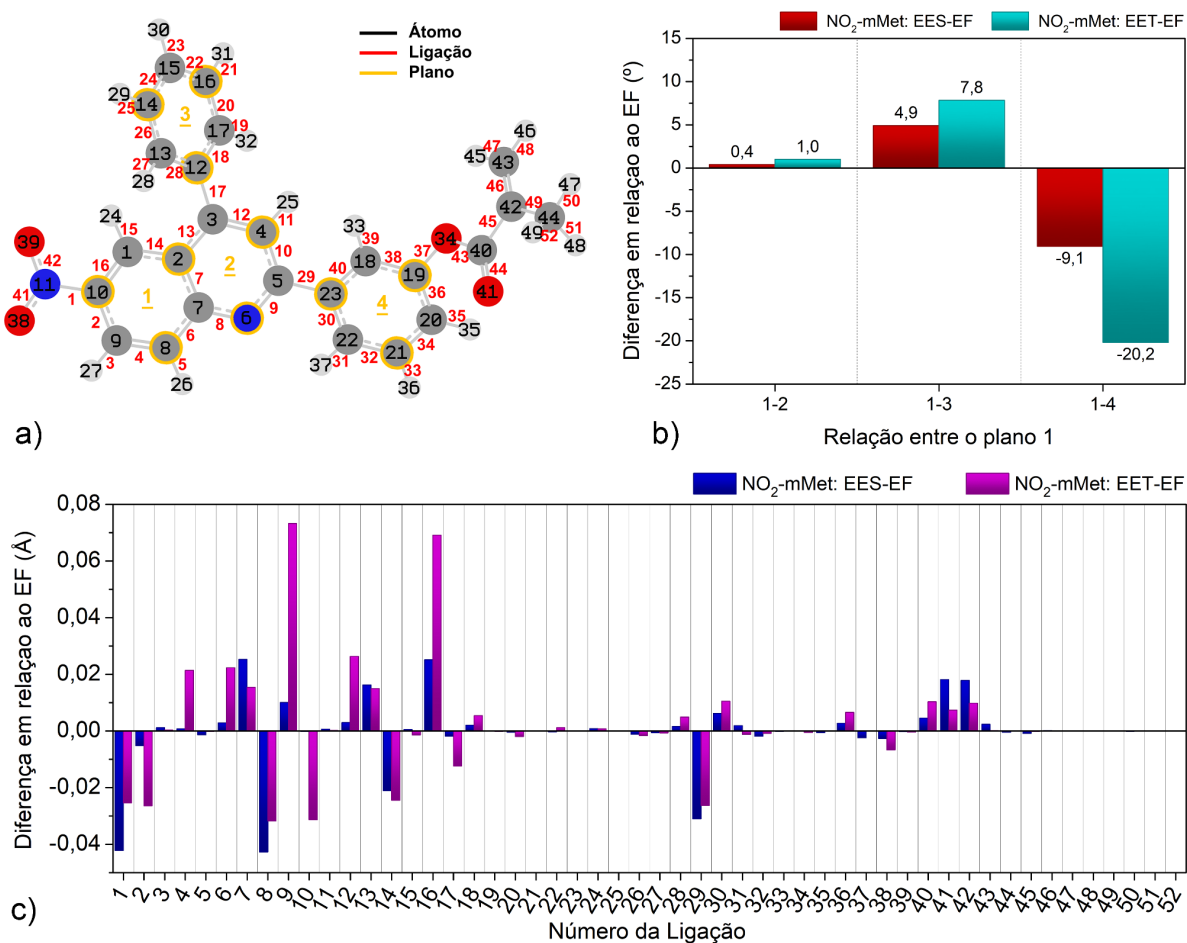
Fonte: Autoria própria.

Figura B17. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do NO₂-oMet; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



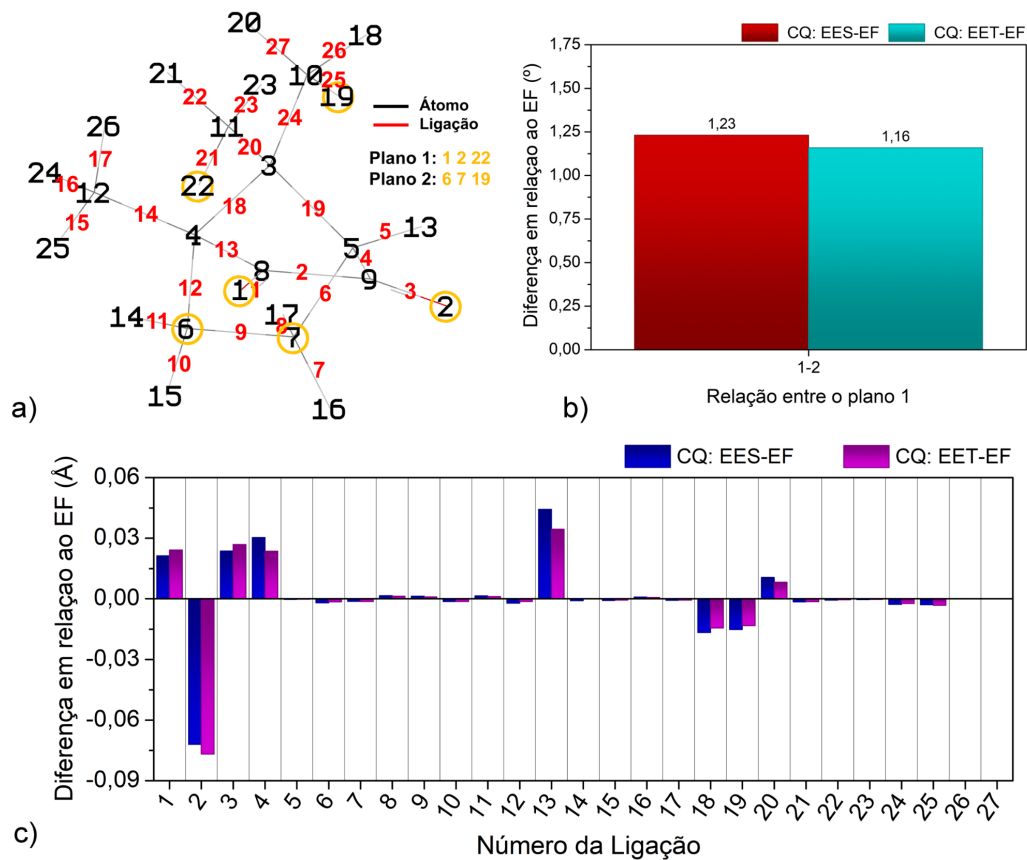
Fonte: Autoria própria.

Figura B18. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do NO₂-mMet; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



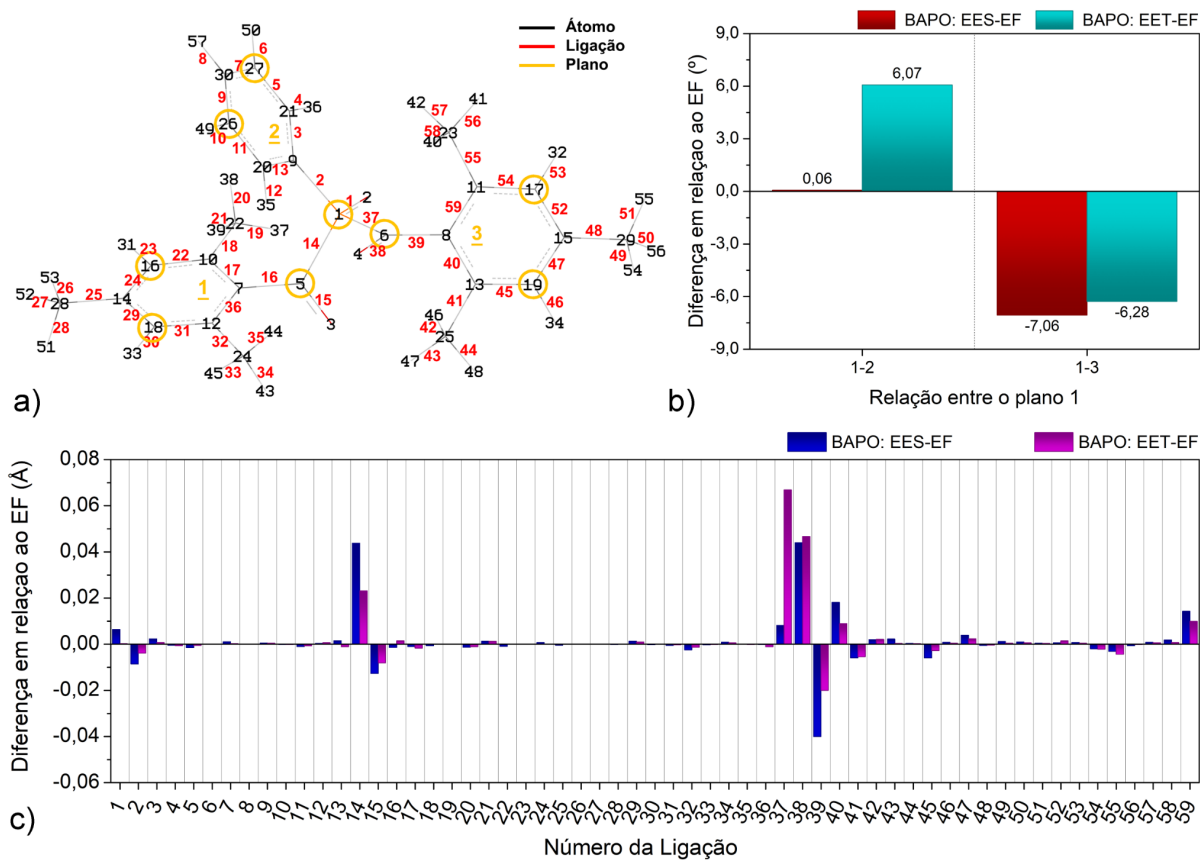
Fonte: Autoria própria.

Figura B19. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais da CQ; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



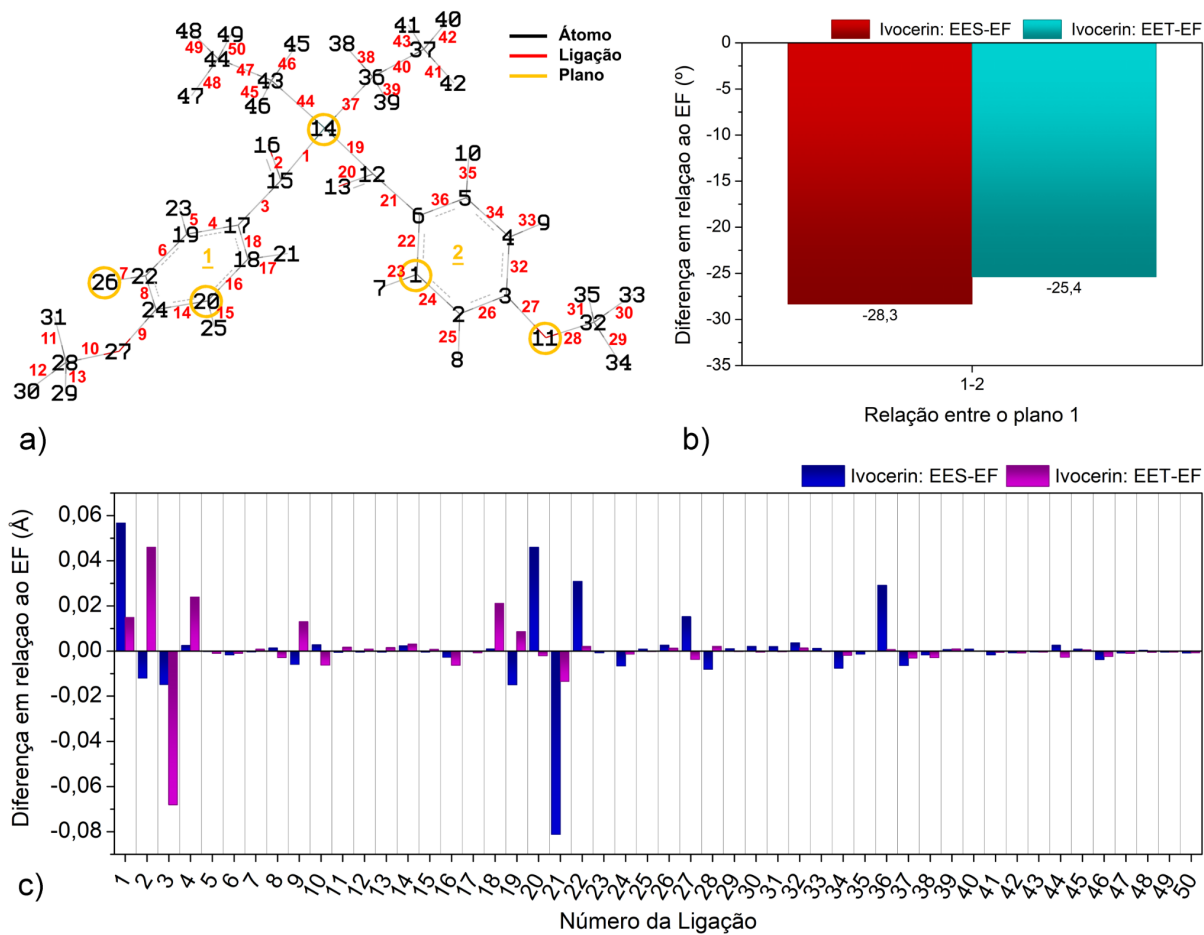
Fonte: Autoria própria.

Figura B20. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais do BAPO; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



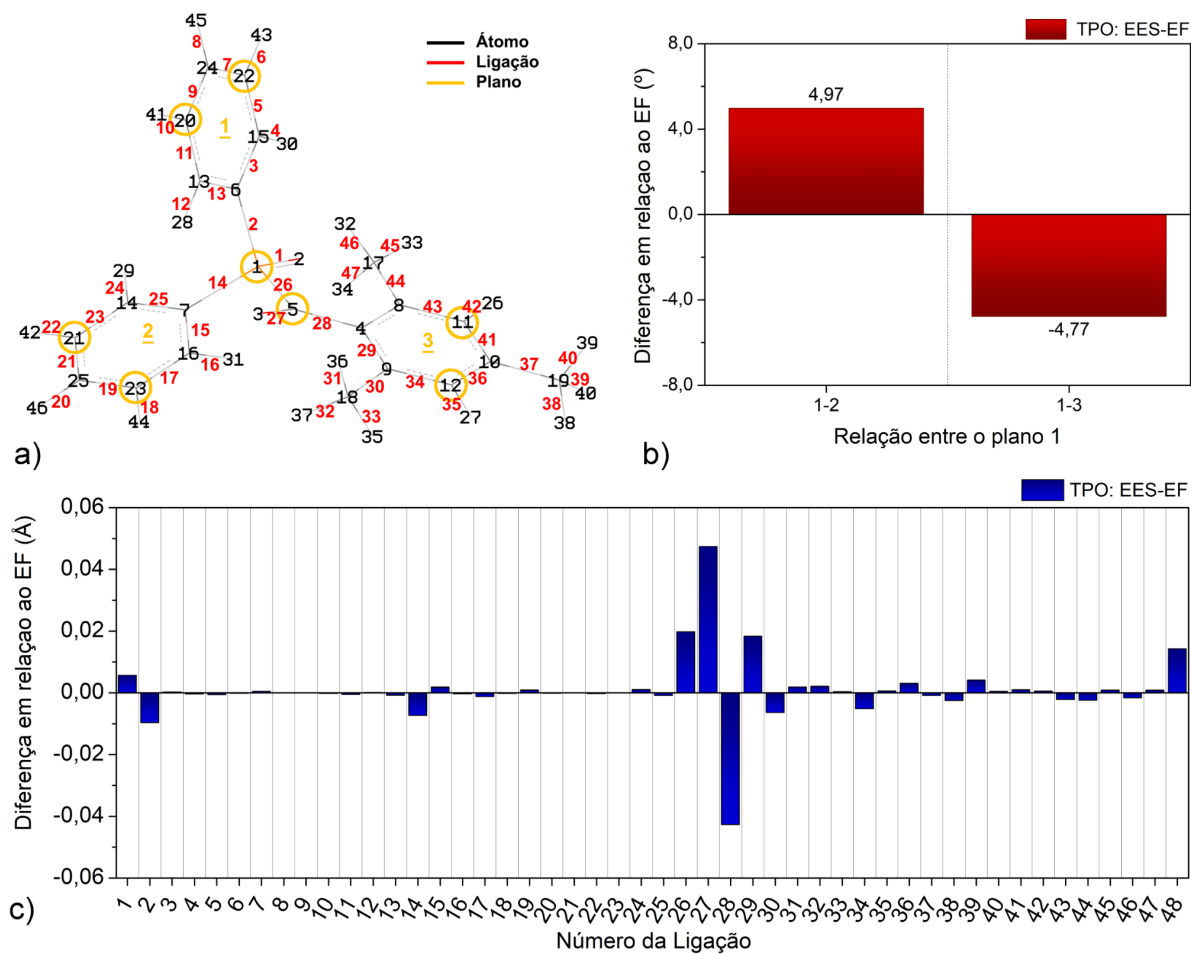
Fonte: Autoria própria.

Figura B21. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais da Ivocerin; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



Fonte: Autoria própria.

Figura B22. a) Posição e classificação dos átomos, ligações e planos diedrais da TPO; b) diferença da relação entre os planos no EES e EET em comparação ao EF; c) variação dos comprimentos das ligações no EES e EET em comparação ao EF.



Fonte: Autoria própria.