



INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA (ILACVN)

CURSO DE BIOTECNOLOGIA

ESTUDO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL DE BACTERIOCLORINAS E ANÁLOGOS ESTRUTURAIS

ANDRÉS CAMILO ACOSTA ACEVEDO

Foz do Iguaçu 2023



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO
DE CIÊNCIAS DA VIDA
E DA NATUREZA
(ILACVN)**

CURSO DE BIOTECNOLOGIA

**ESTUDO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL DE
BACTERIOCLORINAS E ANÁLOGOS ESTRUTURAIS**

**ANDRÉS CAMILO ACOSTA
ACEVEDO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da vida e da natureza da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, (ILACVN) como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Biotecnologia Latino-Americana.

Orientadora: Profa. Paula Andrea

Jaramillo Araújo

Coorientadora:

Profa. Marciana Uliana Pierina Machado

Foz do Iguaçu 2023

ANDRÉS CAMILO ACOSTA

ACEVEDO

Prof.^aDr.^a MARCIANA PIERINA

ULIANA MACHADO

Prof.^aDr.^a PAULA ANDREA

JARAMILLO ARAUJO

TÍTULO DO TRABALHO:

**ESTUDO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL DE
BACTERIOCLORINAS E ANÁLOGOS ESTRUTURAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da vida e da natureza da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, (ILACVN) como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Biotecnologia Latino-Americana.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^aDr.^a Paula Andrea Jaramillo Araújo

UNILA

Prof.^aDr.^a Marcela Boroski

UNILA

Prof. Dr. Michel Rodrigo Zambrano Passarini

UNILA

Foz do Iguaçu, 15 de junho de 2023

Dedicatória: *I have no special talent. I am only passionately curious.* **Albert Einstein**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me fornecer forças e saúde durante este longo caminho e poder alcançar meu sonho diante das dificuldades encontradas. Obrigado por me guiar na minha vida e carreira profissional.

A UNILA, pela infraestrutura que tive acesso ao longo destes anos, pois através dos seus espaços e serviços pude interagir e conhecer professores e técnicos, que ajudaram na minha formação como aluno.

A professora Dra. Paula Andrea Jaramillo, por me orientar no desenvolvimento deste trabalho, por me motivar a pesquisar, pela paciência, amizade e pelos direcionamentos quanto a minha carreira acadêmica.

A professora Dra. Marciana Pierina Uliana Machado, pela coorientação e por me ensinar os procedimentos no laboratório.

A Juliana e Priscila, alunas de doutorado, pelo auxílio no laboratório.

Aos docentes José Ricardo Cezar Salgado, Renan G. Coelho e André Rüdiger por me orientarem na iniciação científica.

Aos meus pais Leidid Maria e Alfredo Acosta quem devo a minha vida e orientação, hoje cheguei onde estou foi por causa de vocês, agradeço a determinação de vocês em sempre colocar meus estudos em primeiro lugar, diante as adversidades.

A minha irmã Ana Sofia, espero que você chegue longe também.

A minha avó Maria Ruiz San Martin, agradeço sua companhia e carinho nos meus últimos dias de vivência na Colômbia.

Aos meus colegas de faculdade, com vocês a estadia nesta cidade e na universidade se torna mais fácil e divertida. Nunca vou esquecer as nossas longas noites de estudo e risos. (Agatha, Gustavo, Lucas, Mateo, Marcel, Jonathan, Grécia, Susana , Nedice Giovana a todos os colegas)

A Kiara obrigado pela sua imensa amizade, companhia e paciência ao longo destes anos, agradeço imensamente pelo companheirismo, conversas, choros, surtos em cada fim de semestre. Sempre levarei você no meu coração.

A Gabrielli obrigado pelas conversas e por aprimorar meu sotaque carioca. O Rio de Janeiro espera por nós.

Aos colegas de casa, obrigado pelas brigas, choros, risos e noites sem dormir. Me perdoe pelas festas improvisadas. (Diego, Juan Pablo, Luis Beltran).

A Yasmin, obrigado pelos momentos, risos, comidas árabes e as danças. Espero te encontrar pronto

A Maria Camila, você é sinônimo de companhia, paz e apoio. Sei que posso contar com você independente das circunstâncias e hoje não tenho palavras para agradecer por tantos momentos.

Ao Bernie, obrigado pelas profundas conversas sobre a vida e o universo. Obrigado pelos corridos mexicanos.

A minha tia Olga, pelos belos momentos, conselhos e comidas. Uma segunda mãe. A Kael e Klee foram meus guarda-vidas peludos durante esses anos.

A minha amiga Melissa, obrigado pela companhia e apoio nesses anos

RESUMO

Os derivados de porfirinóides tais como as bacterioclorinas e clorofilas, são compostos que vêm se tornando de grande interesse devido a ampla aplicabilidade em diferentes áreas como a fotoquímica e no campo da medicina como a Terapia Fotodinâmica TFD. Assim, o que realmente chama a atenção destes compostos é a presença de bandas de absorção intensa próximas a região de infravermelho (750-900 nm). Para realizar a análise dos sistemas a serem estudados, se faz uso da Química computacional, por meio de softwares como Gaussian 09, no qual é possível estudar as propriedades físico químicas das moléculas, com o fim de analisar, observar, pesquisar e comparar parâmetros como a reatividade, dureza, eletronegatividade entre outras. Com a finalidade de obter espectros experimentais de UV-vis e infravermelho a fim de comparação com os espectros teóricos, foram realizadas a extração de pigmentos bacterioclorofila (*Rhodospseudomonas faecalis*) e a cianobactéria (*Spirulina maxima*), após estes compostos serem modificados experimentalmente. Com auxílio da DFT (Teoria Funcional da Densidade) a qual se baseia em princípios da mecânica quântica proporcionou uma visão clara para entender as conformações das moléculas e as propriedades eletrônicas. Deste modo, foi analisado o comportamento espectroscópico, calculando o espectro eletrônico de cada molécula por meio da teoria das funcionais da densidade dependente do tempo (TDDFT) para os cálculos dos espectros de absorção. Com isso, foi realizada uma avaliação dos espectros das moléculas no estado fundamental e excitado por meio de cálculos computacionais, isso foi de grande utilidade para poder prever as frequências e intensidades das linhas espectrais e descreveu os deslocamentos que sofre o sistema em seus modos normais. Por meio do uso da funcional B3LYP. Na sequência, foi tratado os dados físico-químicos, e avaliado os resultados obtidos sobre as alterações na estrutura e os cálculos de reatividade teóricos baseados na DFT, explicando a razão quantitativa das bandas de espectro de absorção dos sistemas. Em conclusão, os principais resultados obtidos foram moléculas capazes a absorver amplos comprimentos de ondas úteis para as aplicações biotecnológicas devido a adição de grupos funcionais o estudo exibiu alta similaridade enquanto aos dados obtidos teóricos e experimentalmente comparados com a literatura, demonstrando eficiência na metodologia aplicada, resultando em sistemas biológicos úteis para futuras aplicações em diferentes campos como na medicina e fotoquímica.

Palavras-chave: DFT. Pigmentos. Porfirinóides. B3LYP. Biotecnologia

RESUMEN

Los derivados porfirinóides como las bacterioclorinas y las clorofilas son compuestos que están cobrando gran interés debido a su amplia aplicabilidad en diferentes áreas como la fotoquímica y en el campo de la medicina como la Terapia Fotodinámica TFD. Así, lo que realmente llama la atención de estos compuestos es la presencia de intensas bandas de absorción cercanas a la región infrarroja (750-900 nm). Para realizar el análisis de los sistemas a estudiar se utiliza la Química computacional, a través de un software como el Gaussian 09, en el cual es posible estudiar las propiedades fisicoquímicas de las moléculas, con el fin de analizar, observar, investigar y comparar parámetros como reactividad, dureza, electronegatividad, entre otros. Con el fin de obtener espectros experimentales de UV-vis e infrarrojo para compararlos con los espectros teóricos, se realizó la extracción de pigmentos de bacterioclorofila (*Rhodospseudomonas faecalis*) y cianobacterias (*Spirulina máxima*), después de que estos compuestos fueran modificados experimentalmente. Con la ayuda de DFT (Teoría de la densidad funcional), que se basa en los principios de la mecánica cuántica, proporcionó una visión clara para comprender las conformaciones de las moléculas y las propiedades electrónicas. Así, se analizó el comportamiento espectroscópico, calculando el espectro en la región Ultravioleta visible de cada molécula mediante la teoría de las funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) para el cálculo de los espectros de absorción. Con esto se realizó una evaluación de los 3 espectros de las moléculas en estado fundamental y excitado mediante cálculos computacionales, esto fue de gran utilidad para poder predecir las frecuencias e intensidades de las líneas espectrales y describió los desplazamientos que presenta el sistema. sufre en sus modos normales. Mediante el uso del funcional B3LYP. A continuación, se trataron los datos físico-químicos y se evaluaron los resultados obtenidos sobre cambios de estructura y cálculos teóricos de reactividad basados en DFT, explicando la relación cuantitativa de las bandas del espectro de absorción de los sistemas, obteniendo como resultado moléculas capaces de absorber amplias longitudes de onda. útil para aplicaciones biotecnológicas, debido a la adición de grupos funcionales el estudio exhibió alta similitud en cuanto a los datos obtenidos teórica y experimentalmente comparados con la literatura, demostrando eficiencia en la metodología aplicada, resultando en sistemas biológicos útiles para futuras aplicaciones en diferentes campos como la medicina y fotoquímica.

Palabras clave: DFT. Pigmentos. Porfirinóides. B3LYP. Biotecnología

ABSTRACT

Porphyrioid derivatives such as bacteriochlorins and chlorophylls are compounds that are becoming of great interest due to their wide applicability in different areas such as photochemistry and in the field of medicine such as PDT Photodynamic Therapy. Thus, what really calls the attention of these compounds is the presence of intense absorption bands close to the infrared region (750-900 nm). To carry out the analysis of the systems to be studied, computational chemistry is used, through software such as Gaussian 09, in which it is possible to study the physicochemical properties of molecules, in order to analyze, observe, research and compare parameters such as reactivity, hardness, electronegativity, among others. In order to obtain experimental UV-vis and infrared spectra for comparison with theoretical spectra, the extraction of bacteriochlorophyll (*Rhodospseudomonas faecalis*) and cyanobacteria (*Spirulina maxima*) pigments was carried out, after these compounds were experimentally modified. With the aid of DFT (Functional Density Theory), which is based on principles of quantum mechanics, it provided a clear vision to understand the conformations of molecules and electronic properties. Thus, the spectroscopic behavior was analyzed, calculating the electronic spectrum of each molecule by means of the time-dependent density functional theory (TDDFT) for the calculation of the absorption spectra. With this, an evaluation of the 3 vibration spectra of the molecules in the ground and excited state was carried out through computational calculations, this was very useful to be able to predict the frequencies and intensities of the spectral lines and described the displacements that the system suffers in its modes normal. Through the use of the B3LYP functional. Next, the physical-chemical data were treated, and the results obtained on changes in structure and theoretical reactivity calculations based on DFT were evaluated, explaining the quantitative ratio of the absorption spectrum bands of the systems. results obtained were molecules capable of absorbing ample wavelengths useful for biotechnological applications, due to the addition of functional groups the study exhibited high similarity regarding the data obtained theoretically and experimentally compared with the literature, demonstrating efficiency in the applied methodology, resulting in biological systems useful for future applications in different fields such as medicine and photochemistry.

Key words: DFT; Pigments ; Porphyrinoids ; B3LYP, Biotechnology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Classes de compostos porfirinóides	15
Figura 2	– Espectros de UV-vis de derivados porfirinóides	16
Figura 3	– Exemplo da metaloporfirina complexada com um íon metal	19
Figura 4	– Modelo de uma célula solar orgânica	20
Figura 5	– Diagrama IFD com reações I e II.	21
Figura 6	Formato de entrada mostrando detalhes computacionais	22
Figura 7	Formato de saída. Gaussian energia dos orbitais moleculares	23
Figura 8	Formato de saída finalização dos cálculos	24
Figura 9	Esquema geral dos compostos	32
Figura 10	Esquema da síntese das bacterioclorinas	33
Figura 11	Esquema da síntese das clorina	34
Figura 12	Espectro UV-VIS	35
Figura 13	Esquema da espectroscopia IV	36
Figura 14	Estrutura do anel pirrólico clorina, bacterioclorina e isobacterioclorinas	36
Figura 15	Estrutura molecular do Feoforbídeo mostrando ligações e ângulos	37
Figura 16	Orbitais Bacterioclorina	37
Figura 17	Orbitais Clorina	38
Figura 18	Orbitais Isobacterioclorina	46
Figura 19	Orbitais Purpurina da Bacterioclorina	52

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – Inoculação da Bacterioclorofila

25

Fotografia 2 – Meios de cultivos prontos

25

Fotografia 3 – Transferência de meio de cultivo para tubos falcon

25

Fotografia 4 – Meios de cultivos prontos para liofilizar

25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nutrientes e micronutrientes para o meio de cultivo da bacterioclorofila	24
Tabela 2 – Dados teóricos calculados UV-VIS	35
Tabela 3 – Frequências teóricas e experimentais bacterioclorina H	40
Tabela 4 – Frequências teóricas e experimentais bacterioclorina metilada	41
Tabela 5 – Frequências teóricas e experimentais feoforbídeo	42
Tabela 6 – Frequências teóricas e experimentais purpurina da clorofila	43
Tabela 7 – Frequências teóricas e experimentais purpurina da bacterioclorinas	44
Tabela 8 – Frequências teóricas e experimentais metilfeoforbídeo	45
Tabela 9 – Parâmetros geométricos para a molécula feoforbídeo	46
Tabela 10 – Propriedades eletrônicas usando funcional b3lyp e conjunto de base 6-31+g(d,p)	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria da Densidade Funcional
PDT	Photodynamic Therapy
TFD	Terapia Fotodinâmica
ILACVN	Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana
(DSSC)	Células solares sensibilizadas por corante
TDDFT	Teoria das funcionais da densidade dependente do tempo
HOMO	Último orbital molecular ocupado
LUMO	Primeiro orbital molecular vazio
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio
FS	Fotossensibilizador

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO:	
2.0 OBJETIVOS	12
3.0. METODOLOGIA	
3.1 Cultivo da bactéria púrpura (<i>Rhodopseudomonas faecalis</i>)	23
3.2 Extração do metil-bacterioclorina a partir da bactéria	26
3.3- Obtenção da H-bacterioclorina a partir da <i>metil-bacterioclorina</i>	26
3.4 Obtenção da Purpurina-bacterioclorina a partir da metil-bacterioclorina	27
3.5- Extração do metil feoforbídeo-a a partir da alga <i>spirulina maxima alga</i>	27
3.6- Extração do feoforbídeo-a a partir da alga <i>spirulina maxima alga</i>	28
3.7- Síntese da purpurina a partir do metil feoforbídeo	28
3.8 Detalhes computacionais	29
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 Obtenção dos derivados de bacterioclorinas e clorinas	
4.2 Descrição da absorção UV-VIS experimental	33
4.2 UV-VIS	35
4.3 Infravermelho	42
4.4 Parte Teórica	43
4.5 Geometria Molecular	44
4.6 Geometria Molecular	46
4.7 Propriedades Eletrônicas	47
4.8 Orbitais Moleculares	50
5.0 CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	
ANEXO I	
Formato de entrada mostrando detalhes computacionais.	5

INTRODUÇÃO

Os avanços no campo da biotecnologia têm aumentado devido às demandas que surgem atualmente em diferentes áreas como a medicina, energia renováveis, fotoquímica e entre outras. Com isto, é possível buscar soluções sustentáveis e práticas por meio do uso de microrganismos e sistemas biológicos capazes de dar respostas a problemas atuais. Assim, pretende-se utilizar recursos como a química computacional com o fim de estudar e prever estados conformacionais, propriedades eletrônicas e físico químicas das moléculas por meio da DFT (Teoria das Funcionais da Densidade) (Buck, Suelen T.G.et. al, 2017). Atualmente, se faz uso de produtos porfirinóides como as porfirinas, clorinas, bacterioclorinas e iso bacterioclorinas, como modelo químico usado como fotossensibilizadores no campo da saúde (Castro, Kelly A.D.F. et al, 2021).

Nesta linha, foram selecionados os pigmentos derivados de produtos naturais, como a obtenção de derivados de bacterioclorofila obtidos de bactérias púrpuras (*Rhodospseudomonas faecalis*) e derivados de clorofila obtidos da cianobactéria (*Spirulina máxima*). Estes pigmentos são classificados como produtos porfirinóides e foram selecionados com a finalidade de serem usados futuramente em aplicações como inativação de microrganismos, fotocatalise, bionanotecnologia, bioinorgânica e eletroquímica, a fim de sanar problemáticas atuais como as infecções microbianas, escassez energética e problemas relacionados à saúde humana (Castro, Kelly A.D.F. et al 2021).

Desta forma, a química computacional se torna uma peça importante no estudo dessas moléculas, sendo capaz de reduzir os erros na predição de propriedades e simulação de eventos químicos, podendo ser comparados com os resultados experimentais (Cuesta H., Sebastián et al, 2020). Com isso, a química computacional trabalha com cálculos e recursos computacionais baseados na DFT capazes de entender os processos químicos desde o ponto de vista molecular, já que às vezes é impossível conseguir mediante a parte experimental, além disso, os métodos DFT são importantes pois incluem os efeitos de correlação, no qual elétrons reagem ao movimento de outros em um sistema molecular. (Cuesta H, Sebastián et al, 2020)

As bactérias púrpuras pertencem à ordem Rhodospirillales, sendo classificadas como bactérias fotossintéticas devido ao sistema pigmentário que essas possuem. Estes microrganismos possuem respiração anaeróbica, geralmente são encontrados em ambientes aquáticos anaeróbios, tais como lodo, água parada e águas de redes subterrâneas (Zhu Wei et al, 2018). Atualmente, a bacterioclorina (obtida destes microrganismos) recebe interesse devido a grande vantagem de absorção na região do infravermelho (740 - 780 nm), o que é desejável para aplicação na área da saúde (Zhu Wei et al, 2018). As bacterioclorinas são uma classe de macrociclos de tetrapirrol com quatro anéis pirrólicos insaturados. Assim estas estruturas provenientes das porfirinas têm um papel importante na natureza devido às suas propriedades de absorção, transferência de carga, propriedades complexas que são o resultado da estrutura conjugada das duplas ligações (Zhu, Wei et al, 2018).

As clorofilas são um dos pigmentos mais abundantes na terra, brindando um papel importante na fotossíntese das plantas, algas e bactérias. Assim, com o desenvolvimento de tecnologias e descobrimentos na área da química é possível identificar e sintetizar compostos a partir dos pigmentos, bem como realizar modificações estruturais pertinentes aplicações (Cai Jun Quan et al, 2021). Do mesmo como mencionado com as bacterioclorinas, as clorofilas também chamam a atenção devido a sua estrutura química capaz de absorver luz dando passo a propriedades fotofísicas e fotoquímicas, resultando em inumeráveis aplicações em biomedicina, biocatálise, fotoquímica entre outras. Como é observado no estudo (Rizzi Vitor et al, 2021) o uso do extrato de algas marinhas provenientes da cianobactéria (*Arthrospira máxima*), para fins medicinais em especial em terapia fotodinâmica (TFD) (Pratavieira S. et al, 2021)

As propriedades eletrônicas foram fornecidas por meio de cálculo ab initio e das funções mencionadas anteriormente, por meio da DFT teoria das funcionais da densidade, assim, dados como HOMO e LUMO, índices de reatividade tal como o potencial químico eletrônico, dureza e eletrofilia. O objetivo central deste trabalho é estudar os sistemas moleculares análogos dos porfirinóides tais como derivados de bacterioclorina e de clorofila, usando as metodologias

computacionais como a modelagem molecular e os estudos de estrutura eletrônica.

O que torna interessante o trabalho são as alterações realizadas nas moléculas com o fim de analisar as propriedades que as tornam atraentes, dando assim uma ampla gama de possibilidades para aplicações e utilidades em linhas de pesquisa, tais como fotossensibilizadores e células solares orgânicas, assim essas aplicações se tornam de grande interesse biotecnológico.

Como mencionado anteriormente, por meio da DFT obtêm-se dados-chaves para poder compreender as estruturas biológicas, propriedades magnéticas e mecanismos de reação. Do mesmo modo, estuda-se as porfirinas, as quais são um grupo de moléculas de grande importância para processos bioquímicos que acontecem na natureza, tais como a fotossíntese, processos de transporte de oxigênio como no caso da hemoglobina, algumas também presentes no citocromo, processos redox e processos onde sejam mediados por enzimas como cofatores. Assim, as porfirinas são moléculas orgânicas que possuem quatro anéis de pirrólicos associados uns aos outros formando uma espécie de anel aromático (Atwan, A. T., & Jabbar, M. L. et al 2022).

PORFIRINAS

Dentro do grupo das porfirinas se agrupam as clorinas, que são encontradas na clorofila *a*, presentes em algumas espécies como as spirulinas, (Ferreira, J et al, 2007). Assim como a bacterioclorina provém de bactérias, a clorina está presente em cianobactérias, algas e algumas espécies vegetais (Ferreira, J. et al, 2007). A diferença entre a bacterioclorina e os compostos provenientes de fontes vegetais é que estas diferem dos grupos funcionais e na redução de um anel de pirrol na clorina, sendo ideal para a aplicação da TFD. (Santos, A. et al, 2018) Da mesma razão, essas mudanças na estrutura química fazem diferença enquanto a absorção da cor das mesmas, havendo diferenças no espectro visível, sendo a clorina absorvida na região do azul e do vermelho (450-650 nm) no espectro UV-vis, mostrando uma cor verde, enquanto as porfirinas como no caso das bacterioclorinas absorvem na região do azul (690-780 nm) fazendo com que a cor seja vermelha (Santos, A. et al, 2018)

Os compostos porfirinóides são compostos classificados como tetrapirrólicos pois estão conformados por um núcleo de base constituído por quatro anéis pirrólicos, unidos entre pontes metínicas. Assim as estruturas como clorinas, bacterioclorinas, isobacterioclorinas e porfirinas, podem ser denominadas de acordo ao seu grau de insaturação dos anéis pirrólicos, assim como a posição relativa de insaturações. Para a denominação da porfirina é importante destacar a presença de anéis pirrólicos insaturados.

Do mesmo modo, se encontram as bacterioclorinas e isobacterioclorinas são definidas estruturalmente pela presença de dois anéis pirrólicos reduzidos. Como também as clorinas que apresentam uma unidade pirrólica reduzida. Com isso, encontram-se nas bacterioclorinas estes centros reduzidos em posição diagonalmente oposta, enquanto as isobacterioclorinas, os centros se encontram em posições adjacentes, como é mostrado na Figura 1. (Pratavieira, S. et al 2021)

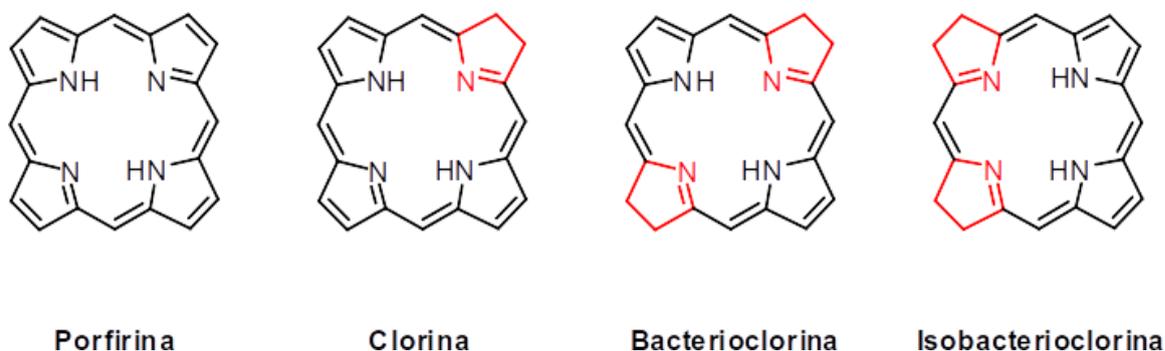
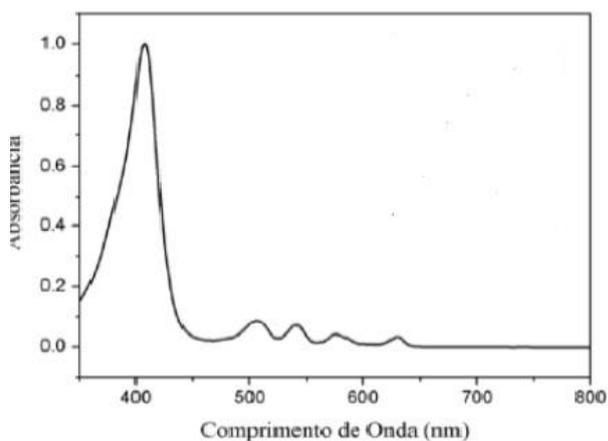
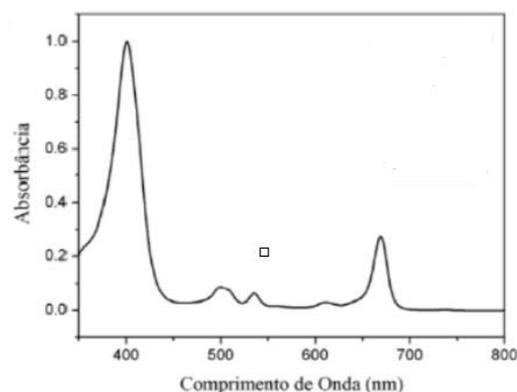


Figura 1. Classes de compostos porfirinóides FONTE: (Pratavieira S. et al, 2021)

A absorção de radiação na região do visível do espectro eletromagnético é possível devido ao elevado número de ligações duplas conjugadas presentes nas porfirinas e seus derivados. Assim, é evidenciado que a absorção é visualizada pela presença de cor, a qual caracteriza este tipo de compostos tetrapirrólicos. (Uliana, M. et al 2014). As bandas denominadas Soret são presenciadas no espectro visível em torno de 400 nm, enquanto as bandas de menor intensidade em comprimentos de onda maiores, são denominadas Q entre (480 e 750 nm), com isso o espectro visível é caracterizado pela presença destas bandas (Figura 2) (Uliana M. et al 2014).



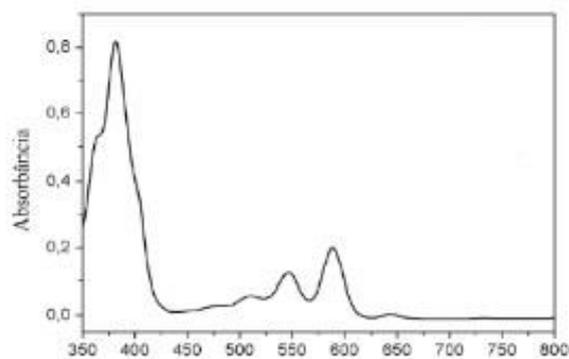
a) Espectro de UV-VIS Porfirina



b) Espectro de UV-VIS clorina



c) Espectro de UV-VIS Bacterioclorina



d) Espectro de UV-VIS Isobacterioclorina

Figura 2. Espectros de UV-vis de derivados porfirinóides FONTE: (Uliana M. et al 2014).

O espectro de absorção das porfirinas possui bandas de Soret e bandas B, no intervalo de 380-500 nm e as bandas Q de menor intensidade no intervalo de 500-700 nm, observada na Figura 2 (Sasaki et al, 2006), (Landolt-Börnstein et al 2002). As clorinas apresentam uma banda bem característica na região de 660 nm e as bacterioclorinas apresentam uma banda de absorção na região de 750 nm. (Uliana M. et al 2014)

DFT (Teoria das Funcionais da Densidade)

Para o estudo dos sistemas moleculares a equação de Schrodinger (Mueller et al 2002) não é a ideal pois não pode ser resolvida devido às interações eletrônicas e dimensionalidade dos cálculos. Em virtude disso, recorre-se a métodos teóricos os quais fornecem aproximações para estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas de sistemas moleculares (Olivucci, M. et al, 2005).

Estes cálculos de aproximações dão uma visão clara a problemas relacionados com a estrutura eletrônica podendo ser biológico, químico ou físico, assim a química quântica brinda uma base ótima para o estudo teórico destes sistemas (McQuarrie, D. A et al, 2008). Porém os sistemas moleculares podem ser descritos pela Mecânica Quântica (Lewars. L. G et al, 2016), mas cabe ressaltar que para sistemas que menor número de partículas pode ser estudados com maior exatidão devido à grande dificuldade matemática na resolução da equação de Schrodinger para sistemas muito complexos. Com isso, atualmente se opta por pacotes computacionais utilizados na química teórica.

Dentre os métodos aproximados, se encontram aqueles baseados na DFT, este método tem se tornado importante para o estudo eletrônico de sistemas moleculares e sistemas de grandes partículas (N átomos ≥ 20), com uma ótima precisão por meio de softwares de baixo custo. (Lewars. L. G et al, 2016). Desde a DFT a resolução da equação de Schrodinger é feita por um caminho diferente no qual, em vez de obter diretamente a função de onda do sistema, busca obter a densidade eletrônica do sistema. Por tanto as propriedades dos sistemas são calculadas a partir da densidade eletrônica (Parr et al., 1989). Graças a DFT é possível calcular e prever muitas propriedades como a geometria de mínima energia, estabilidade estrutural, mecanismos de reação, propriedades elétricas, magnéticas, estados excitados (Koch, W et al, 2001) (Laurent & Jacquemin. et al, 2013). Por conseguinte, quando se trabalham com moléculas biológicas como as porfirinas e bacterioclorinas, é necessário recorrer a modelos matemáticos como a DFT obtendo dados-chaves como a estabilidade, reatividade e mecanismos de reação, além, de fazer uso de software que auxiliem na análise conformacional, otimização, estimativa de erros e modelação molecular (Buck S. et al., 2017). Do

mesmo modo, atualmente os sistemas (pigmentos orgânicos) que serão modelo de estudo se utilizam como tratamento oncológico contra células tumorais fazendo uso de fotossensibilizadores a base de corantes provenientes de xanteno como a eosina, eritrosina e a fluoresceína (Buck S- et al., 2017).

Como mencionado anteriormente, a DFT abre caminho para o estudo de sistemas biológicos como metaloporfirinas, clorofilas e porfirinas entre outros ciclos aromáticos (Jaramillo P, Canuto Silvio et al., 2011). Assim, existem modelos computacionais como a DFT pois é possível obter aproximações sobre a estrutura e geometria molecular dos compostos.

Novamente, no campo da TFD (terapia fotodinâmica) os macrociclos tetrapirrólicos, como porfirinas, bacterioclorina, clorina e isobacterioclorina bem como em algumas metaloporfirinas (Figura 3), têm demonstrado bastante interesse pois a sua capacidade absorção de luz e a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) provocam estresse oxidativo nas células neoplásicas, dando uma resposta positiva enquanto ao efeito citotóxico, como se comprovou no estudo. (Azevedo, P & Belli, L. 2020). Desta forma, para que o processo ocorra concretamente e seja efetivo, se deve analisar as interações externas, como a luz, oxigênio e tecido humano a ser estudado e a parâmetros estruturais, como solubilidade e estabilidade. (Azevedo, P & Belli, L. 2020); (Rodrigues, L. et al., 2022).

Pela mesma razão, ao escolher o FS deve-se atentar às propriedades biológicas tais como baixa toxicidade na ausência de luz; propriedades fotofísicas como a alta absorção dentro da faixa de 600-850 nm, garantindo uma melhor penetração nos tecidos alvos; propriedades fotoquímicas alto rendimento quântico de oxigênio singlete e propriedades químicas isto é a alta estabilidade, possuir uma hidrossolubilidade razoável permitindo o transporte de oxigênio dentro do corpo e baixo custo, para assim obter resultados ideais. (Rodrigues, L. et al, 2022)

Por meio da produção de oxigênio singlete, as porfirinas ganharam uma grande atenção no campo da saúde, em especial as metaloporfirinas, que são moléculas complexadas a um metal, (Zinc, Cadmio, Paladium entre outros), alterando as propriedades fotoquímicas e físicas do fotossensibilizador, aumentando a formação do estado triplete (Azevedo, P & Belli, L. 2020)

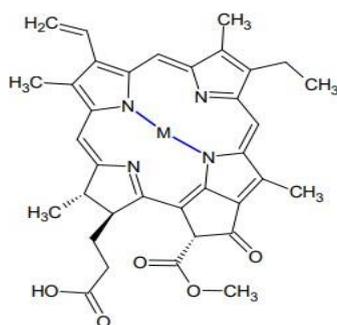


Figura 3 Exemplo da metaloporfirina complexada com um íon metal FONTE (Azevedo, P & Belli, L. 2020).

Porfirinas e seu uso biotecnológico

Células Solares Orgânicas:

Adicionalmente, devido a mudança climática, escassez energética e as políticas públicas e privadas voltadas à geração de energia, vem se implementando medidas ou alternativas que substituem materiais, processos e estruturas mais amigáveis com o meio ambiente, como por exemplo a química verde, a biorremediação, biocatálise entre outros, visando a redução e tratamento de resíduos tóxicos, gerando a quantidade mínima de poluentes, melhorando os ciclos biológicos (Núñez, E. V et al, 2022).

Por isso a biotecnologia vem se tornando uma área promissora no campo das energias renováveis. Assim, hoje em dia se procura substituir e explorar materiais mais verdes e prometedores que substituam fontes de energia convencionais tais como os combustíveis fósseis provenientes do petróleo para a geração de energia limpa. Com isso, os compostos analisados se tornam interessantes pois provem de fontes microbianas, úteis para a geração de energia limpa (Núñez, E. V et al, 2022).

Com isso, na literatura também se observa o uso de porfirinas e metaloporfirinas na construção de células solares sensibilizadas por corante (DSSC) junto com aplicação em lâmpadas OLED (diodo orgânico emissão de luz) (Sampaio, S. et al, 2018).

As porfirinas são usadas no âmbito eletrônico especialmente nas camadas emissoras, isto devido a sua estrutura eletrônica e eletroluminescência, indicando emissão no espectro vermelho e absorvendo maior quantidade de luz, podendo converter a luz solar em eletricidade, elas funcionam por meio do transporte de elétrons gerando um potencial de corrente elétrica considerável para alimentar sistemas de pequeno e médio porte (Figura 4), tal como descrito no trabalho da (Lima Nayane Maria et al, 2020) e (LU et al, 2016).

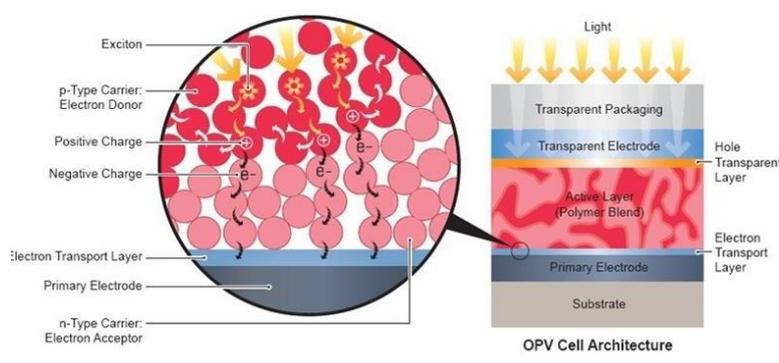


Figura 4: Modelo de uma célula solar orgânica FONTE: (Hernández R. Cruz et al., 2022)

Aplicação em Terapia Fotodinâmica

Em seguida, nos tempos atuais se evidenciam problemáticas relacionadas à contaminação por microrganismos, sejam bactérias, fungos, protozoários e vírus. (Pignata-Viana et al,2019). A propagação se dá por uma série de fatores como principalmente as más práticas de higienização, as quais facilitam a entrada de agentes patogênicos ao hospedeiro, no caso o ser humano ou animais, ocasionando doenças agudas ou crônicas. Assim a porta de entrada dos patógenos varia dependendo do local e da espécie, podendo variar entre as diferentes vias do corpo tais como a respiratória, urinária, gastrointestinal, pele e sangue, e incluindo os vetores de transmissão como a água, ar, por contato e por alimentos contaminados.(Pignata-Viana et al,2019).

As infecções e contaminações por microrganismos na indústria e na área hospitalar são muito comuns, por isso se recorre ao uso de métodos de desinfecção com UV, calor, radiação, filtros. Em visto a isso, observa se uma problemática muito comum na área industrial e hospitalar que é a formação dos biofilmes, este termo é definido como uma forma de vida sésil a qual é caracterizada pela adesão de microrganismos a uma certa superfície e a com a produção de substâncias poliméricas extracelulares (Costa, D. et al 2016).

A presença desta comunidade microbiana acaba trazendo problemáticas sérias como a deterioração de alimentos produzidos, biocorrosão e entupimento de tubulações, comprometimento na potabilidade da água entre outros, podendo acarretar problemas econômicos para as empresas e complicações na saúde humana (Costa, D. et al 2016). A solução dessa problemática é a inativação fotodinâmica (IFD) ou antimicrobiana (TFDa) a qual consiste na interação da luz utilizando um fotossensibilizador (FS), podendo ser uma porfirina como no caso da clorina, iniciando uma série de reações químicas que levam a uma produção direta ou indireta de oxigênio singleto (Figura 5), junto com espécies reativas que acabam inativando microrganismos (Arruda, M. J. et al 2022).

A (Figura 5), explica a transição eletrônica entre os orbitais de fronteira HOMO-LUMO, importantes para compreensão da transferência de elétrons e a geração de energia para radicais livres e oxigênio singlete.

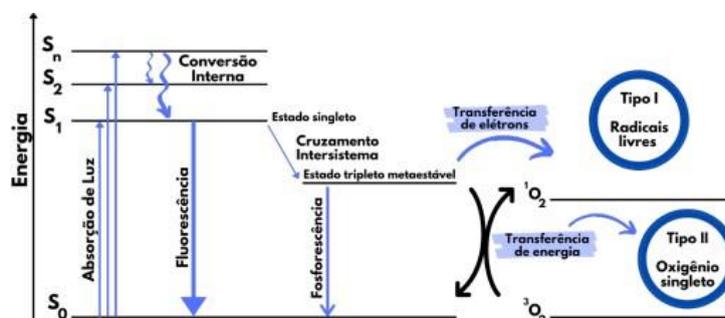


Figura 5. Diagrama de Jabonskii IFD com reações I e II. FONTE: (Fávaro De Assis, et al 2016)

Para que a terapia funcione corretamente é preciso que o (FS) fotossensibilizador cumpra com as condições fotofísicas e fotoquímicas, como por exemplo a alta absorção na região entre 610 e 800 nm, para assim induzir a morte a apenas nas células específicas aumentando sua seletividade. A inativação dos microrganismos patogênicos segundo no estudo consultado, ocorre de duas maneiras, por meio da geração do oxigênio singlete (mecanismo I) ou da geração de radicais livres, (mecanismo II) sendo altamente reativos para as células. (Arruda M. J et al, 2022).

A TFD apresenta uma série de vantagens, frente a outros métodos convencionais antimicrobianos e antifúngicos, pois o FS é capaz de agir sobre os microrganismos, com alta eficiência mesmo em cepas microbianas resistentes a antibióticos e também o fato de não haver efeito tóxico cumulativo. (Rodrigues, B. et al., 2021).

OBJETIVOS

- Calcular e analisar as propriedades físico-químicas dos sistemas moleculares clorinas, bacterioclorinas e isobacterioclorinas e análogos estruturais por meio da utilização de softwares como Gaussian 09 e GaussView, úteis para a realização dos cálculos de mecânica quântica, visualização e manipulação de dados.
- Aplicar os métodos de estrutura eletrônica baseados na DFT (Density Functional Theory) para calcular as propriedades óticas dos sistemas moleculares como as clorinas, bacterioclorinas e isobacterioclorinas e análogos estruturais.
- Explicar a razão quantitativa das bandas do espectro de absorção dos sistemas a estudar
- Avaliar os resultados obtidos nas alterações ou mudanças na estrutura dos sistemas bacterianos estudados com o fim de realizar uma comparação entre os espectros e as propriedades.
- Calcular os índices de reatividade teóricos baseados na DFT (Density Functional Theory) como a dureza, eletronegatividade, potencial químico e eletrofilicidade para descrever, comparar e analisar a reatividade química dos sistemas no estudo.
- Aplicar os compostos em possíveis aplicações biotecnológicas como terapia fotodinâmica ou células solares.

DESENVOLVIMENTO

Este trabalho consiste na parte teórica na qual serão aplicados os cálculos baseados na DFT como a dureza eletronegatividade e potencial químico para descrever, comparar e analisar a reatividade química dos sistemas no estudo. Também foi realizada a experimental a qual envolve os procedimentos de cultivo, meios e nutrientes ideias para o cultivo da bactéria púrpura, seguida pela extração de pigmentos derivados da bactéria púrpura (bacterioclorofila), os derivados da clorofila foram extraídos da cianobactéria *Spirulina máxima* que é comercial. Na sequência foram realizadas pequenas modificações estruturais a fim de obter espectros de infravermelho e UV-vis para comparar com os cálculos realizados.

Cultivo da bactéria púrpura (*Rhodopseudomonas faecalis*)

Inicialmente a bactéria púrpura (*Rhodopseudomonas faecalis*) foi cultivada no laboratório DELABEN – JU, utilizando o respectivo meio de cultivo para o crescimento, seguindo os parâmetros nutricionais e condicionais como o pH, temperatura e quantidade de luz durante o período de crescimento. A continuação segue os ingredientes utilizados para o meio de cultivo (Pratavieira, S. et al., 2021).

TABELA 1: NUTRIENTES E MICRONUTRIENTES PARA O MEIO DE CULTIVO DA BACTERIOCLOROFILA

• K_2PHO_4	0,5 g/L	Micronutrientes	
• $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,3 g/L	HCl	25mL
• NaCl	0,4 g/L	ZnSO ₄	0,001 g
• NH_4Cl	1,2 g/L	MnSO ₄	0,01 g
• Ca Cl	0,05 g/L	H ₃ BO ₃	0,007 g
• Extrato de levedura	0,3 g/L	CaCl ₂	0,02 g
• Ácido málico	1,0 g/L	CuSO ₄	0,002 g
• Succinato de sódio	1,0 g/L	NaMoO ₄	0,004 g
• Acetato de sódio	1,0 g/L	Água Esterilizada	100 mL

FONTE: Autor

Após a realização do meio de cultivo, acertou-se o pH igual a 7 esperou-se esfriar o meio e se procede a inocular como observado na imagem para o crescimento da bacterioclorofila, se espera durante 1 a 2 semanas na estufa sob luz amarela com lâmpada de 40w. Após o crescimento da bactéria púrpura, realizou-se a centrifugação 6000 RPM tempo de aceleração 60 segundos, tempo de centrifugação 10 min e temperatura 10 graus, para obter o pellet. A fotografia 1 faz referência a inoculação do pigmento sólido liofilizado com o meio líquido. É importante ressaltar que a bactéria não é patogênica. (Pratavieira, S. et al., 2021). Na fotografia 2 observam-se os meios de cultura líquidos com a bacterioclorofila já inoculada previamente deixada na estufa BOD (demanda bioquímica de oxigênio) por 7 dias, acompanhada por luz de 40w.



Fotografia 1. Inoculação da Bacterioclorofila



**Fotografia 2
Meios de cultivos prontos**



**Fotografia 3
Transferência de meio de cultivo para tubos falcon**



**Fotografia 4
Meios de cultivos prontos para liofilizar**

Na sequência o meio de cultivo contendo a bactéria púrpura foi transferida para tubos Falcon de capacidade de 50 ml, para centrifugação por 6000 rpm a 10 min, com o fim de obter o pellet (fotografia 4), seguida pela liofilização do

material. Por último é feita a liofilização da amostra. Após a obtenção da bactéria púrpura e da Spirulina máxima (comercial), foi realizada a extração do pigmento bacterioclorina e da clorina e seus derivados conforme descrito no esquema 1.

Para a obtenção dos espectros de absorção UV-VIS foi utilizado o espectrofotômetro UV VIS modelo Evolution 201, marca Thermo Scientific, localizado no prédio das águas no Parque Tecnológico Itaipu. A análise compreendeu os comprimentos de 400 - 900 nm. Continuando com a análise instrumental, foram feitos os espectros de UV-VIS das amostras no espectrômetro Infravermelho FRONTIER MIR+SP10 STD (Perkin Elmer) também localizado no laboratório de espectrometria no prédio das águas (PTI). A região compreendida durante a leitura do espectro de infravermelho foi de 4000 a 1000 cm^{-1} .

Extração do metil-bacterioclorina a partir da bactéria *Rhodopseudomonas Faecalis*

Rhodopseudomonas faecalis (2.5 g) foi tratada com uma solução de metanol e H_2SO_4 (10%) (30 mL) durante 48 h à temperatura ambiente, protegido da luz com papel-alumínio. Essa mistura foi filtrada e lavada com metanol (50 mL) e diclorometano (100 mL). A fase orgânica foi combinada e 2g de gelo foi adicionado, o mesmo foi mantido na temperatura de 0 °C. O resíduo foi neutralizado com bicarbonato de sódio, após foi lavado com água (3 x 50 mL), seco com sulfato de sódio e filtrado. Após o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e a bacterioclorina foi obtida com traços com mistura de bacterioclorofila. Esta mistura foi tratada novamente com 30 ml de uma solução de metanol e H_2SO_4 (10 %) e 20 mL de diclorometano, durante 4 horas a temperatura ambiente, seguindo o mesmo protocolo anterior. A bacterioclorina obtida foi purificada por coluna cromatográfica ou por recristalização usando o eluente diclorometano: metanol 9,5:0,5. Obtendo a metil- bacterioclorina (Sasaki, S. I., & Tamiaki, H. et al., 2006), (Pratavieira, S. et al., 2021).

3.3- Obtenção da H-bacterioclorina a partir da *metil-bacterioclorina*

A metil-bacterioclorina (5 mg) foi tratada com uma solução de HCl com 10 % (5 mL) durante 6 horas a temperatura ambiente usando uma proteção para proteger a mesma da luz. A mistura foi filtrada em funil de placa porosa e lavada com metanol (50 mL) e acetato de etila (50 mL). As fases orgânicas foram combinadas e o volume do solvente reduzido sob pressão no rota-evaporador. Na solução resultante foi adicionado 50g de gelo triturado o motivo é devido a que é uma reação exotérmica e deve ser refrigerado a 0°C sob banho de gelo. Após isso, o resíduo foi neutralizado com bicarbonato de sódio. A fase orgânica adicional foi lavada com água destilada (3 x 50 mL), seca com sulfato de sódio e filtrada. Após o solvente foi removido por pressão reduzida, e o H-bacterioclorina foi obtida. (Kozyrev, A, N. et al ,2006).

3.4 Obtenção da Purpurina-bacterioclorina a partir da metil-bacterioclorina

Foram utilizados 10 mg do metil-bacterioclorina dissolvidos em 10 mL de éter etílico. A esta foi adicionada uma solução de KOH (4.8g) dissolvido em 16 mL de acetona. Foi borbulhado nesta solução de oxigênio, durante 3 horas. A mistura foi extraída com água e a fase aquosa acidificada com ácido sulfúrico até pH em torno de 2-4, então foi extraído com diclorometano, lavado com água, secado com sulfato de sódio anidro, após foi filtrado e o solvente evaporado. Obtendo a purpurina da bacterioclorina. (Kozyrev, Andrei N et al ,2006)

3.5- Extração do metil feoforbídeo-a a partir da alga *spirulina máxima alga*

Spirulina maxima (300 g) foi tratada com uma solução de metanol com 5% de H₂SO₄ (1.5 L) durante 48 h a temperatura ambiente usando uma proteção para proteger a mesma da luz. A mistura foi filtrada em funil de placa porosa e lavada com metanol (900 mL) e acetato de etila (900 mL). As fases orgânicas foram combinadas e o volume do solvente reduzido sob pressão no rota-evaporador. Na solução resultante foi adicionado 200g de gelo triturado e refrigerado a 0°C

sob banho de gelo.

Após isso, o resíduo foi neutralizado com bicarbonato de sódio e pré-purificado em um funil sinterizado contendo sílica comum. Todos os derivados de clorofila foram retidos na sílica e as proteínas residuais e peptídeos foram eluídos com água até ao desaparecimento da cor ligeiramente amarela. Então os pigmentos verdes derivados da clorofila foram eluídos com acetato de etila (900 mL). A fase orgânica adicional foi lavada com água destilada (3 x 500 mL), seca com sulfato de sódio e filtrada. Após o solvente foi removido por pressão reduzida, e o metil feoforbídeo-a foi recristalizado usando diclorometano e metanol, obtendo-se cristais puros do metal feoforbídeo- (Mepheo-a) (0.8% a partir da alga). (Hargus, J, A. et al., 2006)

3.6- Extração do feoforbídeo-a a partir da alga *spirulina máxima alga*

Spirulina maxima (100 g) foi tratada com uma solução de HCl com 10% (0.5 L) durante 48 horas a temperatura ambiente usando uma proteção para proteger a mesma da luz. A mistura foi filtrada em funil de placa porosa e lavada com metanol (900 mL) e acetato de etila (900 mL). As fases orgânicas foram combinadas e o volume do solvente reduzido sob pressão no rota-evaporador. Na solução resultante foi adicionado 50g de gelo triturado e refrigerado a 0°C sob banho de gelo. Após isso, o resíduo foi neutralizado com bicarbonato de sódio e pré-purificado em um funil sinterizado contendo sílica comum. Todos os derivados de clorofila foram retidos na sílica e as proteínas residuais e peptídeos foram eluídos com água até ao desaparecimento da cor ligeiramente amarela. Então os pigmentos verdes derivados da clorofila foram eluídos com acetato de etila (900 mL). A fase orgânica adicional foi lavada com água destilada (3 x 500 mL), seca com sulfato de sódio e filtrada. Após o solvente foi removido por pressão reduzida, e o metil feoforbídeo-a foi recristalizado usando diclorometano e metanol, obtendo-se cristais puros do metal feoforbídeo. (Uliana, Layla Pires, Sebastião, 2014).

3.7- Síntese da purpurina da clorina a partir do metil feoforbídeo

Foram utilizados 400 mg do metil feoforbídeo (1) dissolvidos em 160 mL de éter etílico. A esta foi adicionada uma solução de KOH (4.8g) dissolvida em 16 mL acetona. Foi borbulhado na solução de oxigênio, durante uma hora. A mistura foi extraída com água e a fase aquosa acidificada com ácido sulfúrico até pH em torno de 2-4, então foi extraído com diclorometano, lavado com água, secado com sulfato de sódio anidro, após foi filtrado e o solvente evaporado. O produto foi cristalizado em diclorometano: hexano. Rendendo a purpurina com 60 % de rendimento. (Zheng, G. et al., 2001)

3.8 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

GAUSSIAN 09 SOFTWARE

Para a metodologia computacional foi utilizado o software Gaussian 09. O software serve como simulador molecular, baseado na DFT, com o objetivo de calcular as propriedades químicas e físicas das moléculas. O programa oferece dados sobre a predição dos espectros de absorção e vibração molecular, além de calcular a energia molecular em diferentes estados de energia. Além de calcular as propriedades moleculares, momento dipolar o que proporciona informação sobre a polaridade e a interação molecular. Assim, o software é grande utilidade devido a sua versatilidade e capacidade para realizar cálculos teóricos avançados o que fazem uma ferramenta importante para a pesquisa e desenvolvimento em diferentes campos como a química, bioquímica, medicina e farmácia.(Stewart, J, J, P. et al, 2007).

Os sistemas químicos mostrados na tabela 5, foram otimizados (encontrar a estrutura de mínima energia), primeiro com um cálculo semi empírico PM6 (Stewart, James J.P et al, 2007). E logo otimizadas com o uso da DFT e usando a funcional B3LYP e o conjunto base 6- 31+g (d,p). Logo sobre estas estruturas de mínima energia foram calculadas as frequências vibracionais para verificar que as moléculas estudadas possam estar em um mínimo de energia, finalmente

os mesmos sistemas foram levados ao cálculo de estados excitados para obter o espectro UV-VIS.

Todos os cálculos foram realizados usando o programa Gaussian 09 (M. J. Frisch 2013) que se encontra instalado no HPC (computação de alto desempenho) Lattes da UNILA.

Os cálculos precisam de um arquivo de entrada (arquivo.com) (ver figura 6) que contém número de processadores, memória do sistema CPU, tipo de cálculo, (OPT, freq, TD etc), carga, multiplicidade de spins que mostra se a molécula é de camada aberta ou fechada, para o caso das moléculas estudadas elas possuem spins emparelhados e são espécies neutras. Finalmente a entrada contém a geometria em coordenadas X, Y, Z, Anexo I.

Do cálculo de otimização podemos extrair a geometria calculada de mínima energia, momento de dipolo, cargas de cada átomo e as energias dos orbitais moleculares, que para nossos cálculos de índices de reatividade serão usados o HOMO e o LUMO. Assim os arquivos de saída com as frequências vibracionais mostram se o sistema corresponde ao mínimo de energia e também vai fornecer o espectro infravermelho. Para as moléculas estudadas foram calculados os espectros de UV-VIS usando TDDFT (Dreuw, Andreas et al, 2005). A funcional utilizada foi B3LYP usada antes para esse tipo de sistemas porfirínicos como descritos nos estudos (Jaramillo P, Canuto S et al., 2011).

Os arquivos de saída (.log) mostram a energia dos sistemas e brinda as informações (frequências, energias entre outras) pedidas no cálculo de entradas, como é mostrado no anexo I. E finalizando com o arquivo mostrando se o cálculo terminou sem erro e finalmente o tempo de cálculo.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Obtenção dos derivados de bacterioclorinas e clorinas

A parte experimental foi realizada a extração e síntese dos derivados porfirinoides, sendo assim, inicialmente foram obtidos os compostos da bacterioclorofila e na sequência os derivados de clorofila, conforme a figura 9:

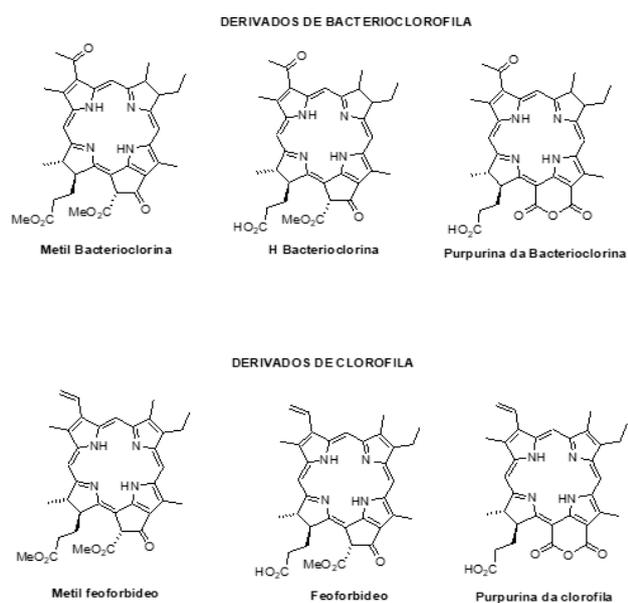


Figura 9. Estrutura molecular dos compostos estudados FONTE: Autor.

Para a extração do pigmento da bacterioclorina, inicialmente foi cultivada a bactéria (*Rhodospseudomonas faecalis*), a mesma foi centrifugada e liofilizada, na sequência foi realizado a extração do pigmento e realizado modificações estruturais, conforme esquema 9. Para a remoção do grupo fitil da bacterioclorofila, a mesma foi tratada com uma solução de metanol e ácido sulfúrico (5%) sob atmosfera de argônio para evitar oxidação da bacterioclorina.

Após a transesterificação, foi obtida a bacterioclorina denominada M bacterioclorina. Para a obtenção de H bacterioclorina, foi feita uma reação de hidrólise, onde a bactéria liofilizada foi tratada com uma solução de ácido clorídrico, obtendo a bacterioclorina denominada H bacterioclorina. Já o derivado bacterioclorina púrpura foi obtido pela reação com hidróxido de sódio em acetona, com atmosfera de oxigênio (esta reação foi realizada no grupo de pesquisa).

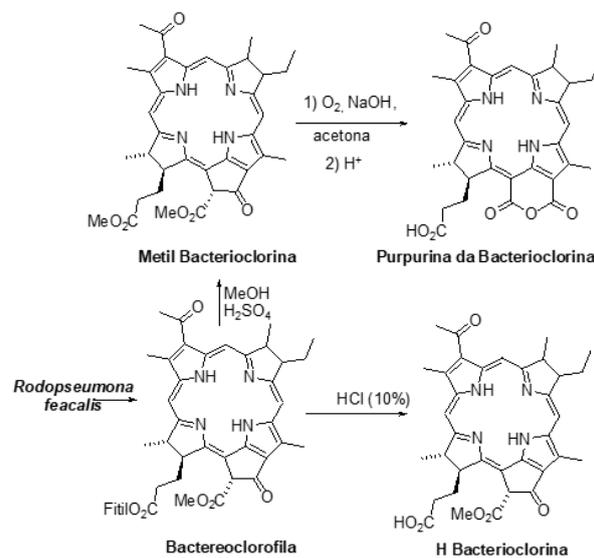


Figura 10. Esquema dos derivados das bacterioclorinas

FONTE: Autor

Para os derivados de clorofila, a cianobactéria (*Spirulina máxima*) foi tratada com metanol e ácido sulfúrico e a reação de transesterificação substituiu o grupo -OFitol pelo grupo -OMefornecendo o derivado denominado M feoforbídeo. Já para a obtenção do derivado feoforbídeo, a clorofila foi tratada com uma solução de HCl. A obtenção da purpurina da clorofila foi feita com uma solução de hidróxido em acetona, na presença de oxigênio, conforme esquema 11.

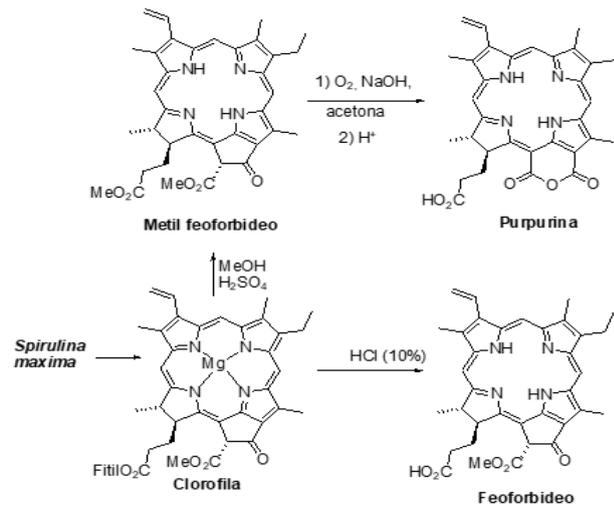


Figura 11. Síntese dos derivados de clorofila

FONTE: Autor proprio

Após a obtenção dos derivados de clorofila e bacterioclorofilas, os mesmos foram caracterizados por espectro de infravermelho e UV-vis (Figura 12). Todos estes compostos já foram sintetizados e descritos na literatura, sua síntese foi executada a fim de obter os espectros reais (experimentais) a fim de comparar com os espectros teóricos.

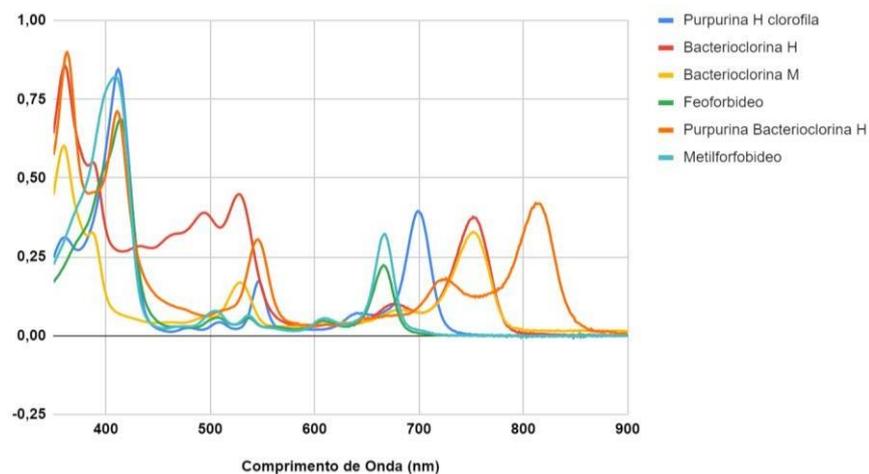


Figura 12- Espectros de UV-VIS

FONTE: Autor próprio

Descrição da absorção UV-VIS experimental

Mediante a espectroscopia de ultra visível, se evidencia a radiação absorvida pelas moléculas desde a região do espectro provocando transições eletrônicas as quais podem ser quantificadas. (Donald L. Pavia et al 1976)

O espectro UV-VIS se utiliza para identificar alguns grupos funcionais de moléculas e também para determinar o conteúdo e força de uma substância. Assim, o espectro é utilizado de maneira geral na determinação quantitativa dos componentes de soluções de íons de metais de transição e compostos orgânicos altamente conjugados.

Utiliza-se a radiação do espectro eletromagnético cujo comprimento de onda compreende entre os 100 e 800 nm (energia compreendida entre as 286 e 36 kCal/mol) e seu efeito sobre a matéria orgânica, assim produzindo transições eletrônicas entre os orbitais atômicos e moleculares da substância. (Donald L. Pavia et al 1976)

Tabela 2: Resultados com dados teóricos calculados com DFT usando a funcional B3LYP e com conjunto base 6-31+g(d,p) baseados e UV-VIS no software Gaussian 09

Molécula	Dados teóricos		Dados experimentais	
	λ (nm)	f (frequência do oscilador)	Orbitais	λ (nm) Fonte: Autor
Clorina	554.52	0.1484	HOMO-LUMO	418 (I), 504 (M), 644

	381.12	0.9659	HOMO-1 - LUMO +1	(S)
	377.50	1.2597	HOMO- LUMO +1	Ref: (Zhu, Wei et al ,
	350.23	0.2087	HOMO -2 - LUMO	2018) Solvente: Diclorometano
				(I): Intenso
				(M): Médio
				(S): Forte
Bacterioclorina	627.29	0.3680	HOMO- LUMO	349, (I) 507 (M),
livre	354.75	1.3638	HOMO- LUMO +1	736 (S)
	325.99	1.2820	HOMO-1- LUMO +1	Ref :(Zhu, Wei et
				2018)
				Diclorometano
Cis-	549.8	0.2223	HOMO- LUMO	635.81
Isobacterioclorina	376.0	1.0998	HOMO- LUMO +1	540.44
	346.05	1.4189	HOMO-1- LUMO +1	393.60
	254.29	0.2234	HOMO- LUMO +5	364.65
				REF : (Yajing et al ,
				2018)
				Solvente n-octane
Bacterioclorina M	686.63	0.5009	HOMO- LUMO	356 (I)- 524 (M)-
	561.64	0.1970	HOMO-1 - LUMO	747 (S)
	395.73	0.4593	HOMO- LUMO +1	
	360.72	0.6763	HOMO -1- LUMO +1	
	322.61	0.6224	HOMO- LUMO +3	
Bacterioclorina H	322.62	0.6255	HOMO- LUMO +3	751 (s)- 525(M)-
	360.12	0.6951	HOMO-1- LUMO +1	350 (I)
	394.91	0.4557	HOMO- LUMO	
	560.78	0.1966	HOMO- LUMO	
	685.41	0.5029	+1 HOMO	

			-1- LUMO HOMO -1- LUMO	
Purpurina	339.80	0.1231	HOMO-1- LUMO+1	809(S)-542(M)-
Bacterioclorina	313.24	0.2183	HOMO-LUMO+3	362(I)
	404.51	0.5585	HOMO-LUMO+1	
	555.81	0.2412	HOMO-1-LUMO	
	746.82	0.459	HOMO-LUMO	
Purpurina Clorofila	629.7	0.3177	HOMO-LUMO	698(S)-543(M)- 411(I)
	400.53	0.9624	HOMO-LUMO+1	
	349.39	0.4823	HOMO-LUMO+2	
	393.72	0.4429	HOMO-1-LUMO+1	
Feoforbídeo	597,79	0,3133	HOMO - LUMO	408(I)-662(S)
	408,34	0,8858	HOMO – LUMO+1	
	404,41	0,9896	HOMO-1 – LUMO+1	
	338,53	0,4544	HOMO-1 – LUMO+2	
Metil Feoforbídeo	570.63	0.2942	HOMO-LUMO	665(S)-500(M)-
	397.38	0.8053	HOMO-LUMO	406(I)
	392.99	1.1491	HOMO -1 - LUMO+2	
		0.3259	HOMO-1 - LUMO +2	

(I): Intenso

(M): Médio

(S): Forte

FONTE: Elaborada pelo autor

Por meio dos métodos computacionais DFT e com auxílio do software Gaussian 09, se obtiveram dados chaves a serem comparados com a literatura e com a parte experimental. As frequências de oscilador (f), comprimentos de onda λ (nm), e orbitais envolvidos nas transições eletrônicas basicamente entre HOMO - LUMO, HOMO -1 e LUMO+1, estes dados foram fornecidos por meio dos cálculos computacionais mostrando os picos de intensidade em cada espectro de absorção.

4.1 UV-VIS

De acordo com os espectros obtidos experimentalmente é possível observar as regiões de absorção de cada molécula, tanto no teórico como experimentalmente. Procedendo a comparar com o gráfico experimental se determinam os espectros das moléculas de clorofila e bacterioclorina, as quais se encontram nas bandas básicas de absorção Soret, e Q como mencionado anteriormente na introdução. Deste modo, como principal objetivo do estudo se procede a comparar os compostos livres utilizados como modelos químicos, seja sem nenhuma modificação ou alteração na sua estrutura, tais como adição de grupos funcionais, estes são as clorina e bacterioclorina. De acordo com a literatura no estudo experimental do (Zhu, Wei et 2018), a bacterioclorina livre exibiram um comprimento de onda de absorção mais longo (736 nm), clorina (644 nm), enquanto as isobacterioclorinas se observaram comprimentos de onda de (364.65 – 540.44nm) segundo o artigo (Yajing-2018). Similarmente comparando com os dados experimentais, estes sistemas livres resultaram ter uma boa concordância com os dados teóricos. O motivo dessa mudança nas faixas de absorção, pode ser explicado por meio da conjugação da dupla ligação e ou a perda destas, ocasionando o deslocamento das bandas Q e Soret no espectro visível. Como mostrado no artigo citado, a clorina exhibe picos de absorção ao longo da faixa, sendo encontrado um pico relevante em 644 nm, localizado na banda Q e outro em 418 na banda Soret.

A bacterioclorina, também exibe deslocamentos em ambas bandas, mostrando picos de 349 nm na Soret e 736 na banda Q. Para a isobacterioclorina, também foram descritos na literatura. Mesmo que o solvente utilizado na literatura foi n-octane, todos os cálculos teóricos foram feitos em diclorometano, pois foi o solvente usado na parte experimental. Nos dados experimentais da espectroscopia foram observados os maiores picos na faixa de absorção de (360-390 nm) para a bacterioclorina H e a purpurina da bacterioclorina. Comparando com os dados teóricos se encontram valores similares como os mostrados na parte experimental, que correspondem a, 751 (S)- 525 (M)-350 (I), assim se evidenciam que os dados teóricos correspondem aos experimentais.

Isto se deve principalmente pela adição de grupos funcionais como no caso da bacterioclorina H a qual possui um grupo ácido carboxílico COOH na sua estrutura resultado da modificação experimental, ocasionando um maior pico de absorção no espectro, mas também pode ser explicado de forma geral como os dados teóricos que mostram as bandas que tem maior intensidade correspondem a transições eletrônicas entre HOMO LUMO e HOMO -1 LUMO-1 ver tabela 2 acima.

Do mesmo modo, a purpurina da bacterioclorina mostrou bandas de maior intensidade devido à presença do grupo anidrido, apresenta mudanças tanto nas bandas Soret e Q, e um deslocamento para o vermelho e para azul. Observando a tabela os dados teóricos mostram a mesma tendência para a purpurina da bacterioclorina. Por um lado, a modificação estrutural na bacterioclorina M, resultou vantajosa pois também demonstrou bandas de absorção intensa e similares com os cálculos teóricos. Isto em virtude da substituição do grupo MeO₂C (éster) pelo grupo COOH (carboxila).

Por tanto se evidenciam deslocamentos sobre as bandas Q e Soret. Os picos resultaram 686.63, 561 e 360 nm na parte teórica, enquanto a parte experimental 356 (I)- 524 (M)- 747 (S), demonstrando similaridade. Continuando com a discussão, se encontram as clorofilas provenientes dos compostos vegetais como mencionado anteriormente. As moléculas da clorofila também tiveram modificações na estrutura molecular.

Assim, observam-se as bandas de absorção da purpurina clorofila, obtidos experimentalmente 698(S)-543 (M)-411(I) sendo similares os teóricos aparecem a banda Q em 629 e a banda do solet na região dos 400 nm.

A razão disso seria a presença do anidro adjacente ao anel, mudando a polaridade da molécula, alterando o sistema de conjugação e o consequente deslocamento nas bandas. No mesmo sentido, outras modificações também foram realizadas com a finalidade de comparar o comportamento e reatividade, como no caso do metilfeoforbideo, o qual uma vez realizada a modificação se encontraram, bandas de absorção bastante similares aos teóricos 570, 397, 392. E experimentais 665, 500 e 406 nm. O motivo se deu por que a molécula adquire dois grupos éster carboxílico, ocasionando mudanças na região do espectro, como mostrado no gráfico experimental, se observou o deslocamento para o azul e o vermelho. Adicionalmente, o feoforbídeo mostrou picos de absorção similares mostrando um pequeno deslocamento na banda Q. O motivo do composto possuir esses espectros é devido à presença dos grupos carboxílico adjacente ao centro da molécula.

De fato, no espectro visível experimental o metilfeoforbideo e feoforbídeo, mostraram bandas Q do mesmo tamanho. Para a identificação dos grupos funcionais se analisou por meio da espectroscopia infravermelha IV, experimental e teórica como é exibido na figura 13 e nas tabelas 3 ,4, 5, 6, 7 e 8 abaixo.

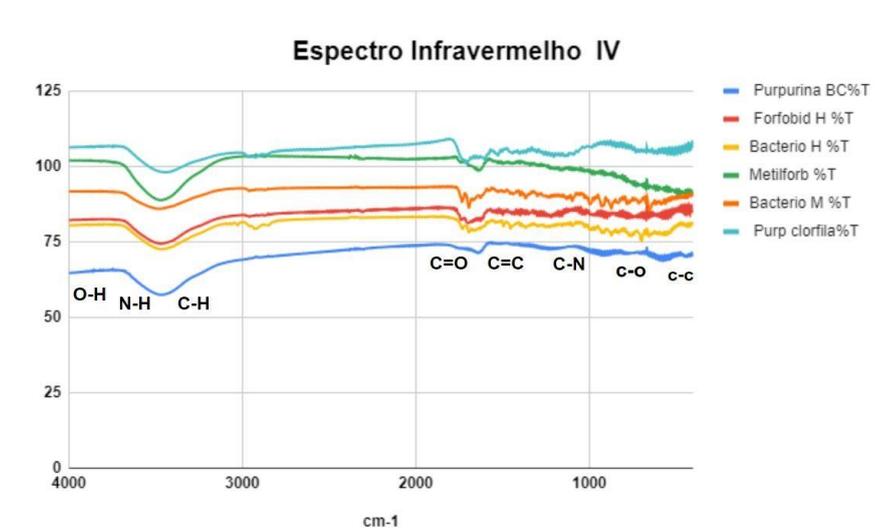


Figura 13. Espectro de IV Transmitância vs Comprimento de onda cm⁻¹
FONTE: Autor próprio

Por meio do espectro no infravermelho, observa-se como cada padrão de absorção e tipo de ligação é absorvida, fornecendo um “fingerprint” ou impressão digital da frequência de cada ligação. (Donald L. Pavia et al 1976).

Assim é possível fazer uma comparação para cada grupo funcional nas faixas de absorção ao longo do infravermelho vibracional. Como mencionado anteriormente, os grupos funcionais tem sua própria frequência natural de vibração, dando informações e dados importantes sobre a sua estrutura. Contudo, as frequências obtidas experimentalmente foram comparadas com as frequências encontradas na literatura, isto com o objetivo de analisar os movimentos vibracionais.

A partir dos espectros infravermelhos, se dão os movimentos vibracionais, esses movimentos dão origem às absorções, que são divididas em modos de estiramento e dobramento (Donald L. Pavia et al 1976).

TABELA 3: Frequências teóricas e experimentais:
Bacterioclorina H

TIPOS DE LIGAÇÃO	FREQUÊNCIA cm-1 Experimental	RESULTADOS TEÓRICOS	RESULTADOS OBS LITERATURA
		B3LYP	
C-O	845	844.84 -850.11	1300 ±800 cm ⁻¹
C-C	776	780.64- 903.21	1300 ±800 cm ⁻¹
C-N	1136	. 1080.29-1163.58	1250±1000 cm ⁻¹
C=C	1550	1526.61 – 1656.94	1900 ± 1750 cm ⁻¹
C=O	1767	1716.96 – 1844.90	1850± 1600 cm ⁻¹
C-H	3236	3004.18- 3235.49	3000 ±100 cm ⁻¹
N-H	3679	3585.50 – 3644.53	4000 ± 2500 cm ⁻¹
O-H	3800	3789.21	3800± 2700 cm ⁻¹

FONTE: Elaborada pelo autor.

TABELA 4 Frequências teórica e experimental Bacterioclorina M

TIPOS DE LIGAÇÃO	FREQUÊNCIA cm-1 Experimental	RESULTADOS TEÓRICOS B3LYP cm-1	RESULTADOS OBS LITERATURA
C-O	1.02556	1,01430	1300 ±800 cm ⁻¹
C-C	778.80	774,70- 793,25	1300 ±800 cm ⁻¹
C-N	1156	1134.91-1178.45	1250±1000 cm ⁻¹
C=C	1650	1622.61-1657.41	1900 ± 1750 cm ⁻¹
C=O	1756	1716.07- 1811.07	1850± 1600 cm ⁻¹
C-H	3087	3022.12- 3236.59	3000 ±100 cm ⁻¹
N-H	3465	3587.12- 3643.83	4000 ± 2500 cm ⁻¹

FONTE: Elaborada pelo autor

TABELA 5: Frequências teórica e experimental Purpurina da Bacterioclorina

	FREQUÊNCIA cm-1 Experimental	RESULTAD OS TEÓRICOS B3LYP cm-1	RESULTADOS OBS LITERATURA
C-O	790	789.36- 817.14	1300 ±800 cm⁻¹
C-C	1290	1292.43	1300 ±800 cm⁻¹
C-N	1290	1292.43	1250±1000 cm⁻¹
C=C	1164	1664.28-1644.87	1900 ± 1750 cm⁻¹
C=O	1734	1719.28-1771.97	1850± 1600 cm⁻¹
C-H	3036	3037.09-3205.92	3000 ±100 cm⁻¹
N-H	3604	3605.36467.92	4000 ± 2500 cm⁻¹

FONTE: Elaborada pelo autor

TABELA 6 Frequência teórica e experimental Feoforbídeo

TIPOS DE LIGAÇÃO	FREQUÊNCIA cm-1 Experimental	RESULTADOS TEÓRICOS B3LYP cm-1	RESULTADOS OBS LITERATURA
C-O	856	859,87- 860,45	1300 ±800 cm ⁻¹
C-C	900	900,10	1300 ±800 cm ⁻¹
C-N	1136	1135.53 -1137.83	1250±1000 cm ⁻¹
C=C	1675	1624.01 - 1649.92	1900 ± 1750 cm ⁻¹
C=O	1790	1769.27 - 1,793.09	1850± 1600 cm ⁻¹
C-H	3060	3027,29 - 3065,93	3000 ±100 cm ⁻¹

FONTE: Elaborada pelo autor

Tabela 7 Frequências teórica e experimental purpurina da clorofila

TIPOS DE LIGAÇÃO	FREQUÊNCIA cm-1 Experimental	RESULTADOS TEÓRICOS B3LYP cm-1	RESULTADOS OBS LITERATURA
C-O	999	999.16	1300 ±800 cm ⁻¹
C-C	933	934.91	1300 ±800 cm ⁻¹
C-N	1162	1163.03 -1160.34	1250±1000 cm ⁻¹
C=C	1585	1584.90-1627.64	1900 ± 1750 cm ⁻¹
C=O	1771	1772.96-1810.55	1850± 1600 cm ⁻¹
C-H	3038	3039.67-3251.13	3000 ±100 cm ⁻¹
N-H	3577	3576,09-3628.04	4000 ± 2500 cm ⁻¹

FONTE: Elaborada pelo autor

TABELA 8 : Frequências teórica e experimental Metilfeoforbídeo

TIPOS DE LIGAÇÃO	FREQUÊNCIA cm-1 Experimental	RESULTADOS TEÓRICOS B3LYP cm-1	RESULTADOS OBS LITERATURA
C-O	893	893.26	1300 ±800 cm ⁻¹
C-C	1270	1260.14	1300 ±800 cm ⁻¹
C-N	1148	1145.11	1250±1000 cm ⁻¹
C=C	1700	1648.76- 1649.92	1900 ± 1750 cm ⁻¹
C=O	1780	1769.27	1850± 1600 cm ⁻¹
C-H	3107.76	3107.73-3111.22	3000 ±100 cm ⁻¹
N-H	3537.68	3534.67-3637.85	4000 ± 2500 cm ⁻¹

FONTE: Elaborada pelo autor.

Analisando as tabelas 3-8 observa-se as frequências vibracionais calculadas como foi descrito nos detalhes computacionais. Os dados teóricos mostraram uma boa descrição sobre os compostos e as regiões de ligação. E comparando com os dados experimentais as bandas exibem uma excelente concordância. Logo é possível ressaltar que em todos os compostos são exibidos de forma similar quanto à forma experimental.

Com isto, se interpreta que os cálculos teóricos mostram a frequência, modos de vibração pois cada ligação possui um movimento diferente e único, pois as moléculas estudadas possuem alto grau de liberdade pois os modos de vibrações não são totalmente puros, assim com base a essas frequências teóricas é possível atribuir as bandas de infravermelho, sendo capazes de correlacionar com os dados experimentais (Silverstein M. Robert et al 2005).

Acima, se observam a tabela 3 com resultado experimental junto com as tabelas com cálculos teóricos, relacionando cada molécula com o tipo de ligação, frequência experimental, resultados teóricos e resultados observados na literatura. De acordo com a espectroscopia no IV obtida experimentalmente, é possível comparar os dados com a espectroscopia IV baseados em cálculos teóricos.

A partir disso, se observamos regiões do espectro, os grupos funcionais e as vibrações que se dão. Procedendo à comparação, no gráfico experimental se encontram grupos funcionais como C-C, C-O, C-N, C=C, C=O, N-H, O-H e C-H. Cada um dos grupos funcionais se localizou em sua respectiva faixa.

4.2 INFRAVERMELHO

Em seguida, comparando os resultados experimentais, teóricos (B3LYP) e da literatura, se evidencia similaridade entre os valores obtidos em cada um. O gráfico de espectroscopia (Figura 13). experimental, exibe cada tipo de ligação na faixa de absorção. O processo de absorção se dá quando as moléculas absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. (SILVERSTEIN, 2005). Assim, durante o processo de absorção das moléculas são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem as frequências vibracionais naturais das moléculas, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula (SILVERSTEIN, 2005). Procedendo com a discussão, obtemos as tabelas com dados teóricos e da literatura. Por conseguinte, se analisa o tipo de ligação para cada molécula e a frequência obtida. As ligações estudadas durante o experimento teórico e experimental, concordaram com os mencionados na literatura, assim se encontraram ligações C-O, C-C, C-N, C=C, C=O, C-H e N-H, exibidas nas tabelas acima. Com isso, como foi comparado na literatura anteriormente, no livro do (SILVERSTEIN, 2005), foi possível observar as faixas de leitura dos espectros, dando similaridade com a teoria.

No entanto, no trabalho do (Berezin, K V et al 2004) foram discutidos os resultados sobre os espectros infravermelho das clorofilas no intervalo de frequência de 1900 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , observando similitude entre as frequências

tanto como os espectros teóricos e experimentais, em especial entre as ligações C-H, C-C. O autor destaca alguns deslocamentos das bandas, mas isso deve ser segundo (Berezin, K V et al 2004) a parâmetros estruturais dos compostos. Mesmo havendo esse deslocamento, os espectros teóricos e experimentais mostram uma boa concordância. (Berezin, K V et al 2004).

4.3 PARTE TEÓRICA

A parte teórica foi desenvolvida por meio de programas de química computacional como Gaussian View como visualizador. Os dados sobre a reatividade tal como, potencial químico, dureza química, eletronegatividade, e eletrofilicidade, foram calculados usando as energias dos orbitais de fronteira HOMO (último orbital molecular ocupado) e LUMO (primeiro orbital molecular vazio), (Atwan, A. T., & Jabbar, M. L. 2022), fornecidos por meio do programa Gaussian 09 (M. J. Frisch 2013). Assim como também foram calculadas as energias de estados excitados usando a TDDFT (Teoria funcional dependente do tempo) que fornecem os espectros UV-VIS e o cálculo de frequência que nos dá o espectro Infravermelho teórico (Dreuw, Andreas et al, 2005).

Como parte da metodologia teórica, trabalhou-se as clorinas, bacterioclorinas e isobacterioclorinas livres de modificações estruturais. Como também as bacterioclorinas (H e M) , derivados de clorofila da *Spirulina Maxima* , metilfeoforbídeo e feoforbídeo. Isto por meio da saída B3LYP. Por meio do software Gaussian 09

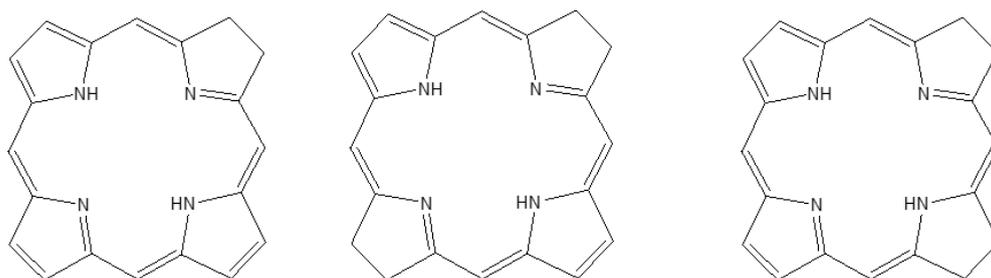


Figura 14 Estrutura do anel pirrólico mostrando de esquerda para direita clorina,

bacterioclorina eisobacterioclorina livres. FONTE: Autor

A partir da bacterioclorina se obtiveram os análogos nomeados; bacterioclorina metilada, bacterioclorina H e purpurina da bacterioclorina, e a partir da clorofila obtivemos os derivados de conforme demonstrado na Figura Metilfeoforbídeo, Feoforbídeo e purpurina da clorofila, conforme demonstrado na Figura 9

4.4 GEOMETRIA MOLECULAR

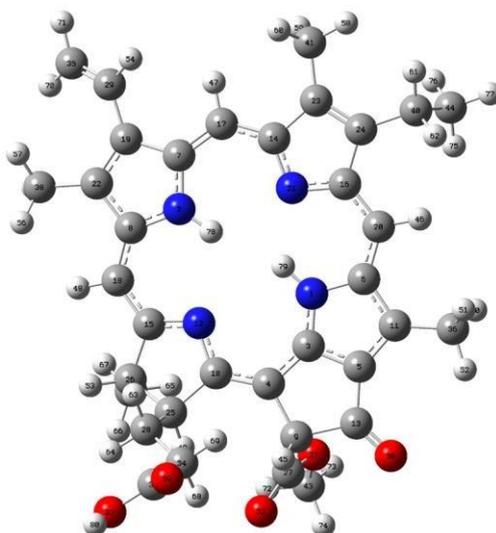


Figura. 15 Estrutura molecular do Feoforbídeo mostrando ligações e ângulos

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 9. Parâmetros geométricos para a molécula Feoforbídeo calculados com a funcional B3LYP e conjunto base 6-31+g(d,p) e dados experimentais reportados na literatura.

Ligações	Dado Experimental	Dado Teórico
N_2C_7	1,377	1,376

N₂C₈	1,384	1,369
N₂₁C₁₄	1,361	1,354
N₂₁C₁₆	1,388	1,373
O₃₈C₁₃	1,232	1,217
O₃₂C₂₇	1,183	1,214
O₃₇C₂₇	1,336	1,346
C₂₂C₃₈	1,495	1,497
C₁₉C₂₉	1,475	1,460
Ângulos Planos		
C₇N₂C₈	108,0	111,1
C₁₄N₂₁C₁₆	106,5	105,6
C₁₃C₉C₄	107,3	105,2

FONTE: Elaborado pelo autor

GEOMETRIA MOLECULAR

Os dados da tabela 4 mostram alguns parâmetros geométricos referentes a molécula feoforbídeo, para comparação foi usado os dados experimentais da molécula clorofilide reportado na literatura (Berezin, K V et al 2004), os dados experimentais correspondem aocrystal dihidratado da clorofilide, que difere um

pouco de nosso sistema molecular feoforbídeo na presença de Mg e ainda não tem um grupo OH no C31. Mas o núcleo básico que provém da *clorofila a* é o mesmo.

Alguns dados teóricos como distâncias C-N são menores em comparação aos dados teóricos, pois temos uma ligação Mg-N na molécula experimental. Como a molécula foi cristalizada com algumas moléculas de água, sofreu alguns encurtamentos da ligação C-O devido à presença de ligação de hidrogênio entre os oxigênios presentes da molécula e as moléculas de água.

Os valores dos ângulos planos experimentais e teóricos estão de acordo com um leve desvio que pode ser explicado pela influência das interações moleculares do cristal. Mas em geral, pode ser observado que os nossos dados teóricos concordam muito bem com os valores reportados da molécula cristalina (Berezin, K V et al 2004).

TABELA 10: REACTIVIDADE TEÓRICA DOS SISTEMAS MOLECULARES ESTUDADOS USANDO A FUNCIONAL B3LYP e o conjunto base 6-31+G(d,p)

SISTEMAS NÃO FUNCIONALIZADOS

NUCLEÓFILO	$E(\text{HOMO})$	$E(\text{LUMO})$	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)	Momento dipolo
Clorina	-0.19308	-0,09318	-3.894	2.7184	2.79008	2.2162
Bacterioclorina	-0.17332	-0,09304	-3.624	2.1845	3.00617	0
Cis isobacterioclorina	-0.17839	-0,08224	-3,546	2.6163	2.40303	1.1591
Bacterioclorina	-0.19200	-0,11750	-4.2109	2.0272	4.37346	6.4705

FONTE: Elaborada pelo autor

MOLECULAS FUNCIONALIZADAS

CH3						
Bacterioclorina M1	-0.19501	-0,12035	-4.2900	2.0316	4.53091	5.8612
Purpurina H da bacterioclorina	-0.19983	-0,13142	-4.5068	1.8615	5.45573	8.0402
Metilfeoforbideo	-0.19667	-0.10745	-4.1377	8.27552	1.03444	5.4261
Feoforbideo H	-0.1999	-0.11081	-4.2286	8.45730	1.05716	9.8627
Purpurina H da clorofila	-0.20448	-0.11950	-4.4079	8.81594	1.10199	10.4259

FONTE: Elaborada pelo autor

4.5 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Acima se observa a tabela 10 com os cálculos feitos de índices de reatividade usando a energia dos orbitais de fronteira, todos os cálculos foram feitos usando a funcional B3LYP e conjunto base 6-31+g(d,p) mencionado nos detalhes computacionais. A tabela 10 descreve as bacterioclorinas e as clorofilas do lado os índices de reatividade química como μ (potencial químico), η (dureza química), ω (electrofilia), momento de dipolo e energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Assim para estes cálculos foram usadas as fórmulas indicadas para cada um dos parâmetros:

- Potencial químico eletrônico a partir de:

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}$$

- Dureza química η a partir de:

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

- Índice de electrofilia ω a partir de:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \text{ índice de electrofilia}$$

De acordo com o sistema estudado as bacterioclorinas e clorofilas podemos destacar as funções derivadas dos cálculos a partir da DFT. As propriedades eletrônicas calculadas acima foram desenvolvidas pela DFT e discutidas no artigo (Domingo, Luis R. et al 2016).

Em seguida as propriedades eletrônicas foram definidas como as mudanças de energia do sistema em relação ao número de elétrons N em um potencial externo fixo $v(r)$, isto quer dizer, o potencial criado pelos nucleófilos. Assim, o potencial químico eletrônico μ está associado com a viabilidade de um sistema para trocar a densidade de elétrons com o ambiente no estado fundamental. (Domingo, Luís R. et al, 2016). Sobre a classificação dos ácidos e bases de Lewis, se estabelece o conceito de dureza química, pois se sabe que na reação ácido/base uma das espécies possui a capacidade de aceitar ou doar elétrons. Por conseguinte, a dureza química η pode ser expressada como as mudanças no potencial químico eletrônico μ do sistema em relação ao número de elétrons N em um potencial externo fixo $v(r)$.

Assim a dureza química pode ser explicada como a resistência de uma molécula a trocar densidade eletrônica com o ambiente. É dizer a menor dureza química no sistema mais facilidade de reagir com outra espécie que seja capaz de compartilhar ou doar elétrons. Os sistemas estudados apresentam potenciais químicos baixos (como valor absoluto que corresponde a eletronegatividade do sistema) seriam os sistemas de menos probabilidade de ser aceptores de elétrons em comparação aos sistemas com mais substituintes orgânicos como as bacterioclorinas e feoforbídeo teriam a probabilidade de doadoras de elétrons devido aos diferentes grupos funcionais que possuem ao redor do núcleo central. Com relação a dureza química é evidente ver como os dados mostram que as moléculas com mais grupos funcionais em sua estrutura tipo o metilfeoforbídeo, feoforbídeo e purpurina da clorofila possuem uma maior

dureza comparada com os outrossistemas, mostrando desde o ponto de vista dos ácidos e bases duros e moles, poderiam reagir com outras espécies de caráter duro igual que elas.

Outro índice abordado a partir da DFT foi a eletrofilia ou electrofilicidade ω como é descrito no estudo reportado na literatura (Domingo, Luis R. et al, 2016). A eletrofilia abrange a tendência de um eletrófilo adquirir uma quantidade de densidade eletrônica, dada por μ , e a resistência de uma molécula para trocar a densidade eletrônica com o ambiente, dada por η . Assim, um bom eletrófilo é uma espécie caracterizada por um alto valor de μ e um baixo valor de η .

O índice de eletrofilicidade se torna uma ferramenta chave para o estudo da reatividade de compostos orgânicos neste caso as porfirinas, pois estas possuem caráter polar devido a presença de átomos de nitrogênio e demais grupos funcionais adjacentes, encontrados dentro do anel pirrólico da porfirina. (Domingo, Luis R. et al, 2016). Como é observado na tabela os melhores eletrófilos dos sistemas estudados são as bacterioclorinas, tanto metilada, presença de grupo COOH e a purpurina, as outras moléculas poderiam ser classificadas como pouco reativas frente a espécies doadoras de elétrons.

Para os sistemas de bacterioclorinas o momento dipolo tende a aumentar o valor, tal como observado na tabela 5, a cifra aumenta devido a adição de grupos funcionais adjacentes ao anel pirrólico. Como é observado, o momento dipolo aumenta significativamente, em especial para as moléculas obtidas a partir da bactéria púrpura (*Rhodospirillum rubrum*), bacterioclorina (bacterioclorina H, M e purpurina), assim é possível observar que os grupos funcionais como carboxila e anidridos aumentam a polaridade da molécula, resultando em uma distribuição assimétrica das cargas elétricas.

Comparando detalhadamente, os ciclos livres como a clorina, bacterioclorina e isobacterioclorina, obtiveram um valor menor de momento dipolo, devido à ausência dos grupos funcionais. Por conseguinte, a mesma explicação é válida para os sistemas obtidos a partir da clorofila (*Spirulina maxima*), o momento dipolo tende a aumentar em virtude dos grupos funcionais adicionados.

Outra ferramenta teórica que foi usada no trabalho que ajudou a mostrar qual era o origem das transições eletrônicas dos espectros UV-vis são as densidades dos orbitais moleculares, como pode ser visto nas figuras 18-21, tanto HOMO, LUMO, HOMO-1 e LUMO +1, estão concentrados na parte da molécula de maior conjugação, mesmo tendo grupos funcionais adjacentes a densidade eletrônica de onde acontecem as transições eletrônicas na região do UV-vis acontece nestes orbitais como foi descrito na tabela 2.

4.6 ORBITAIS MOLECULARES

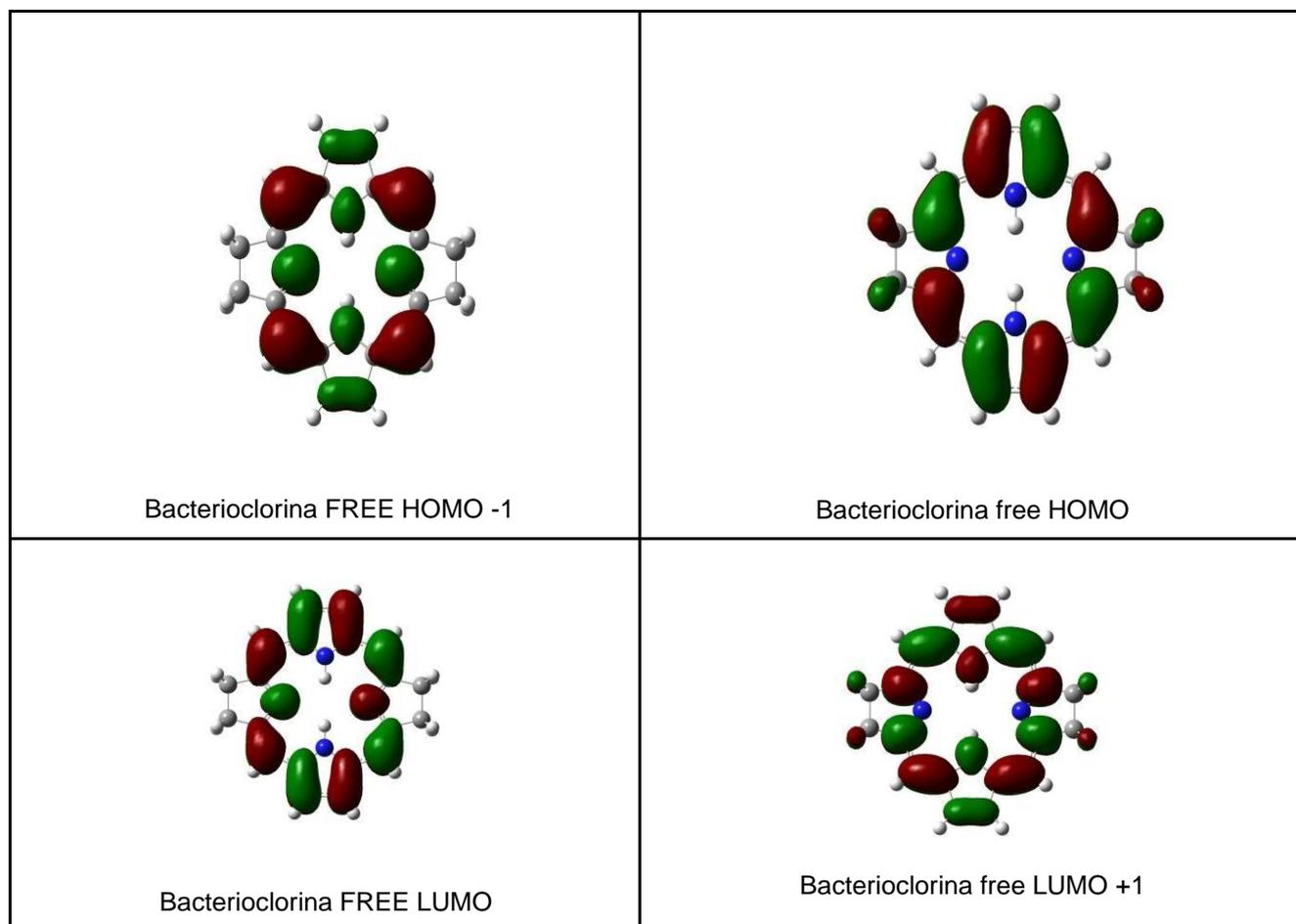


Figura 16 Bacteriochlorina FONTE: Elaborada pelo autor

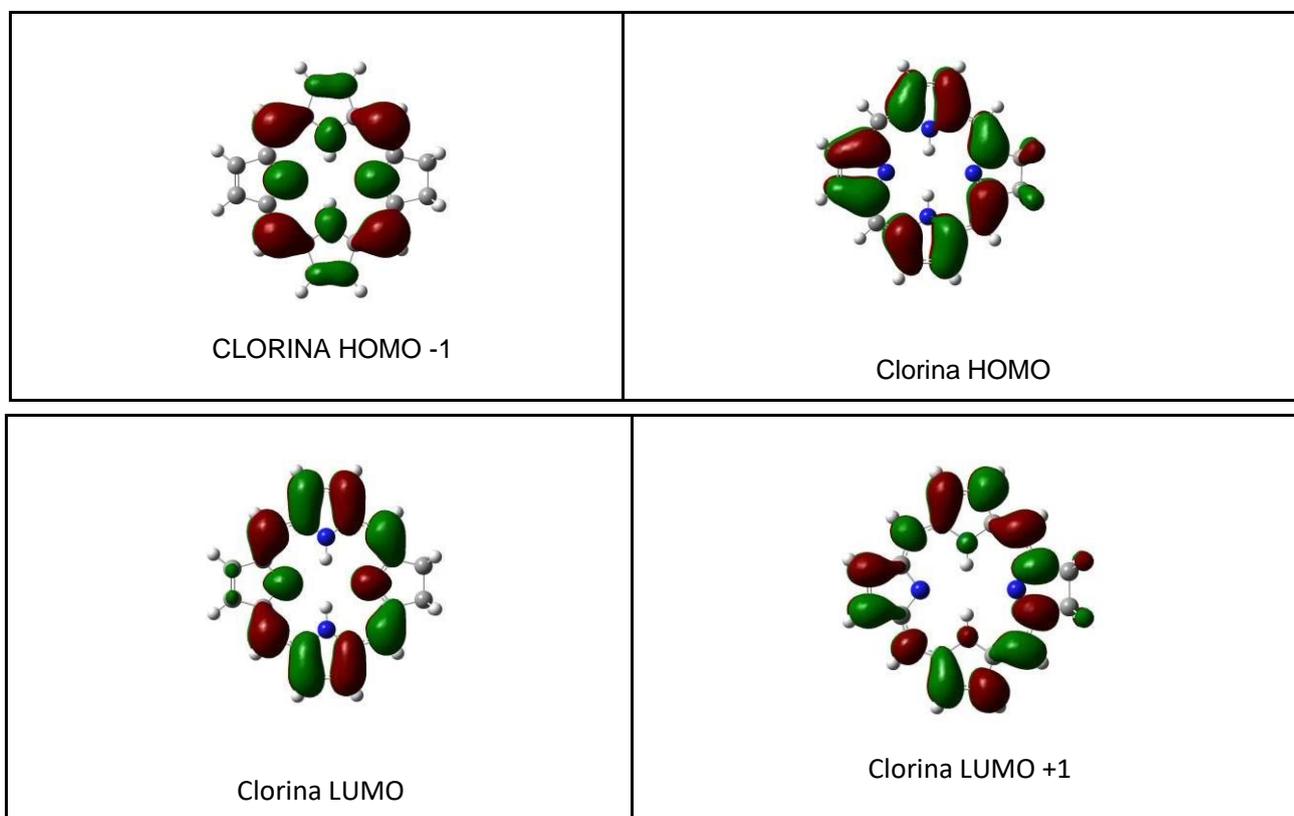
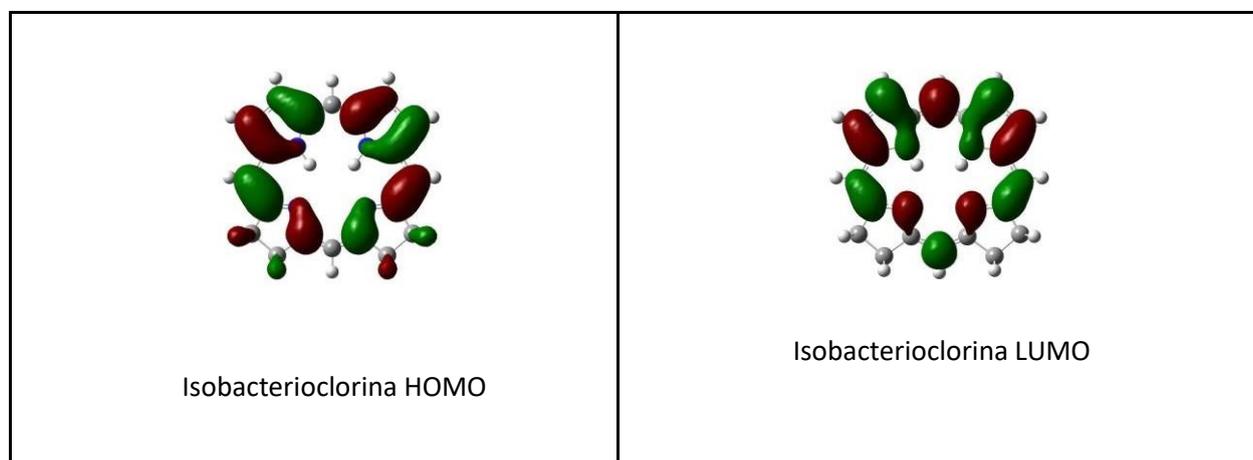
CLORINA

Figura 17 :Orbitais Clorina FONTE: Elaborada pelo autor

ISOBACTERIOCLORINAFigura 18 Orbital Isobacterioclorina
FONTE :Autor

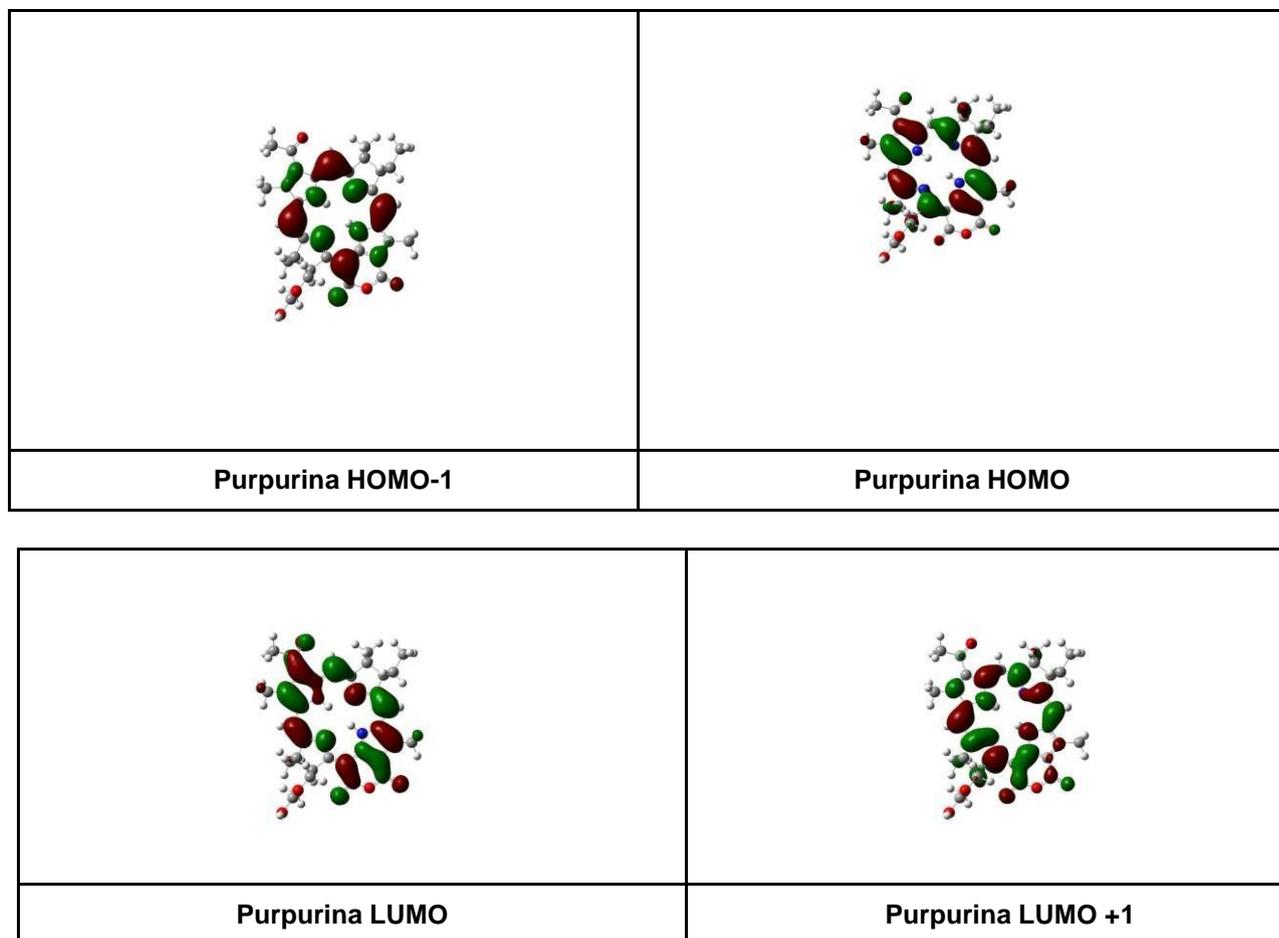
PURPURINA

Figura. 19 Orbital Purpurina da bacterioclorinas FONTE: Autor

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em conclusão, desde o estabelecimento da DFT como uma teoria da mecânica quântica baseada na densidade eletrônica foi possível mostrar que os índices conceituais da reatividade DFT serviram como ferramenta eficaz e indispensável para a análise de parâmetros moleculares com a dureza, potencial químico, eletrofilia e momento dipolar. O fato de poder prever comportamentos chave para as reações constitui uma vantagem valiosa para o estudo de sistemas orgânicos como as porfirinas.

Por tanto, o estudo teve uma boa estrutura enquanto ao desenvolvimento, sendo possível estudar, questionar e discutir os sistemas viabilizando as aplicações futuras como as mencionadas anteriormente, buscando soluções biotecnológicas, por meio da utilização de metodologias experimentais e teóricas úteis para o estudo de sistemas biológicos como as porfirinas. Por isso, como se evidenciou anteriormente, os experimentos teóricos e experimentais obtiveram uma alta concordância quanto aos dados da literatura, isto demonstra efetividade na metodologia aplicada.

Do mesmo modo, a química computacional se torna uma ferramenta útil para ser utilizada no campo da medicina, química e farmácia, pois é possível prever alterações antes de aplicar em organismos vivos, assim como na produção de medicamentos ou moléculas para diversos fins, com a finalidade de analisar e estudar previamente o comportamento dos compostos. Com isso a biotecnologia é importante e citada pois se faz uso de sistemas biológicos com a finalidade de aplicá-los em processos onde possam ser substituídos por componentes naturais.

REFERÊNCIAS

- Atwan, A. T., & Jabbar, M. L. (2022). The Effect of Substituents on the Properties of Porphyrin and metalloporphyrin Semiconductors Using Density Functional Theory. *Eurasian Journal of Physics, Chemistry and Mathematics*, 11, 29-43.- Acesso em 23/04/2023
- Arnaut, L. G. (2011). Design of porphyrin-based photosensitizers for photodynamic therapy. In *Advances in Inorganic Chemistry* (Vol. 63). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385904-4.00006-8> - Acesso em 5/12/2022
Acesso em 9/12/2022
- Buck, S. T. G., Bettanin, F., Orestes, E., Homem-De-Mello, P., Imasato, H., Viana, R. B., Perussi, J. R., & da Silva, A. B. F. (2017). Photodynamic Efficiency of Xanthene Dyes and Their Phototoxicity against a Carcinoma Cell Line: A Computational and Experimental Study. *Journal of Chemistry*, 2017 <https://doi.org/10.1155/2017/7365263> .- Acesso em 10/11/2022
- Calvete, M. J. F., Gomes, A. T. P. C., Moura, N. M. M. (2009). Chlorins in Photodynamic Therapy - Synthesis and applications. *Revista Virtual de Química*, 1(2). <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20090012> - Acesso em 7/12/2022
- Castro, K. A. D. F., Ramos, L., Mesquita, M., Biazzotto, J. C., Moura, N. M. M., Mendes, R. F., Almeida Paz, F. A., Tomé, A. C., Cavaleiro, J. A. S., Simões, M. M. Q., Faustino, M. A. F., Jager, A. V., Nakagaki, S., P.m.s. Neves, M. G., & da Silva, R. S. (2021). Comparison of the Photodynamic Action of Porphyrin, Chlorin, and Iso Bacteriochlorin Derivatives toward a Melanotic Cell Line. *ACS Applied Biomaterials*, 4(6), 4925–4935. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00218> - Acesso em 7/12/2022.
- Cole, D. J., Hine, N. D. M. (2016). Applications of large-scale density functional theory in biology. In *Journal of Physics Condensed Matter* (Vol. 28, Issue 39). Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/39/393001>
[Acesso em 10/12/2022](#)
- Cai, J. Q., Liu, X. M., Gao, Z. J., Li, L. L., & Wang, H. (2021). Chlorophylls derivatives: Photophysical properties, assemblies, nanostructures and biomedical applications. In *Materials Today* (Vol. 45, pp. 77–92). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.11.001> ; Acesso em 1/06/2023
- Camarena Daniela, A., Méndez Norma, O., Esquivel Fernanda Madai, R., & Edgar, V.-N. (2022). El potencial de la biotecnología para la atención de problemas ambientales: conceptos básicos. *XXVII Verano de La Ciencia Vol 16*, 16, 1–6. www.jovenesenlaciencia.ugto.mx Acesso em 12/06/2023
- Cuesta H., S., & Meneses O., L. (2020). LA QUÍMICA COMPUTACIONAL COMO HERRAMIENTA PARA ENTENDER PROCESOS QUÍMICOS Y BIOQUÍMICOS A NIVEL MOLECULAR. *InfoANALÍTICA*, 70–101.

<https://doi.org/10.26807/ia.vi.175> ; Acesso em 15/06/2023

Dalla Costa, K. A., Ferenz, M., Silveira, S. M. da, & Millezi, A. F. (2016). FORMAÇÃO DE BIOFILMES BACTERIANOS EM DIFERENTES SUPERFÍCIES DE INDÚSTRIAS DE ALIMENTOS. *Revista Do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, 71(2), 75. <https://doi.org/10.14295/2238-6416.v71i2.512> - Acesso em 17/04/2023

Dreuw, A., & Head-Gordon, M. (2005). Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. In *Chemical Reviews* (Vol. 105, Issue 11, pp. 4009–4037). <https://doi.org/10.1021/cr0505627>

Fávaro De Assis, F. (2016). UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS “ABORDAGENS SINTÉTICAS VISANDO A PREPARAÇÃO DE BACTERIOCLORINAS DE ALTA CONJUGAÇÃO.” Acesso em 30/10/2022.

Filipe, L., Rodrigues, R., & Gomes Da Silva, C. (2022). Avaliação da Oxidação lipídica após terapia fotodinâmica Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Medicinal, orientada pela Doutora Lígia. Acesso em 15/05/2023

Gómez, L. A. O., Peña, E. A. E. (2023). Nanotecnología aplicada en terapia fotodinámica, una nueva generación: una revisión. *Perspectivas de la Ciencia y la Tecnología*, 6(10), 75-88. - Acesso em 25/03/2023

Hargus, J. A., Fronczek, F. R., Graç, M., Vicente, H., & Smith, K. M. (2006). *Mono-(LL)-aspartylchlorin-e 6 † ‡*. <https://doi.org/10.1111>

Hernández, R. T., Cruz, F. T., Cortes, E. J., & Camacho, A. V. (2022). Estudio de rendimiento energético de bioceldas solares. *South Florida Journal of Development*, 3(1), 323–334. <https://doi.org/10.46932/sfjdv3n1-025> - Acesso em 13/06/2023

Jaramillo, P., Pérez, P., Contreras, R., Tiznado, W., & Fuentealba, P. (2006). Definition of a nucleophilicity scale. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(26), 8181–8187. <https://doi.org/10.1021/jp057351q> - Acesso em 5/06/2023

Jaramillo Paula., Coutinho Kaline , Benedito J.C Cabral , Canuto Silvio (2011). *Explicit solvent effects on the visible absorption spectrum of a photosynthetic pigment : Chlorophyll c2 in methanol* : *Journal of Physical Chemistry A* 2011: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.10.016>

Jorge, C., & Monteiro, P. (2012). *DESIGN, SÍNTESE E ESTUDOS FOTOFÍSICOS DE NOVOS CORANTES PARA CÉLULAS SOLARES*. Acesso em 11/05/2023

Koch, W. Holthausen, M. C. A. Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition, published by Wiley. 2001. Acesso em 19/12/2022

Kozyrev, A. N., Chen, Y., Goswami, L. N., Tabaczynski, W. A., & Pandey, R. K. (2006). Characterization of porphyrins, chlorins, and bacteriochlorins formed via allomerization of bacteriochlorophyll a. Synthesis of highly stable bacteriopurpurinimides and their metal complexes. *Journal of Organic Chemistry*, 71(5), 1949–1960. <https://doi.org/10.1021/jo052334i>

Laurent, A, D, Jacquemin, D. TD-DFT Benchmarks: A Review. *International Journal of Quantum Chemistry* 2013, 113, 2019–2039 . Acesso em 21/12/2022

Lewars. E. G. Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. 3^oedition. Springer 2016. Acesso em 19/12/2022

Lu, J., Li, H., Liu, S., Chang, Y. C., Wu, H. P., Cheng, Y., Diau, E. W. G., & Wang, M. (2016). Novel porphyrin-preparation, characterization, and applications in solarenergy conversion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(9), 6885–6892. <https://doi.org/10.1039/c5cp05658f> - Acesso em 13/06/2023

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, , 2013.

McQuarrie, D. A. (Donald A. (2008). *Quantum chemistry*. University Science Books.

Moura, B., Orientadora, R., Prof, :, Soares, M., & Pozza, S. (2021). *UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIASINATIVAÇÃO FOTODINÂMICA DE MICRORGANISMOS CONTAMINANTES DOLEITE*. - Acesso em 08/04/2023

Mueller Michael. (2002). *Fundamentals of Quantum Chemistry*.

LIMA. NAYANE MARIA DE AMORIM (2020). *PORFIRINAS/METALOPORFIRINAS*

Olivucci. M. Photochemistry computational. Theoretical and computational chemistry16, Elsevier 2005. - Acesso em 19/12/2022

Ortega-Guerrero, A., Fumanal, M., Capano, G., & Smit, B. (2020). From isolated porphyrin ligands to periodic Al-PMOF: A comparative study of the optical properties using DFT/TDDFT. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(39), 21751-21760

Ovalle, S. Malardier-Jugroot, C. (2022). Choice of functional for iron porphyrin density functional theory studies: Geometry, spin-state, and binding energy analysis. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1213,113726. Acesso em

20/12/2022

Parr, R, G, von Szentpaly, L. Luis, S. Electrophilicity index. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1922-1924 - Acesso em 19/12/2022

Paulo Azevedo Belli, L. (2020). Universidade Federal de Santa Catarina Centro de Ciências Físicas e Matemáticas Departamento de Química Desenvolvimento de Fotossensibilizadores Metaloporfirinas para potencial terapia fotodinâmica. Trabalho de Conclusão de Curso. Acesso em 16/11/2022

Petit, L, Adamo, C, Russo, N. Absorption spectra of first- row transition metal complexes of bacteriochlorins: a theoretical study. *J. Phys. Chem: B.* 2005, 109, 12214 - 12221. Acesso em 21/12/2022

Pignata-Viana, M. C., Santos, J. S., & Viana, P. T. (2019). Epidemiologia e fatores de riscos relacionados à intoxicação alimentar causada por *Clostridium Botulinum*: uma revisão narrativa. *Clinical and Biomedical Research*, 39(2). <https://doi.org/10.4322/2357-9730.85961> - Acesso em 12/06/2023

Pratavieira, S., Uliana, M. P, dos Santos Lopes, N. S. Donatoni, M. C., Linares, D.R. de Freitas Aníbal, F., de Oliveira, K. T., Kurachi, C., & de Souza, C. W. O. (2021). Photodynamic therapy with a new bacteriochlorin derivative: Characterization and in vitro studies. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 34. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2021.102251>

Raiol, A., & Junior, P. (2021). UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA EFEITOS ISOMÉRICOS, ESTRUTURAIS E DO MEIO SOBRE PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E ÓPTICAS NÃO LINEARES DE SISTEMAS MOLECULARES ORGÂNICOS: UMA INVESTIGAÇÃO VIA DFT.

Sasaki, S. I., & Tamiaki, H. (2006). Synthesis and optical properties of bacteriochlorophyll-a derivatives having various C3 substituents on the bacteriochlorin π -system. *Journal of Organic Chemistry*, 71(7), 2648–2654. <https://doi.org/10.1021/jo0523969> Acesso em 1/06/2023

SILVERSTEIN, M.; ROBERT, W. Silverstein - Spectrometric Identification of Organic Compounds. [s.l.] Wiley, 2005. - Acesso em 21/05/2023

Stewart, J. J. P. (2013). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: More modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of Molecular Modeling*, 19(1), 1–32. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>

Uliana, M. P., Pires, L., Pratavieira, S., Brocksom, T. J., de Oliveira, K. T., Bagnato, V. S., & Kurachi, C. (2014). Photobiological characteristics of chlorophyll a derivatives as

microbial PDT agents. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 13(8), 1137–1145. <https://doi.org/10.1039/c3pp50376c>

ANEXO I

Formato de entrada e saída mostrando detalhes computacionais.

```

Population analysis using the SCF density.
*****
Alpha occ. eigenvalues -- -19.21171 -19.21110 -19.15657 -19.15517 -19.15235
Alpha occ. eigenvalues -- -19.15213 -14.40210 -14.40128 -14.35863 -14.35652
Alpha occ. eigenvalues -- -10.33900 -10.33539 -10.33371 -10.29844 -10.26458
Alpha occ. eigenvalues -- -10.26136 -10.25962 -10.25768 -10.25642 -10.24875
Alpha occ. eigenvalues -- -10.24732 -10.24564 -10.23644 -10.23361 -10.23105
Alpha occ. eigenvalues -- -10.22315 -10.21975 -10.21884 -10.21666 -10.21619
Alpha occ. eigenvalues -- -10.21395 -10.21375 -10.21374 -10.21154 -10.20899
Alpha occ. eigenvalues -- -10.20797 -10.20527 -10.20461 -10.20013 -10.19795
Alpha occ. eigenvalues -- -10.19762 -10.19531 -10.19336 -1.12725 -1.11760
Alpha occ. eigenvalues -- -1.06540 -1.05327 -1.02809 -1.01918 -1.01442
Alpha occ. eigenvalues -- -1.01238 -0.97316 -0.97069 -0.84867 -0.83892
Alpha occ. eigenvalues -- -0.83648 -0.82705 -0.82437 -0.82206 -0.81821
Alpha occ. eigenvalues -- -0.78824 -0.77628 -0.76787 -0.76131 -0.75441
Alpha occ. eigenvalues -- -0.74113 -0.73181 -0.71702 -0.70236 -0.69914
Alpha occ. eigenvalues -- -0.67681 -0.66827 -0.66087 -0.65134 -0.64606
Alpha occ. eigenvalues -- -0.63177 -0.61131 -0.60758 -0.60048 -0.59219
Alpha occ. eigenvalues -- -0.58637 -0.57992 -0.57437 -0.55461 -0.53735
Alpha occ. eigenvalues -- -0.53359 -0.52187 -0.51844 -0.50815 -0.50082
Alpha occ. eigenvalues -- -0.49422 -0.49397 -0.49116 -0.48715 -0.48549
Alpha occ. eigenvalues -- -0.48001 -0.47606 -0.47310 -0.47122 -0.46731
Alpha occ. eigenvalues -- -0.46413 -0.46197 -0.45656 -0.45251 -0.44902
Alpha occ. eigenvalues -- -0.44672 -0.44436 -0.44058 -0.43418 -0.43239
Alpha occ. eigenvalues -- -0.42948 -0.42648 -0.42465 -0.42215 -0.41934
Alpha occ. eigenvalues -- -0.41783 -0.41263 -0.41088 -0.40867 -0.40693
Alpha occ. eigenvalues -- -0.40094 -0.39805 -0.39637 -0.39616 -0.39400
Alpha occ. eigenvalues -- -0.38764 -0.38573 -0.37909 -0.37806 -0.37436
Alpha occ. eigenvalues -- -0.37175 -0.36924 -0.36561 -0.36029 -0.35504
Alpha occ. eigenvalues -- -0.35320 -0.35226 -0.33849 -0.33705 -0.33254
Alpha occ. eigenvalues -- -0.32921 -0.31960 -0.30617 -0.29880 -0.29483
Alpha occ. eigenvalues -- -0.29289 -0.28839 -0.28161 -0.28019 -0.27892
Alpha occ. eigenvalues -- -0.27728 -0.26765 -0.22359 -0.19983 -0.19983
Alpha virt. eigenvalues -- -0.13142 -0.07792 -0.06438 -0.03483 -0.01713
Alpha virt. eigenvalues -- -0.01526 -0.00970 -0.00792 -0.00368 -0.00230
Alpha virt. eigenvalues -- 0.00207 0.00545 0.00726 0.01221 0.01548
Alpha virt. eigenvalues -- 0.01854 0.02039 0.02308 0.02721 0.02853
Alpha virt. eigenvalues -- 0.02934 0.03497 0.03608 0.03961 0.04109
Alpha virt. eigenvalues -- 0.04275 0.04658 0.04714 0.05073 0.05261

```

```

Arquivo Editar Ver Pesquisar Terminal Ajuda
[
]
nprocshared=4
%mem=3000MW
%chk=CLOROFILA-ch3-b3lyp-uv.chk
# td=(nstates=20,maxcycles=500) nosymm scrf=(cpcm,solvent=dichloromethane) b3lyp/6-31+g(d,p)

chlorophyll- met-6-31g-uv

0 1
N          0.48463900  -1.70833200  0.14979500
N          2.17050100  1.96575000  -0.18267700
C         -0.82773800  -1.82829800  -0.06543800
C         -1.92199300  -0.95714300  -0.31360400
C         -1.17345200  -3.18527500  0.03240000
C          1.02289200  -2.96469700  0.39932500
C          3.51386700  2.17083200  0.03419200
C          1.55389800  3.11920700  -0.56898500
C         -3.14836100  -1.86936200  -0.41585900
C         -1.84058300  0.39991100  -0.44243100
C         -0.82000900  -3.92055800  0.32797300
N         -0.61977200  1.04123300  -0.42289800
C         -2.60440300  -3.31685100  -0.18691100
C          4.24265500  -0.16552700  0.58049200
C         -0.78939900  2.28988200  -0.82323800
C          3.33948900  -2.12946400  0.70574200
C          4.44124600  1.22739400  0.38213500
C          0.21854000  3.27129500  -0.88544200
C          3.75780600  3.58415800  -0.22699100
C          2.39068900  -3.13159600  0.67333700
N          3.07220800  -0.79705000  0.46221400
C          2.57021300  4.15833900  -0.59022500
C          5.32560000  -1.80734700  0.91642000

```