

Efeito de Solvatação e Vizinhança Iônica sobre Indigóides

DOI: 10.5281/zenodo.18458755

Bruna Seguins de Paula^{a*}

Indigoids are a class of compounds with significant historical and technological relevance, whose electronic and optical properties are strongly affected by the chemical environment. In this work, the effects of aqueous solvation and ionic neighborhood on indigo and halogen-disubstituted indigoids (F, Cl, Br, and I) are investigated using computational approaches based on density functional theory, molecular dynamics, and electronic spectroscopy calculations. The results show that solvation preferentially occurs through hydrogen bonding with carbonyl groups. In addition, the absorption bands related to colorimetric properties remain located in the region associated with the HOMO–LUMO transition, even in the presence of ions in solution. The agreement with experimental data reported in the literature demonstrates the reliability of the adopted methodology and highlights its applicability for predicting the spectroscopic behavior of novel indigoid systems.

Os indigóides constituem uma classe de compostos de grande relevância histórica e tecnológica, cujas propriedades eletrônicas e ópticas são fortemente influenciadas pelo meio químico. Neste trabalho, investigam-se os efeitos da solvatação aquosa e da vizinhança iônica sobre o índigo e indigóides duplamente substituídos por halogênios (F, Cl e Br), empregando métodos computacionais baseados em teoria do funcional da densidade, dinâmica molecular e cálculos de espectroscopia eletrônica. Os resultados indicam que a solvatação ocorre preferencialmente por meio de ligações de hidrogênio com os grupos carbonila. Observa-se ainda que as bandas associadas às propriedades colorimétricas permanecem concentradas na região correspondente à transição HOMO–LUMO, mesmo na presença de íons em solução. A concordância com dados experimentais reportados na literatura confirma a robustez da abordagem adotada, evidenciando seu potencial para a previsão do comportamento espectroscópico de novos sistemas indigóides.

^bLaboratório de Dinâmica e Reatividade Molecular (LDRM).

^aUniversidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

*E-mail: brunaseguins01@gmail.com

Palavras-chave: indigóides; solvatação; espectroscopia UV-Vis; DFT; dinâmica molecular.

Recebido em 11 de janeiro de 2026,

Aprovado em 30 de janeiro de 2026,

Publicado em 03 de fevereiro de 2026.

Introdução

Os indigóides são compostos orgânicos caracterizados por um arcabouço molecular semelhante ao do corante índigo, cuja relevância histórica remonta a aplicações pigmentares em diferentes civilizações antigas.¹⁻³ Além de sua importância cultural e arqueológica, essa classe de moléculas tem despertado crescente interesse científico e tecnológico em virtude de suas propriedades eletrônicas e ópticas singulares.^{4,5} Em particular, a elevada conjugação π presente nos indigóides confere forte absorção na região do visível, estabilidade eletrônica e versatilidade redox, características que viabilizam aplicações em semicondutores orgânicos, dispositivos optoeletrônicos, fotossensibilização e armazenamento de energia.^{4,8}

Do ponto de vista químico, os indigóides apresentam múltiplos estados de oxidação e protonação, o que resulta em

uma diversidade de espécies com propriedades espectroscópicas e reativas distintas.^{4,8} Essa versatilidade explica, por exemplo, as diferenças observadas entre o índigo clássico e materiais arqueológicos como o azul maia, nos quais processos de solvatação, interação com argilas e efeitos de vizinhança iônica levam a alterações significativas na resposta óptica e na estabilidade do pigmento.^{1,2} Estudos anteriores demonstram que a interação do índigo com o meio pode modificar mecanismos de tautomerização e transferência de carga, impactando diretamente a percepção de cor.^{1,9}

Nesse contexto, compreender como a solvatação e a presença de íons modulam as propriedades eletrônicas dos indigóides é essencial tanto para a interpretação de sistemas históricos quanto para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas.⁴⁻⁸ Trabalhos recentes têm explorado, por meio de abordagens experimentais e teóricas, a influência do ambiente químico sobre a estrutura eletrônica desses

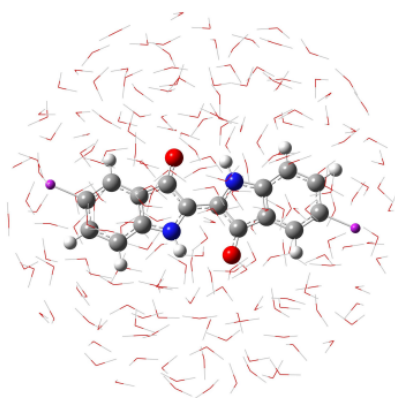
compostos, evidenciando a importância de métodos computacionais avançados para a descrição dessas interações⁹. Assim, o presente estudo investiga sistematicamente o efeito da solvatação aquosa e da vizinhança iônica sobre o índigo e indigóides halogenados, com foco na correlação entre estrutura molecular, interação com o solvente e resposta espectroscópica.

Metodologia

As geometrias dos sistemas indigóides investigados foram inicialmente otimizadas utilizando métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), empregando o funcional híbrido B3LYP com correção dispersiva D3 e conjunto de bases def2-TZVPP.⁵⁻⁸ Essa abordagem permite uma descrição adequada das interações intramoleculares e intermoleculares, incluindo efeitos de dispersão relevantes para sistemas conjugados.

Em seguida, foram realizadas simulações de dinâmica molecular por metadinâmica no ensemble NVT, utilizando o termostato de Nosé–Hoover para controle de temperatura em 298,16 K.¹⁰⁻¹³ As simulações consideraram uma janela temporal de 5 ps, dividida em 10.000 passos de 0,5 fs, e foram conduzidas com o método xTB, apropriado para o tratamento eficiente de sistemas de tamanho moderado.^{14,15} Para a descrição explícita da solvatação, foram consideradas aproximadamente 200 moléculas de água distribuídas em uma esfera de raio 0,9 nm ao redor do soluto.

Figura 1. Arranjo de 200 moléculas de H₂O em uma esfera de raio $r=0,9$ nm.



Os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos para os sistemas otimizados e para as estruturas extraídas das simulações dinâmicas, considerando a solvatação implícita pelo modelo SMD. Os cálculos espectroscópicos foram realizados por meio da metodologia STEOM-DLPNO-CCSD(T) com conjunto de bases aug-cc-pVTZ, garantindo elevada precisão na descrição das transições eletrônicas.¹⁶ Todos os cálculos foram executados com os pacotes Gaussian 09 e ORCA 5, e as visualizações estruturais foram realizadas com os programas ChemCraft e GaussView.

Resultados e discussão

Os resultados das simulações indicam que, para todos os sistemas analisados, a solvatação ocorre preferencialmente por meio de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos carbonila dos indigóides. Esse comportamento é consistente com estudos prévios que apontam esses grupos funcionais como sítios preferenciais de interação solvente-soluto em sistemas conjugados.^{1,2,9}

A análise dos espectros eletrônicos revela que as bandas associadas às características colorimétricas dos indigóides em solução aquosa permanecem localizadas na mesma região espectral, correspondente à transição eletrônica HOMO–LUMO. Esse resultado está em concordância com observações experimentais relatadas para o índigo e a púrpura tíria, nas quais a solvatação não promove deslocamentos significativos das bandas principais de absorção.¹⁻³

Em particular, foi observada elevada similaridade entre os espectros calculados para o índigo e aqueles reportados experimentalmente na literatura, reforçando a capacidade preditiva da abordagem computacional adotada. A presença de íons carbonato e Ca²⁺ em solução não resultou em alterações expressivas nas posições das bandas, sugerindo que, nas condições investigadas, os efeitos de vizinhança iônica são menos pronunciados do que as interações diretas com o solvente.

Figura 2. Espectro de absorção do índigo.

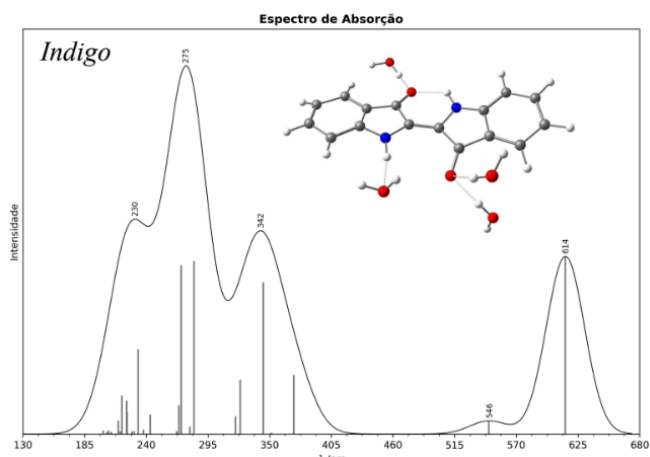


Figura 3. Espectro de absorção do índigo e Cloro. Autoral.

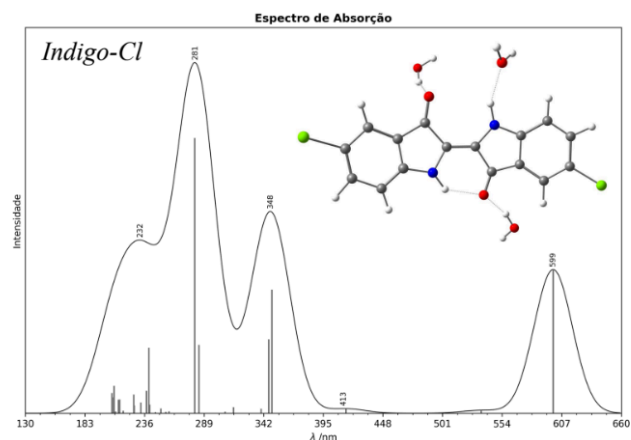


Figura 4. Espectro de absorção do índigo e Flúor. Autoral.

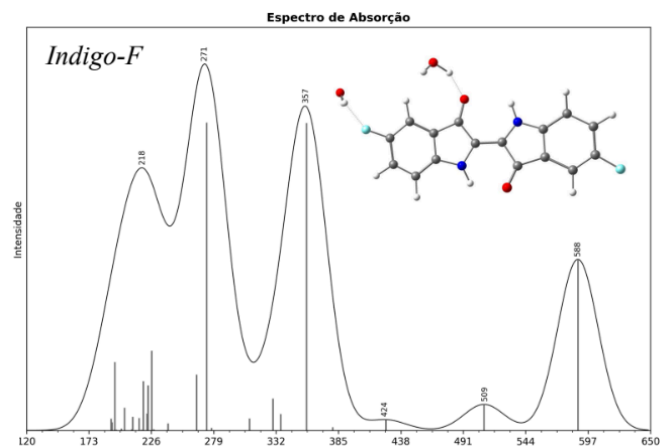
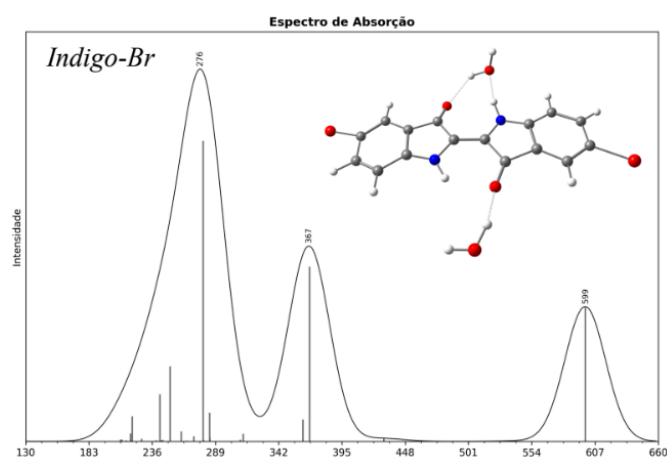


Figura 5. Espectro de absorção do índigo e Boro. Autoral.



Conclusões

Neste trabalho, investigamos os efeitos de solvatação e vizinhança iônica sobre as propriedades eletrônicas e espectroscópicas do índigo e de indigóides halogenados por meio de uma abordagem computacional multiescala. Os resultados indicam que a solvatação aquosa ocorre predominantemente via ligações de hidrogênio com os grupos carbonila, enquanto as transições eletrônicas responsáveis pela coloração permanecem concentradas na região associada à transição HOMO–LUMO.

A concordância entre os resultados teóricos e dados experimentais previamente reportados na literatura demonstra que a estratégia empregada é adequada para a previsão do

comportamento colorimétrico de sistemas indigóides em solução. Estudos futuros poderão explorar novos derivados e investigar efeitos de impregnação em matrizes sólidas, ampliando a compreensão das interações intermoleculares responsáveis pela estabilidade e pelas propriedades ópticas desses sistemas.

Contribuições por Auto

A autora Bruna Seguíns de Paula contribuiu com a realização dos cálculos, análise dos resultados, definição da metodologia, concepção do trabalho e redação do manuscrito.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Agradeço ao PET Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB), com apoio do MEC, pela oportunidade de integrar o grupo. Agradeço ao Laboratório de Dinâmica e Reatividade Molecular (LDRM) pela infraestrutura disponibilizada e ao professor Doutor Davi Alexandre C. Ferreira pela orientação e apoio científico ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Referências

1. A. Doménech-Carbó, J. Aura-Castro, M. Doménech-Carbó, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 26188–26200.
2. G. Festa, F. Puntoriero, S. Campagna, *Molecules*, 2022, **27**, 1–18.
3. C. J. Cooksey, *Molecules*, 2001, **6**, 736–769.
4. X. Wang, Y. Wang, J. Zhang, *ACS Energy Lett.*, 2022, **7**, 1178–1186.
5. S. S. Shenouda, A. M. El-Sayed, *Phys. B: Condens. Matter*, 2022, **634**, 413787.
6. P. Keshtiar, M. Rahimi, A. Zare, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, **6**, 1261–1271.
7. J. A. Shriver, K. J. Stevenson, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 5407–5414.
8. Z. Li, Y. Chen, H. Wang, *Nat. Commun.*, 2025, **16**, 3206.
9. C. A. Guido, M. A. Rohrdanz, D. L. Mobley, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, **17**, 5155–5164.
10. A. Laio, M. Parrinello, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2002, **99**, 12562–12566.
11. W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, 1985, **31**, 1695–1697.
12. S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 511–519.
13. D. J. Evans, B. L. Holian, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 4069–4074.
14. C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2021, **11**, e1493.
15. C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, **15**, 1652–1671.
16. D. G. Liakos, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 1525–1539.