

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOAQUIM DELPHINO DA MOTTA NETO

MEMORIAL DESCRITIVO

**CURITIBA
2017**

JOAQUIM DELPHINO DA MOTTA NETO

MEMORIAL DESCRITIVO

Memorial Descritivo das atividades de ensino, pesquisa e extensão, apresentado à Comissão Permanente de Pessoal Docente da Universidade Federal do Paraná, para fins de progressão vertical na Carreira do Magistério Superior para a classe de Professor Titular.

**CURITIBA
2017**

DADOS PESSOAIS

Nome: Joaquim Delphino Da Motta Neto

Nome em citações bibliográficas DA MOTTA NETO, J.D. ou DA MOTTA, Joaquim D.

CV Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0491058740876582>

Lotação: Departamento de Química

Setor de Ciências Exatas

Universidade Federal do Paraná

Endereço Profissional: Campus Centro Politécnico Prédio da Química – 2º andar - Sala 29.

Jardim das Américas, Rua Francisco H. dos Santos s/n Curitiba - PR

Email: quim@ufpr.br

Telefone institucional: (41) 3361 3300

Website: <https://www.quimica.ufpr.br/paginas/joaquim-motta>

ÍNDICE

Dados pessoais.....	iii
Índice.....	iv
Capítulo I - Trajetória pessoal e formação acadêmica	2
1.1 Introdução	2
1.2 Graduação	3
Capítulo II - Pós-graduação.....	5
2.1 Mestrado	5
2.2 Doutorado	7
Capítulo III - Primeiros anos na UFPR	11
3.1 Ensino de graduação	11
3.2 Homenagens	12
3.3 Criação da disciplina de projetos VI	12
Capítulo IV - Pesquisa na UFPR até 2009	14
4.1 Propriedades de complexos inorgânicos	14
4.2 Espectro de um complexo trinuclear de vanádio	14
4.3 Espectroscopia vibracional.....	15
4.4 Caracterização de polímeros para LEDs	15
4.5 Espectro de absorção da porfirinas metaladas	16
4.6 Espectro de absorção da violaceína	16
Capítulo V - Orientações na pós-graduação	17
5.1 Parametrização do oxigênio	17
5.2 Espectroscopia do radical MnN	17
5.3 Terapia fotodinâmica	18
5.4 Estudo de MOFs e algumas moléculas fotocrômicas.....	18
Capítulo VI - Atividades de extensão	20
6.1 bancas do EVINCI.....	20
6.2 participação em organização de congressos	20
6.3 cursos de curta duração	20
Capítulo VII - Pesquisa em andamento e colaborações	21
7.1 Espectroscopia e Astrofísica	21
7.2 Espectro de absorção da hipericina.	22
Capítulo VIII - Perspectivas futuras	23
Capítulo IX - Agradecimentos	25
Referências	26

APRESENTAÇÃO

A elaboração deste memorial pelo candidato a progressão funcional para professor titular por avaliação tem a finalidade de cumprir a Resolução N° 10/14, do Conselho de Ensino e Pesquisa, a qual estabelece as normas de Progressão Vertical para Professor Titular nesta Universidade Federal do Paraná (UFPR).

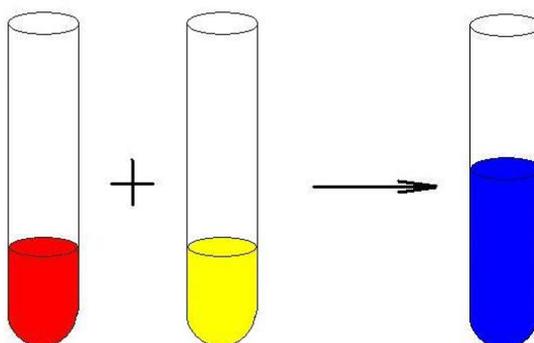
O memorial foi concebido de modo a historiar a qualificação e trajetória da vida acadêmica, desde a graduação em Química e Engenharia Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro até os dias atuais, baseando-se em situações vivenciadas, experiências e dados biográficos relatados por este e considerados relevantes a opção de defesa deste memorial.

CAPÍTULO I – TRAJETÓRIA PESSOAL E FORMAÇÃO ACADÊMICA

1. INTRODUÇÃO

Inicialmente farei uma breve descrição de fatos de minha trajetória pessoal que contribuíram para minhas escolhas acadêmicas. Nasci em 1961 na cidade de Vitória, ES e meus pais se mudaram para o Rio de Janeiro em 1963. Quando eu tinha três anos minha mãe me ensinou a ler e escrever. Daí veio minha primeira experiência com Ciências Naturais: eu gostava muito de ler revistas em quadrinhos, principalmente os clássicos de Carl Barks (quem não se lembra dos ovos quadrados, do Holandês Voador e da ampulheta da sorte?). Foi mais ou menos nesta época que tomei a decisão: *Vou aprender tudo*. Línguas, Ciências, Geografia, Matemática. Tudo. Era até mais ou menos claro para mim que o objetivo era impossível de ser alcançado, mas também era claro que seria divertido. E depois de 56 anos de vida, posso dizer satisfeito que acertei na decisão. É divertido mesmo.

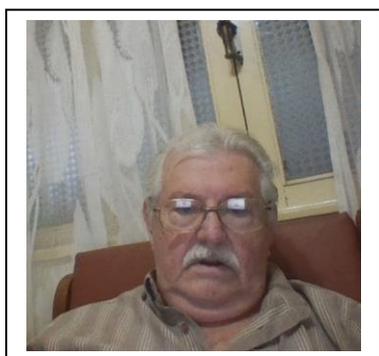
Mais tarde, quando cursei o ensino primário no Instituto de Educação do Rio de Janeiro, tive o prazer de ler *O Homem que calculava* de Malba Tahan e *A volta ao mundo em 80 dias* de Júlio Verne. Sem que ninguém me explicasse, eu entendi claramente como Beremiz Samir dividiu os camelos (mas ainda não entendo como ele contou os passarinhos), e porque Phileas Fogg ganhou a aposta. Este gosto por Matemática, História, viagens e Ciências Naturais foi reforçado no ensino médio, graças aos ótimos professores que tive no Colégio Pedro II. No meu 14º aniversário meu pai me deu de presente um laboratório químico de brinquedo. Fiquei particularmente fascinado com a reação do azul da prússia, que na minha memória emocional registra como “agüinha vermelhinha com agüinha amarelinha dá agüinha azulzinha”.



2. Graduação (1980-1988)

Em 1979 prestei o vestibular para Engenharia Química, e entrei na Escola de Química da UFRJ. Na época o curso tinha a reputação de ser o mais difícil do Brasil. Tive professores notáveis como Vicente Gentil (autor do texto clássico sobre corrosão), Horácio Macedo (que dava excelentes aulas de Termodinâmica e depois veio a ser o primeiro reitor da UFRJ eleito diretamente pela comunidade acadêmica) e Eduardo Mach (atual diretor da Escola de Química). Apesar de prosseguir no curso sem problemas, meu prazer estava realmente nas disciplinas de Química, que eu incluía como optativas sempre que possível. Lembro-me particularmente da disciplina de Química Orgânica IV, na qual o Prof. Warner Bruce Kover dava um curso bem completo (e difícil) de síntese e retro-análise, que eu gostei muito.

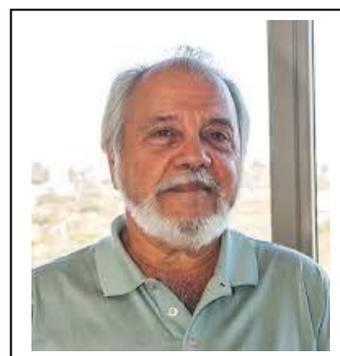
Estava claro para mim que em Engenharia Química eu só gostava mesmo era de Transferência de Calor e dimensionamento de caldeiras. Assim, decidi trocar de curso, e em 1986 me transferei para o Instituto de Química da UFRJ. Lá tive contato com os professores que mais me influenciaram. Quando fui monitor do laboratório de Físico-Química, o Professor Roberto Christiano Petersen me apresentou aos equipamentos de Física moderna e espectroscopia. Ele me ensinou a desmontá-los, limpá-los, remontá-los e calibrá-los. Eu gostava particularmente do espectrômetro de Kirchhoff, por causa do experimento do iodo, que era muito colorido.



R.C. Petersen



R. Bicca de Alencastro



M.A.C Nascimento

Comecei a iniciação científica muito tarde. Em 1986 entrei para o grupo do Professor Ricardo Bicca de Alencastro. Fiz algumas medidas de condutividade de soluções salinas em altas diluições para aprender a trabalhar com a lei de Debye &

Hückel. Tive também o prazer de cursar a disciplina de Química Quântica com o Prof. Marco Antonio Chaer Nascimento, e logo decidi entrar para a pós-graduação. Me formei Bacharel em Química com atribuição tecnológica em 1987.

No primeiro ano do curso de mestrado, como um agrado para minha mãe cursei as quatro disciplinas que faltavam para concluir também o curso de Engenharia Química. Me formei Bacharel em Engenharia Química em 1988.

Numa nota pessoal, os anos 80 foram uma época de certo vigor cultural no Rio de Janeiro. Nesta época passei a assistir óperas (num tempo em que ainda havia muitos teatros no centro do Rio de Janeiro) e frequentei a Biblioteca Nacional e a livraria Leonardo da Vinci, ambas na Cinelândia. Particpei de comícios pelas eleições diretas e fui tesoureiro do Diretório Acadêmico da Engenharia Química na UFRJ. Fui com os amigos do laboratório a quatro dos sete dias no primeiro Rock in Rio. Aprendi Espanhol por conta própria por que os melhores livros de xadrez eram os da coleção Escaques. Em 1987 visitei Curitiba pela primeira vez quando vim disputar o Campeonato Brasileiro de Xadrez com o time da Associação Leopoldinense de Xadrez (ALEX). Me apaixonei pela cidade, com suas ruas largas e arborizadas e oferta cultural. Em 1989, após ser conhecido o resultado da primeira eleição direta, eu e os colegas do laboratório sacamos tudo o que podíamos de nossas poupanças e gastamos tudo fazendo duas semanas de turismo em Santa Catarina. Ou seja, eu não perdi um centavo quando o assalto foi consumado.

CAPÍTULO II – PÓS-GRADUAÇÃO

1. Mestrado (1987-1991)

No primeiro ano do curso completei os créditos necessários e comecei a trabalhar na pesquisa. O Prof. Chaer dispunha do código GVB2P5 do Caltech, e ele me pediu para calcular a separação entre os estados de mais baixa energia do radical CH. Este trabalho era basicamente um *full CI* no espaço de valência, e foi publicado na revista Química Nova [1].

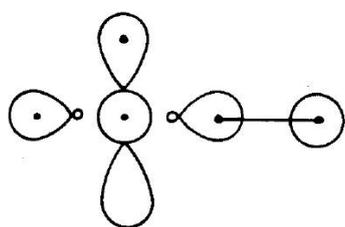


Fig. 2. VB description of CH radical, $\tilde{a}^4\Sigma^-$ state

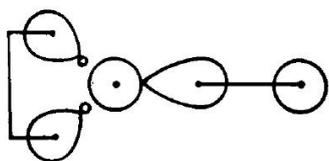
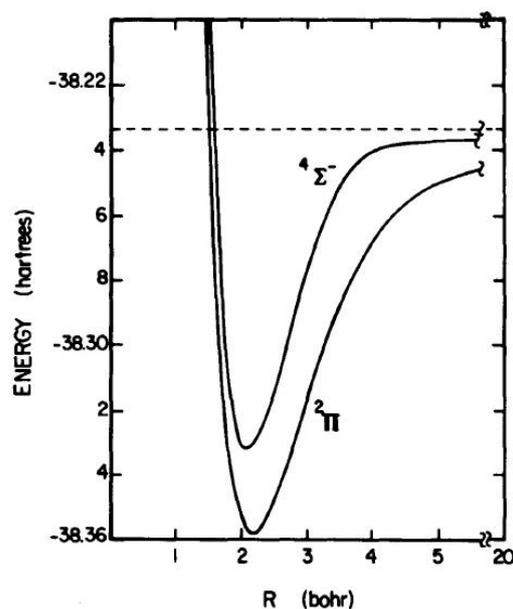
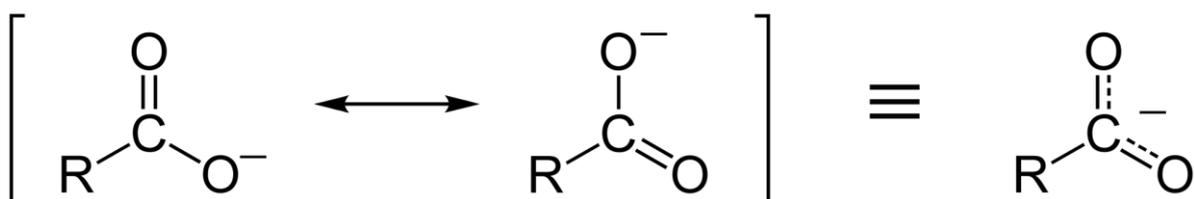


Fig. 1. VB description of CH radical, $X^2\Pi$ state



Em Agosto de 1987, por sugestão da Profa. Diana Guenzburger (então no CBPF), me inscrevi no *International Winter Institute*, um curso de Química Teórica de um mês para alunos da América Latina promovido pelo *Quantum Theory Project* da Universidade da Flórida sob a liderança do Prof. Per-Olov Löwdin. Ganhei uma bolsa do QTP e fui participar do curso em Fevereiro de 1988. Tive contato com vários pesquisadores líderes da área de Química Teórica, e fiz amigos entre os participantes do curso. No mesmo ano participei da Conferência Internacional de Interações Intermoleculares em Dubrovnik, onde conheci o Prof. Linus Pauling. Neste congresso escolhi o Prof. Michael Zerner para meu orientador do doutorado, por sua atitude sempre alegre, cheia de energia e inspiradora. Em 1989 participei como ouvinte do Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina (QUITEL) na bonita cidade de La Plata (Argentina).

Minha dissertação de mestrado foi sobre a descrição da acidez de compostos orgânicos. Em 1988 M.R.F. Siggel, T. Darrah Thomas e L.J. Saethre publicaram uma sugestão de que a principal contribuição para a acidez não era devida a ressonância no *manifold* π (um conceito clássico de Química Orgânica abordado em disciplinas de graduação), mas ao efeito indutivo (deslocamento de cargas ao longo do esqueleto de ligações σ). Por outro lado, o Prof. Chaer mantinha contato com seus colegas do Caltech, e em particular dispunha de uma cópia do código RESCALC de Arthur F. Voter. Aproveitamos que o então aluno de doutorado Eduardo Hollauer havia montado um código capaz de avaliar contribuições em nível CI de estruturas de ressonância, e o usamos para as moléculas etanol, ânion etóxido, ácido acético e ânion acetato. Para os álcoois e seus ânions, não houve problemas pois para cada um só há uma estrutura do tipo ligação de valência (VB=*valence bond*).



Para o ânion acetato (R=CH₃) o cálculo foi um pouco mais difícil que para o ânion formiato (R=H) por que o número de pares GVB era maior, e a simetria C_{2v} não existe mais exceto pela local.

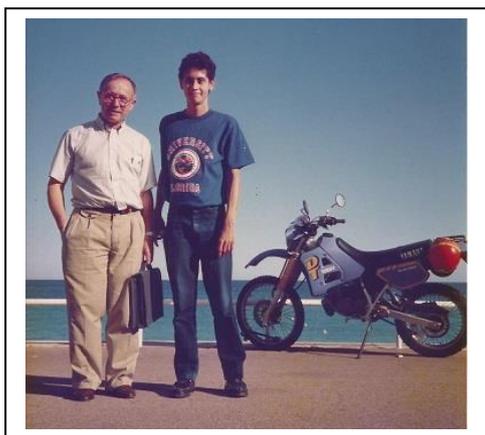
Calculamos não apenas a energia, mas comparamos e correlacionamos os coeficientes das configurações individuais incluídas no cálculo. Análise detalhada dos resultados concluiu que a acidez é de fato devida à ressonância [2].

Para fazer o Doutorado, eu tinha basicamente duas escolhas: Uppsalla (norte da Europa, oito meses por ano a 40°C abaixo de zero) ou Gainesville (que eu já conhecia do Instituto de Inverno em 1988, temperaturas semelhantes às do Rio de Janeiro). O Prof. Chaer me apoiou quando eu lhe disse que desejava fazer o Doutorado na Florida com o Prof. Zerner. Escrevi e submeti o projeto para o CNPq. Fui um dos últimos alunos brasileiros a ganhar uma bolsa para doutorado pleno (a seguir vieram os anos noventa com a crise e o corte de gastos).

Concluí o mestrado com a defesa da dissertação em abril de 1991.

2. Doutorado (1991-1997)

Em Maio de 1991 me mudei para Gainesville, FL e comecei a trabalhar no grupo do Prof. Michael C. Zerner. Inicialmente o trabalho versava sobre interações intermoleculares e efeitos de solvente. Em junho atendemos ao Congresso Internacional de Química Quântica (ICQC) em Menton.



Com o Prof. J.L. Rivail...

... e o Prof. M.C. Zerner em Nice (1991)

Após intenso intercâmbio com vários pesquisadores (particularmente Jean-Louis Rivail e Arieh Warshel), voltamos para Gainesville e uma semana depois Mike entrou no meu escritório e decretou: *Everybody is wrong! Jean-Louis is wrong! Arieh is wrong! I am wrong!...* (“Todo mundo está errado! Jean-Louis está errado! Arieh está errado! EU estou errado!...”) Era sua maneira exuberante de dizer que o problema de efeitos de solvente ainda não estava claro (mesmo para aqueles que entendem disso), e por isso não valeria a pena eu continuar com o projeto original. Assim, ele sugeriu que eu trabalhasse com um antigo problema: a parametrização de métodos semi-empíricos. Não existia um conjunto de parâmetros que fosse simultaneamente bom para geometrias, termoquímica e espectroscopia. Na indústria química só se utilizavam os códigos oriundos do grupo do Prof. Michael Dewar no Texas, AM1 e PM3, que são bons para geometrias e termoquímica, e o código BIGSPEC (que os europeus se acostumaram a chamar de ZINDO), que é muito eficiente para

espectroscopia. Assim, comecei a trabalhar na parametrização do programa ZINDO para obtenção simultânea de espectroscopia e geometrias. O comitê de bolsas do CNPq não aceitou a mudança em relação ao projeto original e tive minha bolsa encerrada em 1992. O Departamento de Química da Universidade da Florida assumiu minhas *tuition fees*, e passou a me pagar pelo trabalho como T.A. (*Teaching assistant*), que consistia de dar aulas de laboratório de Química Geral, corrigir dezenas de relatórios e aplicar provas. Esta foi uma experiência muito interessante, por que ganhei experiência docente (que anos mais tarde me ajudaria em meu concurso na UFPR), tive aulas de fono para tirar meu sotaque e essas tarefas adicionais não atrapalhavam o trabalho de pesquisa.

O Prof. Michael Zerner sempre permitia que seus alunos fizessem pesquisa em assuntos outros além do trabalho atribuído. Tive oportunidade de continuar pesquisa em biologia, inicialmente em remédios para AIDS (que estavam na moda na época após a descoberta da nevirapina). Publicamos dois artigos no assunto [3-4]. Esta foi a minha primeira experiência em montagem de mapas farmacofóricos.

Efeitos de solvente ainda me intrigavam. Em 1994 apresentamos no Sanibel o trabalho sobre a descrição do solvatocromismo do corante de Reichardt, cujo parâmetro $E_t(30)$ é muito usado em Química Orgânica para medir polaridade de solventes. Basicamente o espectro de três diferentes confôrmeros do corante era calculado em diferentes solventes, e o efeito de solvente era simulado combinando-se um campo de reação (que considera o solvente como um contínuo dielétrico no qual e insere uma cavidade, tal qual na teoria de Onsager) com a teoria de supermolécula (que inclui duas ou três moléculas de solvente no Hamiltoniano de ordem zero). A correlação obtida é mostrada no gráfico a seguir [5]:

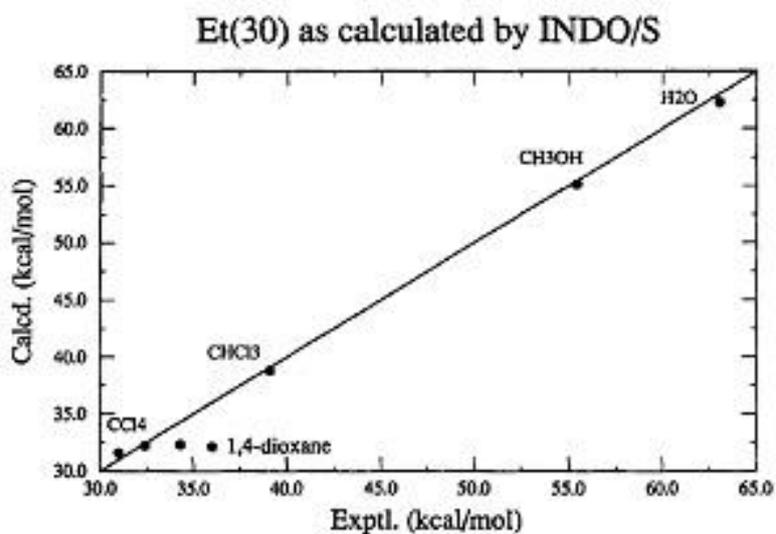
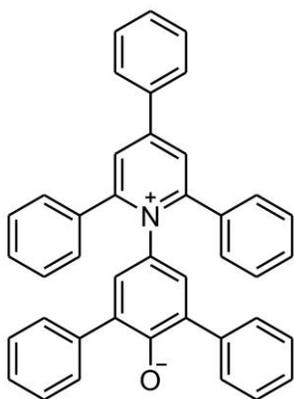


Figure 7. Plot of theoretical versus experimental results for the $E_T(30)$ parameter.

No final de 1995 o Prof. Ricardo Bicca me apresentou a um interessante problema: a descrição conformacional do fator de agregação plaquetária (PAF) e a montagem de seu mapa farmacofórico, que poderia ser usado para desenvolvimento de novos remédios. Em pouco mais de um mês fiz (em conjunto com Cristiano Ruch Werneck Guimarães e Magaly Girão Albuquerque) os cálculos necessários e apresentamos um pôster [6] no Simpósio Sanibel. O trabalho foi publicado no IJQC em 1996, e foi efetivamente usado pelo grupo de Farmácia na UFRJ. Outros trabalhos na área de Biologia se seguiram [7-9].

Quanto à dissertação, algumas dificuldades se apresentaram ao longo do trabalho. A alocação dinâmica do programa ZINDO foi feita na década de 70, concentrada na subrotina `zio.f` que consiste de uma série de declarações `INCLUDE`. Vários pós-docs e alunos do Prof. Zerner reclamavam que a estrutura do programa ficara muito confusa. Rajiv Bendale e Marshall Cory conseguiram obter um código estável em 1989, e Toomas T. Tamm e Katrin Albert tiraram muitos *bugs* em 1995 (Mas a lógica ruim ainda está lá dentro). De qualquer forma, o grupo dispunha de um código estável que permitia a contribuição dos diferentes membros. Minha parte foi mexer na subrotina `paramz.f`, que trata das integrais de ressonância.

A parametrização em si pode ser feita de duas maneiras. Uma delas é montar um gigantesco arquivo de dados, e fazer a procura pelo conjunto de parâmetros automaticamente tentando-se minimizar uma variável-teste (no caso, a soma dos quadrados dos erros dos parâmetros calculados) pelo *software* de escolha. Tentamos usar o código GAUCSD (algoritmo genético da Univ. da Califórnia em San Diego. Alguns experimentos me levaram a concluir que o conjunto otimizado de parâmetros depende fortemente do ambiente montado. Antes que eu conseguisse acertar o ambiente apropriadamente, alguns resultados estranhos me levaram a investigar o arquivo de referência (centenas de *inputs* do código MOPAC montados pelo grupo de James Stewart). Descobrimos que várias das geometrias do arquivo não eram geometrias experimentais, mas geometrias otimizadas com PM3. Em vista disso, tive que montar um arquivo com as geometrias experimentais que obtive fazendo a pesquisa eu mesmo na biblioteca central da universidade (calma, na verdade não é tão ruim quanto parece depois que você se acostuma).

Um outro jeito é fazer a procura heurística focando-se ao longo de um pequeno conjunto de moléculas representativas. Escolhemos esta última alternativa devido ao maior controle que teríamos ao longo do processo de procura. Inicialmente trabalhei no hidrogênio, e depois no carbono. Depois que descobri os truques, fiz o mesmo para nitrogênio, oxigênio e alguns elementos da segunda fila. Consegui montar um conjunto de parâmetros bem interessante que apresentamos no Sanibel de 1996 [10]. Defendi minha dissertação em abril de 1997 [11]. O Prof. Zerner veio a falecer em 2000. Para concluir, os seis anos de Doutorado foram muito importantes para mim. O QTP sempre oferecia um ambiente acadêmico muito instigante, em que na hora do café os alunos de grupos diferentes se reuniam em torno do quadro negro e apareciam sugestões, críticas e muita discussão.

CAPÍTULO III – OS PRIMEIROS ANOS NA UFPR

Logo após minha defesa do Ph.D. em maio de 1997, fui informado por um amigo que a UFPR havia aberto um concurso para uma vaga de professor de Físico-Química na área de Química Teórica. Como eu gostava muito da cidade de Curitiba (que já havia visitado em 1987 e 1990) e não pretendia voltar nem para o Rio nem para São Paulo (devido à violência descontrolada, economia em crise e baixo padrão de vida), me inscrevi, prestei o concurso e ganhei a vaga em junho de 1997. Devido a problemas burocráticos, só assumi a posição em janeiro de 1998. Desde então faço parte do corpo docente deste Departamento de Química da UFPR.

1. Ensino de graduação

Tenho mantido uma carga horária média de 210 horas-aula por semestre, tendo atuado nestes 18 anos nas seguintes disciplinas:

Disciplina	Código	Assunto	Curso
Físico-Química D	CQ033	Termodinâmica	Biotecnologia
Físico-Química I	CQ046	Termodinâmica	Química
Físico-Química II	CQ047	Equilíbrio de fases	Química
Físico-Química III	CQ048	Cinética	Química
Físico-Química IV	CQ049	Eletroquímica	Engenharia Química
Físico-Química I Exp.	CQ050	Termodinâmica	Química
Físico-Química II Exp.	CQ051	Equilíbrio de fases	Engenharia Química
Físico-Química II Exp.	CQ111	Equilíbrio de fases	Farmácia
Química Quântica	CQ115	Quântica	Química
Espectroscopia Óptica	CQ116	Espectroscopia	Química
Projetos em Química VI	CQ169	Cálculo	Química

Minha abordagem de ensino foi moldada basicamente pelos anos em que fui *teaching assistant* na Universidade da Florida. Encaro a turma como uma coleção de alunos “reagentes” num determinado estado (não saber como se faz “aquilo”). O aluno tem que aumentar sua capacidade de estudar/resolver problemas por esforço próprio. Se ele consegue passar por uma barreira de ativação, ele atinge o estado de aluno “produto” em que ele sabe fazer “aquilo”. O professor atua como um catalisador do processo: ele abaixa a barreira de “ativação” abrindo novos canais de reação, ou seja, explicando o ponto para cada aluno individualmente. Este trabalho é certamente atrapalhado pela insegurança generalizada do corpo discente e pelas más condições do ensino médio, que faz com que por exemplo pontos de álgebra e mesmo Química Geral tenham que ser revistos frequentemente.

2. Homenagens

Fui professor homenageado pelas seguintes turmas de formandos da UFPR:

Curso	Turma
Química	1998
Química	2000
Biotecnologia e Bioprocessos	2007
Química	2007

3. Criação da disciplina de Projetos em Química VI (CQ169)

É um fato notório que os alunos deste curso de Química apresentam grandes dificuldades em disciplinas de Cálculo, que estão associadas com evasão de um significativo contingente. Esta dificuldade tem duas causas principais: primeiro, a deficiência do sistema educacional brasileiro (os alunos sempre reclamam que não

são treinados em Álgebra, e que logaritmos são quase que ignorados pelos cursinhos etc.); segundo, a abordagem técnica e generalista adotada pelo Departamento de Matemática desta UFPR (Várias coordenações de diversos cursos já pediram ao Departamento cursos específicos para cada área, e o Departamento de Matemática alega que não dispõe de professores suficientes para atender a tal demanda de carga horária). Em vista deste quadro, por solicitação da então coordenadora do curso, Profa. Ana Luisa Lacava Lordello, montei em 2004 a disciplina optativa de Projetos em Química VI (CQ169), que aborda Cálculo para aplicações específicas em Química. A idéia é simples: apresentar o material em pouco mais de uma hora de palestra, e a seguir passar uma hora só fazendo exercícios (de Química! Observe que a *mesma disciplina pode ser dada para qualquer outro curso*, bastando apenas usar exemplos específicos). Assim tenta-se recuperar a parte lúdica da Matemática e da Química, que os alunos geralmente já perderam. O material é dividido em três partes, abordando pela ordem:

- 1) Elementos de Álgebra (equações algébricas, números complexos etc.)
- 2) Cálculo I (limites, derivadas e integrais)
- 3) Cálculo II, III e IV (matrizes, teorema de Green, Física Matemática, séries)

Durante a disciplina não fico restrito a Físico-Química. Procuro trabalhar com exemplos de diferentes áreas, desde Analítica até Orgânica e Inorgânica, o que proporciona uma interessante integração de conhecimento. Por isso, alunos deste Departamento de Química que já cursaram esta disciplina sugeriram que ela passasse a ser disciplina obrigatória do curso. No entanto, existe resistência dentro do corpo docente em função da iminente reforma curricular.

CAPÍTULO IV – PESQUISA NA UFPR ATÉ 2009

Desde nossa entrada no Departamento temos nos esforçado para estabelecer parcerias com outros pesquisadores. A seguir ofereço alguns exemplos.

1. Propriedades de complexos inorgânicos

Logo que entramos para o departamento fizemos amizade com o Prof. Carlos Cunha. Ele tinha um trabalho em colaboração com a Profa. Maria Vargas (da UNICAMP) a respeito de propriedades óticas não lineares (NLO=*nonlinear optical properties*) de complexos de cobalto. Estas propriedades, que são difíceis de calcular com métodos *ab initio*, podem ser obtidas em segundos com um cálculo INDO/S. Assim, obtivemos as propriedades e publicamos os resultados num artigo do IJQC [12].

Além disso, o Prof. Cunha tinha uma aluna de doutorado, a Srta. Jeane Bordini, que estava trabalhando com a caracterização de um complexo de salen com Ru^{II} e sua reação com o radical nitrosila. O Prof. Cunha me pediu para ajudar Jeane calculando o espectro do complexo com o código BIGSPEC. Como a estrutura de raios x já era conhecida, não foi difícil. Este trabalho foi publicado em 2002 [13].

2. Complexo trinuclear de vanádio

O Prof. Fabio Nunes tinha um aluno de doutorado, o Sr. Antonio Niedwieski (um aluno destacado para quem eu tinha dado a disciplina de Quântica dois anos antes). Eles estavam caracterizando complexos bi- e

tri-nucleares de vanádio em conexão com o problema da fixação de nitrogênio (quase todos os complexos envolvidos neste problema têm simetria local C_{3v}). Usando o código BIGSPEC consegui caracterizar o estado fundamental do complexo como um decateto: os nove elétrons em camada aberta ocupam o *manifold* de orbitais 3d dos vanádios [14].

3. Um novo método de cálculo da matriz F

O Prof. Harley Martins é o especialista em espectroscopia deste Departamento. Em 2000 ele estava examinando um novo modo de calcular a matriz F em cálculos de freqüências e precisava de exemplos para testar seu código. Por outro lado, um meu aluno de mestrado, o Sr. Armando de Lima Filho, estava examinando parametrizações alternativas do método INDO/S (ver Capítulo V a seguir). Um dos pontos que eu desejava verificar era a acurácia do código BIGSPEC em cálculos vibracionais. Assim, fizemos uma série de cálculos para o Prof. Harley. Concluimos que assim como para AM1 e PM3 as freqüências calculadas para os modos de estiramento são superestimadas em 10%, enquanto que as freqüências de deformação angular e fora do plano estão muito próximas das observadas experimentalmente.

4. Procura de polímeros fluorescentes e fosforescentes para LEDs

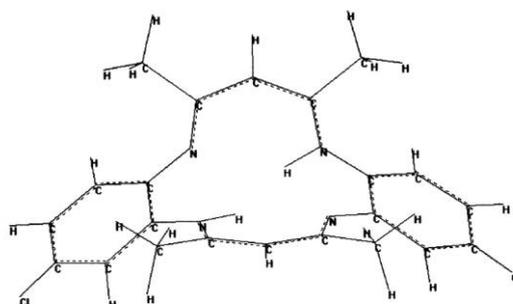
O Laboratório de preparo de polímeros (LAPPS) da UFPR sob a liderança da Profa. Leni Akcelrud tem feito extenso trabalho procurando materiais para confecção de LEDs brancos. O problema da modelagem é que como as moléculas são muito grandes (polímeros!) e não há simetria, é necessário montar os *inputs* quase fazendo um tricô de

monômeros. A Profa. Leni me pediu para calcular alguns dos polímeros em que seu grupo experimental estava trabalhando. Com o auxílio de alguns dos alunos da Profa. Leni, calculamos as geometrias (AM1) e os espectros (INDO/S) dos oligômeros. Estes trabalhos foram publicados na revistas especializadas [18-19].

5. Espectroscopia de porfirinas substituídas

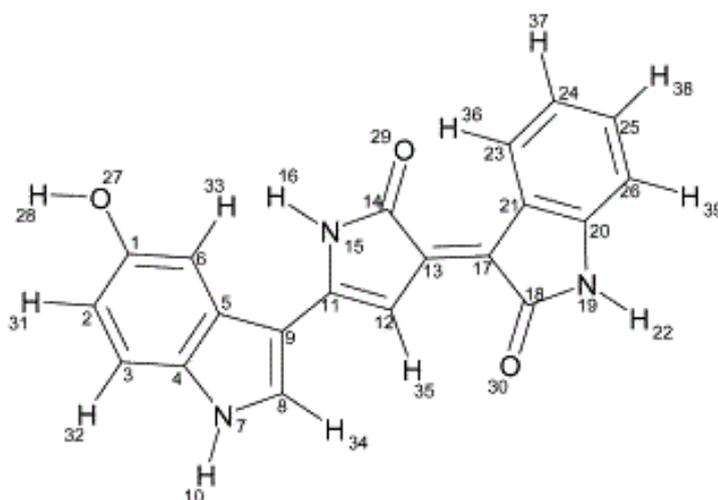
Um dos alunos da Profa. Shirley Nakagaki, o Sr. Geraldo Friedermann estudou as propriedades redox de tetraazaanulenos complexados com metais de transição. [20]

Cálculos INDO/S nos permitiram descrever a atividade redox destes compostos.



6. Espectro da violaceína

O Prof. Lauro Dias fez sua pesquisa de Doutorado na UNICAMP sobre a atividade antioxidante da violaceína, um corante presente na espécie *Chromobacterium violaceum*. O Prof. Lauro me pediu auxílio para ajudá-lo a calcular o espectro eletrônico da violaceína como apoio para a caracterização. Este trabalho foi publicado em 2002 [21].

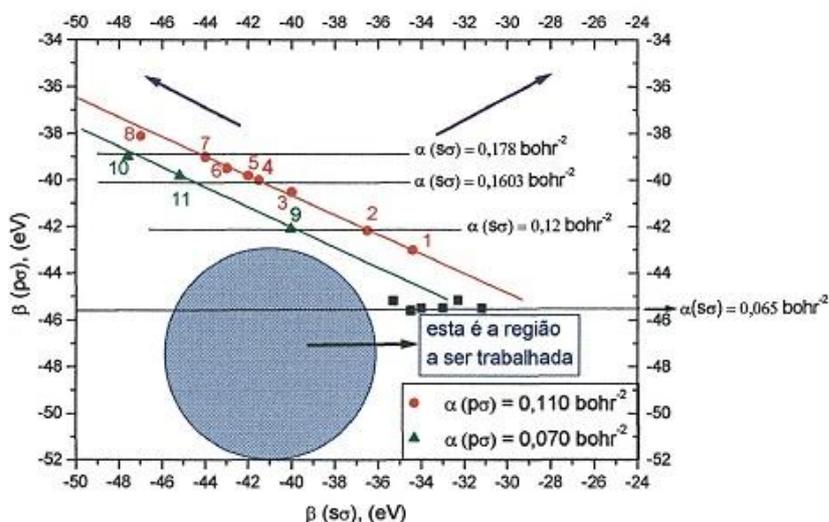


CAPÍTULO V – PÓS-GRADUAÇÃO

Fui membro do Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química entre os anos de 2000 e 2002. A seguir abordarei brevemente alguns aspectos das orientações sob minha responsabilidade.

1. Armando de Lima Filho (2000-2002)

A parametrização que eu tinha obtido para o oxigênio tem alguns problemas, em particular a descrição de ligações O-O e a descrição de ligações hidrogênio dos dímeros água/água e água/amônia. Armando reexaminou a hiper-superfície dos parâmetros de ressonância e sugeriu um novo ponto para o oxigênio.



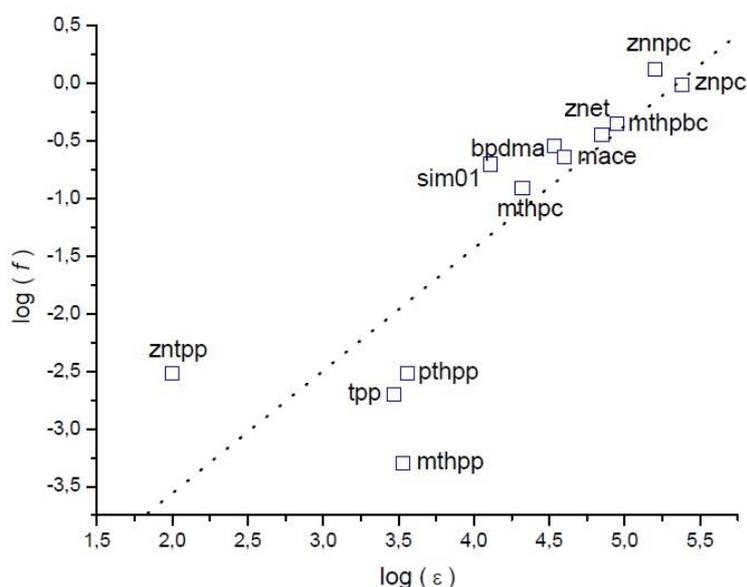
2. Marcos Herrerias de Oliveira (2004-2005)

Marcos estudou curvas de potencial para diatômicas a nível *ab initio* CASSCF e MR-SDCI. Para isso, trabalhou com o conhecido código GAMESS. Conseguimos uma descrição em nível *ab initio* multiconfiguracional para os mononitretos de

cobalto (CoN), manganês e ferro (FeN) [22]. Após a defesa do mestrado, Marcos assumiu uma posição de professor de Química no IFPR, onde permanece até hoje.

3. Cristina Aparecida Setúbal (2005-2007)

Cristina usou métodos DFT e semi-empíricos (principalmente AM1 e INDO/S) para estudar os espectros eletrônicos de uma série de compostos orgânicos usados como fotosensibilizadores para protocolos de terapia fotodinâmica (PDT). Obteve assim uma simpática correlação que foi apresentada em simpósios de Medicina.



4. Marcelo dos Santos Azevedo (2005-2007)

As supra-estruturas conhecidas como *metal-organic frameworks* (MOFs) já são conhecidas há algum tempo. O Prof. Carlos Cunha me sugeriu que tais supra-estruturas poderiam ser usadas para confecção de memórias óticas tridimensionais (MOTs). O Sr. Marcelo dos Santos, então um professor da Escola Luterana de Joinville, estudou pequenos modelos destas estruturas baseando-se nos trabalhos do Prof. Moustafa Eddaoudi e do Prof. Omar Yaghi.

Para modelar cada molécula fotocrômica, Marcelo otimizou as geometrias de uma forma “não-excitada” e de uma forma “excitada” do corante com AM1 e/ou PM3, e em cada geometria otimizada calculava o espectro com BIGSPEC.

Para modelar a gaiola, Marcelo montou a rede mais simples conhecida e otimizou a geometria com AM1 ou PM3. A dissertação foi defendida com sucesso em 2007.



Eu já havia deixado de participar das atividades do Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) em 2002. As pressões crescentes do CNPq e da CAPES fizeram os programas de pós-graduação do país adotarem uma rigorosa abordagem produtivista sobre os membros dos programas. Observando-se meus índices de produtividade no gráfico acima, é nítida uma queda de produção entre 2003 e 2009. Assim, fui descredenciado pelo PPGQ em 2009. Em vista deste fato, procurei alternativas em colaborações fora da UFPR (ver Capítulos VII e VIII).

CAPÍTULO VI – ATIVIDADES DE EXTENSÃO

1. Participei de bancas examinadoras do Evento de Iniciação Científica (EVINCI) da UFPR em 1999 e 2002.
2. Participei dos comitês de organização dos seguintes congressos:

Congresso	Ano	Local	Datas
XIII Simp. Brasileiro de Química Teórica	2005	São Pedro, SP	20-23/nov
XIV Simp. Brasileiro de Química Teórica	2007	Poços de Caldas, MG	18-21/nov
X Workshop de Fís. Molec. e Espectrosc.	2012	Recife, PE	11-14/nov

3. Por solicitação dos Profs. Paulo Fontoura e Adenise Woiciechowski, coordenadores do Departamento de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos desta UFPR, preparei questões de Físico-Química para o exame do Provar daquele curso nos anos de 2014 e 2015.

4. A convite dos Centros Acadêmicos, ministrei diversos cursos de curta duração durante Semanas Acadêmicas da Química, todos bem recebidos:

Departamento	Título do curso	Área	Ano
DQUI-UFPR	Química das Cores	Química	2007
DQUI-UFPR	Educação no Brasil	História	2008
DQUI-UFPR	Alquimistas Modernos	Biologia	2010
DAQB-UTFPR	Pesquisa Avançada em Química Quântica	Quântica	2010
DAQB-UTFPR	Curso no XXIX ENEQui	Quântica	2011
DQUI-UFPR	Química das Cores	Química	2013

CAPÍTULO VII – PROJETOS EM ANDAMENTO E COLABORAÇÕES EXTERNAS

Minicursos em Semanas acadêmicas são excelentes oportunidades de recrutamento. Durante os dois minicursos que dei na UTFPR em 2010 e 2011, conheci o Sr. Marcelo A. Petry Pontes, um aluno destacado que se interessava muito por Química Quântica. Passei para ele algumas possibilidades de pesquisa e ele se mostrou um aluno entusiasmado e cheio de recursos. Atendemos a vários Congressos juntos, e a amizade permanece até hoje.

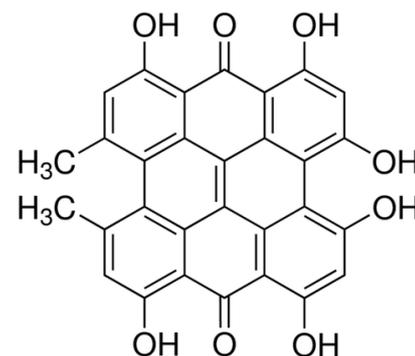
7.1 Espectroscopia e Astrofísica

Devido a meu interesse particular em Espectroscopia, participei dos Workshops de Física Molecular e Espectroscopia (WFMEs) em Joinville (2007), Curitiba (2008), Vitória (2010) e Recife (2012). Tive contato com pesquisadores da área experimental. Recebi várias sugestões do Prof. Carlos Eduardo Fellows (UFF). Renovei o contato com o Prof. Francisco Machado (Laboratório ETER do CTA-ITA) e decidimos estabelecer uma colaboração que vem rendendo frutos até hoje. Enviei para ele meus dois alunos (Marcos Herrerias de Oliveira e Marcelo André Petry Pontes), que aprenderam a mexer no código MOLPRO para fazer cálculos multireferência. O Prof. Francisco nos possibilitou usar as facilidades do *cluster* do ITA.

Já publicamos dois artigos sobre cálculos multi-referência das curvas de potencial do GeB [23] e do AsCl [24]. Já apresentamos vários posters em encontros científicos nos últimos anos.

7.2 Espectroscopia da hipericina

A hipericina é um corante amarelo extraído da erva de São João conhecido por suas extraordinárias propriedades biológicas. Seu espectro eletrônico é conhecido em detalhes desde o trabalho pioneiro do Prof.



Pierre Jardon na década de 90. Naquela época tentei calcular o espectro eletrônico com BIGSPEC, mas sem sucesso pois a banda característica que se localiza em 595 nm \cong 16000 cm⁻¹ teimosamente é calculada em 22000 cm⁻¹. Nesta última década, o corante tem sido estudado pela indústria farmacêutica como possível alternativa como fotosensibilizador para protocolos de PDT. Por outro lado, durante o trabalho de conclusão de curso (TCC) do Sr. Marcelo Pontes na UTFPR, estabelecemos contato com o Prof. Rafael C. Barreto (um ex-aluno do Prof. Sylvio Canuto na USP), que tem interesse em estudar efeitos de solvente utilizando simulações de dinâmica molecular pelo código gromacs. Apresentei a ele o projeto do espectro eletrônico da hipericina, e estabelecemos uma colaboração. Ele tentou calcular o espectro com o método TDDFT usando uma base Gaussiana estendida, mas a transição característica permanece em 22000 cm⁻¹. No momento este trabalho está sendo executado por três alunos de iniciação científica (Lurian Bertaco Barboza, Marcia Naara Demarchi e Lucas Amim). Fizemos alguns cálculos de espectros dentro do modelo da supermolécula usando o código BIGSPEC (versão 2000), e agora estamos completando as primeiras simulações mais longas (da ordem de ns). Os cálculos são executados no Laboratório de computação de alto desempenho do DAFIS-UTFPR.

CAPITULO VIII – PERSPECTIVAS FUTURAS

Estou agora examinando diversas possibilidades de continuação da pesquisa:

1) Reexaminar a parametrização do carbono

Um dos problemas da parametrização INDO/S usando a fórmula exponencial [7] é que a distância C-C em benzeno é muito grande, e em consequência todos os acenos são muito grandes. Isso prejudica o cálculo dos espectros eletrônicos.

2) Retomar a parametrização dos metais de transição

Alguns experimentos mostraram que a parte exponencial da fórmula exponencial (examinada em meu trabalho de Doutorado) não traz grandes vantagens no tratamento de metais de transição. Assim, estamos agora nos preparando para examinar a parametrização dos elementos Sc-Zn e Y-Cd. O protocolo será o mesmo que empregamos anteriormente: para cada elemento M, determinaremos (i) os parâmetros $\beta(s)$ e $\beta(d\sigma)$ usando os hidretos MH e MH₂ e MH₃, (ii) os parâmetros $\beta(p\pi)$ e $\beta(d\pi)$ usando os carbetos MC, nitretos MN e óxidos MO e (iii) os parâmetros $\beta(d\delta)$ usando os dímeros MM e os potenciais de ionização.

3) Reescrever o código BIGSPEC incluindo novas capacidades

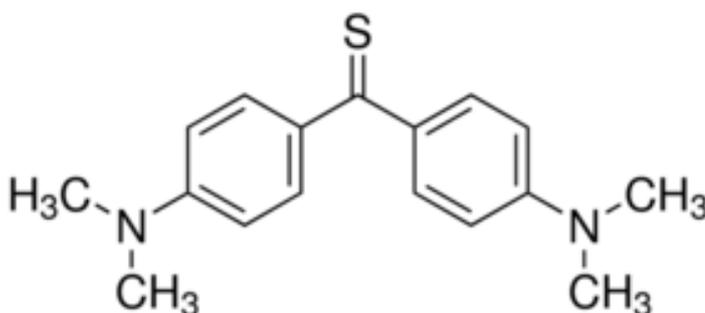
Como vimos anteriormente, Toomas Tamm e Katrin Albert tiraram muitos *bugs* do código BIGSPEC em 1995. Mas a lógica ruim ainda está lá dentro. Um dos projetos que tenho agora é reescrever o código em linguagem Fortran 2000 fazendo a alocação dinâmica usando declarações MODULE, que evitam esta confusão. Pretendo aproveitar para incluir funcionalidades mais abrangentes, tais como a simulação de espectros vibracionais (que o código antigo não faz, apesar dele ter a Hessiana armazenada lá dentro) e rotacionais através de uma interação eficiente com uma interface gráfica de escolha.

4) Tentar executar cálculos em moléculas contendo lantanídeos

Um dos compostos mais promissores para uso em PDT é a texafirina, um complexo de Lu^{III} heptacoordenado. Nosso principal problema é a falta de parâmetros para Lu, apesar de que a antiga parametrização INDO/S de Cundari e Zerner [16] tem um conjunto restrito de parâmetros para Lu. Teremos que proceder a parametrização como descrito no item (2) deste capítulo, embora para metais pesados seja mais complicado pois as bases a serem usadas são do tipo 5 (caroço de Kr ou Xe) e não do tipo 4 (caroço de Ar).

5) Examinar os efeitos de solvente na tiocetona de Michler

A tiocetona de Michler é um *spot test* para Fe conhecido por uma química de arco-íris: suas soluções em etanol são amarelas, e soluções em CCl_4 são verdes.



O complexo com Fe é azul intenso, e gotejando-se ácido sulfúrico concentrado a solução assume uma coloração rosa intenso. Tudo isso é o resultado de uma superposição de efeitos de solvente, transferência de carga etc. Pretendo estudar estes efeitos com o código BIGSPEC, e simular a solvatação com simulações de dinâmica molecular como estamos fazendo com a hipericina.

CAPÍTULO IX - AGRADECIMENTOS

Agradeço a Mamãe, que me ensinou a ler e escrever quando eu tinha apenas três anos de idade.

Agradeço a Papai, que me deu o Laboratório Químico Juvenil quando eu tinha apenas 14 anos de idade, e assim me ajudou a escolher minha carreira.

Agradeço ao Prof. Roberto Christiano Petersen, que me ensinou que Física moderna e espectroscopia não são uma caixa preta.

Agradeço a meus orientadores, Ricardo Bicca, Marco Chaer e Michael Zerner. Não apenas me ensinaram aspectos técnicos, mas também a ter prazer com meu trabalho.

Agradeço aos amigos que fiz nesta jornada (e a lista é grande), pelo apoio em momentos difíceis e pela alegria da parceria.

Agradeço a meus alunos, que afinal de contas são quem faz o trabalho pesado.

Acima de tudo, agradeço a Deus, que me deu minha vida, minha família, meus amigos, uma memória de elefante e foi bondoso comigo a ponto de me conceder a capacidade de entender as coisas da Natureza. Ainda estou me esforçando para ensinar que Química é fácil. Mesmo que ninguém acredite.

REFERÊNCIAS

1. DA MOTTA NETO, J. D.; NASCIMENTO, M. A. C. Spectroscopic constants of the CH radical. The $^4\Sigma^-$ State. *Química Nova* v.12, p.384-385, 1989.
2. DA MOTTA NETO, J. D.; NASCIMENTO, M. A. C. A comparative study of the gas phase acidities of aliphatic alcohols and carboxylic acids from Generalized Valence Bond and Generalized Multistructural calculations. *Journal of Physical Chemistry* v. 100, p. 15105-15110, 1996.
3. DA MOTTA NETO, J.D.; ZERNER, M. C.; ALENCASTRO, R. B. On the implications of the structure of 3-azido-3-deoxythymidine and related compounds to antiviral activity. *International Journal of Quantum Chemistry* v. 44, p.743-757, 1992.
4. DA MOTTA NETO, J.D.; ZERNER, M.C.; ALENCASTRO, R.B. A possible mechanism of molecular recognition for the reverse transcriptase of HIV-1. *International Journal of Quantum Chemistry Quantum Biol. Symp.* v. 44, p.743-757, 1992.
5. DA MOTTA NETO, J. D.; ALENCASTRO, R.B.; ZERNER, M. C. Solvent effects on the electronic spectrum of Reichardt's dye. *International Journal of Quantum Chemistry* v. 52, p. 361-377, 1994.
6. DA MOTTA NETO, J.D.; SANT'ANNA, C.M.R.; ALENCASTRO, R. B.; BARREIRO, E. Molecular modeling on platelet activating factor (PAF) and new proposed PAF antagonists. *International Journal of Quantum Chemistry* v.60, p.1069-1080, 1996.
7. DA MOTTA NETO, J. D.; BARREIRO, G.; ALENCASTRO, R. B. A semiempirical study on leupeptin: An inhibitor of cysteine proteases. *International Journal of Quantum Chemistry* v. 65, p.1125-1134, 1997.
8. DA MOTTA NETO, J. D.; RODRIGUES, C. R.; BARREIRO, E.; ALBUQUERQUE, M. G.; ALENCASTRO, R. B. On the modeling of some active antiinflammatory and antitrombotic drugs by AM1. *Molecular Engineering*. v. 7, págs. 473-490, 1997.
9. DA MOTTA NETO, J. D.; ALENCASTRO, R. B. Theoretical studies on local anesthetics: Procaine, lidocaine, tetracaine, bupivacaine, and dibucaine – neutral and monoprotonated. *International Journal of Quantum Chemistry* v. 61, págs. 959-980, 1997.
10. DA MOTTA NETO, J. D.; GUIMARÃES, C. R. W.; ALENCASTRO, R. B. Phytochrome structure: a new methodological approach. *International Journal of Quantum Chemistry* v. 70, págs.1145-1157, 1998.
11. BICCA DE ALENCASTRO, R.; DA MOTTA NETO, JOAQUIM D. Semiempirical INDO/S study on the solvatochromism of merocyanine dyes. *International Journal of Quantum Chemistry* v. 85, págs. 529-538, 2001. [*doi:10.1002/qua.10013*]

12. DA MOTTA NETO J.D., A New Parametric Scheme for the Resonance Integrals within the INDO/1 Approximation, Tese de Doutorado, University of Florida, Gainesville, Maio 1997
13. DA MOTTA NETO, J.D.; ZERNER, M.C. New parametrization scheme for the resonance integrals ($H_{\mu\nu}$) within the INDO/1 approximation. Main group elements. *International Journal of Quantum Chemistry* v. 81, págs.187-201, 2001.
14. MARTIN, GRAHAM B.; VARGAS, MARIA DOMINGUES; DA CUNHA, CARLOS JORGE; DA MOTTA NETO, JOAQUIM D. Solvent effects on the electronic absorption spectrum and evaluation of nonlinear optical (NLO) properties of $[\text{Co}_2\{\mu\text{-}2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\}(\text{CO})_6]$. *International Journal of Quantum Chemistry* v. 80, págs.1055-1061, 2000.
[doi:10.1002/1097461x(2000)80:4/5<1055::aidqua54>3.0.co;26]
15. DA MOTTA NETO, J. D.; BORDINI, J.; HUGHES, D. L.; FRANCO, D. W.; SILVA, R. S.; CUNHA, C.J. Nitric Oxide Photorelease from Ruthenium Salen Complexes in Aqueous and Organic Solutions. *Inorganic Chemistry*. v. 41, págs. 5410-5416, 2002.
16. NIEDWIESKI, A. C.; SOARES, JAISA FERNANDES; JEFFERY LEIGH, GEORGE; NUNES, F.S.; DA MOTTA NETO, J.D. Semiempirical INDO/S calculations on the absorption spectrum of mono and trinuclear vanadium(II) complexes. *International Journal of Quantum Chemistry* v. 88, págs. 245-251, 2002.
[doi:10.1002/qua.10131]
17. DA MOTTA NETO, J. D.; NIEDWIESKI, A. C.; WYPYCH, F.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S. Vanadium(II)diamine complexes: synthesis, UV-visible, infrared, thermogravimetry, magnetochemistry and INDO/S characterisation. *Journal of the Brazilian Chemical Society* v.14, págs. 750-758, 2003.
18. DA MOTTA NETO, J. D.; RODRIGUES, P. C.; SOUZA, G. P.; AKCELRUD, Leni Thermal treatment and dynamic mechanical thermal properties of polyaniline. *Polymer (Guildford)* v. 43, págs. 5493-5499, 2002.
19. DA MOTTA NETO, J. D.; MACHADO, A.M; COSSIELLO, R.; ATVARS, T.D.Z.; DING, L; KARASZ, Fe; AKCELRUD, L. Photophysical study of a conjugated-nonconjugated PPV-type electroluminescent copolymer. *Polymer* v.46, págs. 2452-2460, 2005.
20. DA MOTTA NETO, J. D.; FRIEDERMANN, Geraldo R.; NAKAGAKI, S. Semiempirical Calculations on the Redox Potentials and Electronic Absorption Spectrum of Tetraazaannulenes. *Journal of Molecular Structure Theochem* v. 539, p.127-133, 2001.
21. DIAS, L.C. DA MOTTA NETO J.D.; RETTORI, D. DURAN N. Semiempirical INDO/S study on the absorption spectrum of violacein. *Journal of Molecular Structure Theochem* v. 580, p. 85–90, 2002.

22. DE OLIVEIRA, M. H.; MARTINS FILHO, HARLEY P.; DA MOTTA NETO, J. D. Ab initio multireference singles and doubles configuration interaction study of the low energy states of iron mononitride. *International Journal of Quantum Chemistry* v. 111, págs. 1453-1457, 2011. [doi:10.1002/qua.22685]
23. FERRÃO, LUIZ F.A.; ROBERTO NETO, ORLANDO; MACHADO, F.B.C.; DA MOTTA NETO, J.D. An MRCI characterization of the low lying electronic states of the GeB molecule. *Chemical Physics Letters* v. 601, págs. 26-32, 2014. [doi:10.1016/j.cplett.2014.03.078]
24. PONTES, MARCELO A.P.; OLIVEIRA, M. H.; FERRÃO, LUIZ F.A.; ROBERTO NETO, O.; DA MOTTA NETO, JOAQUIM D.; MACHADO, F. B. C. AsCl radical: The low lying electronic states and the $(1)^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ electronic transition. *Chemical Physics Letters* v. 634, págs. 66-70, 2015.