

ESTUDO CONFORMACIONAL DA MEROCIANINA

Ana Beatriz Souza de Oliveira¹ (IC), Juliana Fedoce Lopes (PQ)¹¹Universidade Federal de Itajubá**Palavras-chave:** Análise conformacional. Espiropirano. Fotocromismo. Merocianina.**Introdução**

Moléculas fotocrômicas possuem a capacidade de alterar seus atributos físico-químicos e ópticos, como suas cores, devido a mudanças estruturais resultantes da isomerização. O estudo dessas moléculas tem se tomado cada vez mais frequente, pois elas apresentam aplicações em diversas áreas, como química, física, ciência dos materiais, biologia e até nanotecnologia, possibilitando o desenvolvimento de produtos inovadores. Isso ocorre porque é possível gerar novos materiais à medida que os atributos físico-químicos, polaridade e geometria são modificados. Além disso, algumas dessas moléculas conseguem se agregar a polímeros, biomoléculas e até nanopartículas inorgânicas¹. Entre elas estão os espiropiranos (SP – forma fechada), que isomerizam em merocianinas (MC – forma aberta)², como ilustrado na Figura 1.

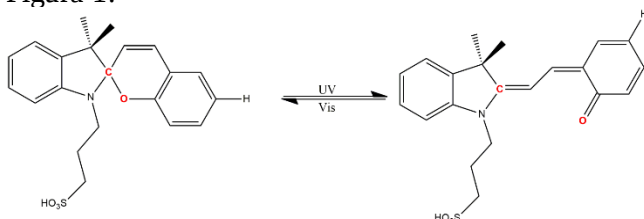


Figura 1 – Isomerização da SP para MC.

A merocianina resulta do processo de abertura do anel benzopirano do espiropirano (SP), e sua coloração ocorre devido à deslocalização de elétrons π conjugados³, que se forma após a quebra desse anel. A rotação é permitida em algumas dessas ligações, gerando diferentes conformações. O estudo dessas conformações é essencial para identificar as estruturas mais estáveis e, a partir delas, entender como diferentes perturbações, como variações de temperatura e solventes, as afetam.

Metodologia

As coordenadas da merocianina foram extraídas de um documento de trabalho do grupo, e as modificações nas moléculas foram realizadas utilizando o programa GaussView 6.0. Dois derivados da merocianina foram criados, contendo diferentes substituintes (NO_2 e H). A partir dessas duas moléculas, foi possível construir 7 conformações distintas, resultando em um total de 14 estruturas. Os cálculos de otimização e frequência foram realizados por meio da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), utilizando o funcional M06-2X e a base 6-

31G(d,p). A partir das estruturas otimizadas, foram obtidos dados termodinâmicos que foram analisados em uma tabela. Este resumo aborda seis dessas conformações. Os nomes das conformações foram atribuídos de acordo com a posição espacial dos ligantes; por exemplo, MC-CCC-H corresponde à merocianina *cis-cis-cis*, com o hidrogênio como substituinte.

Resultados e discussão

Para a definição das conformações o seguinte diedro foi analisado:

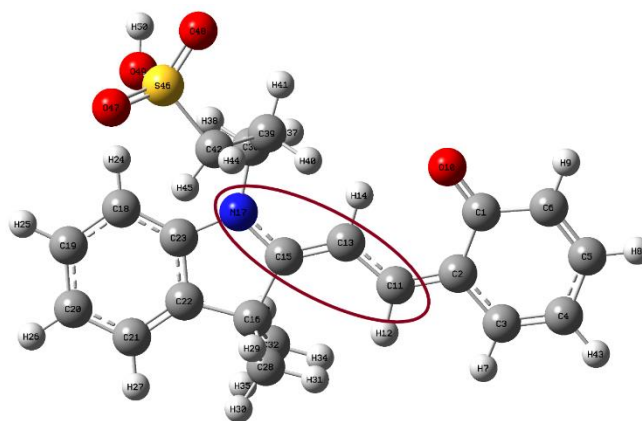


Figura 2 - Conformação MC-Hidro com diedro realçado.

Pode-se observar que o diedro utilizado para a determinação das conformações foi destacado na Figura 2 (N17, C5, C13 e C11). A Figura 3 ilustra a conformação otimizada de MC-CCC-H, com o hidrogênio como substituinte

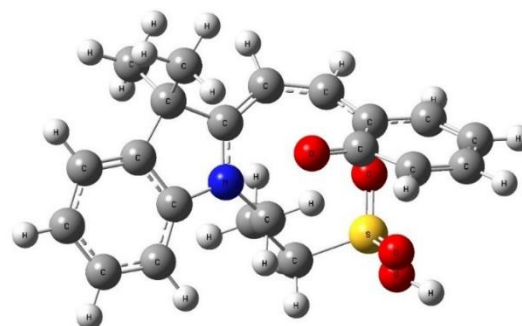


Figura 3- Conformação MC-CCC-H após a otimização.

A Figura 4 mostra a conformação de MC-CCC-H após os

cálculos de otimização e frequência. Foi possível verificar que a estrutura inicial (input) apresentava a conformação *cis-cis-cis*, e essa conformação foi mantida após os cálculos. A Figura 4 ilustra a conformação otimizada de MC-CTC-H, tendo o hidrogênio como substituinte:

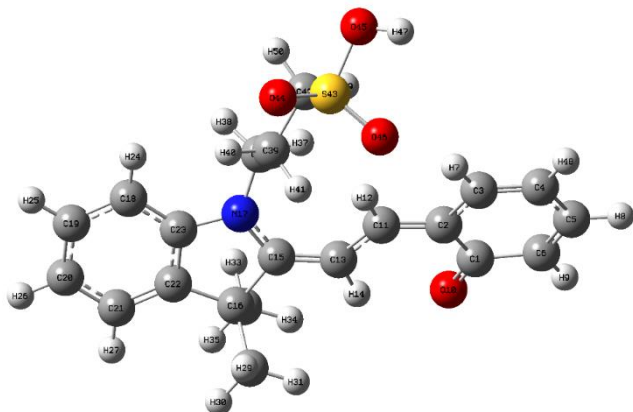


Figura 4- Conformação MC-CTC-H após a otimização.

A imagem mostra a conformação de MC-CTC-H após os cálculos de otimização e frequência. Foi possível verificar que a estrutura inicial apresentava a conformação *cis-trans-cis*, e essa conformação foi mantida após os cálculos. A Figura 5 ilustra a conformação otimizada de MC-CTT-H, com o hidrogênio como substituinte.

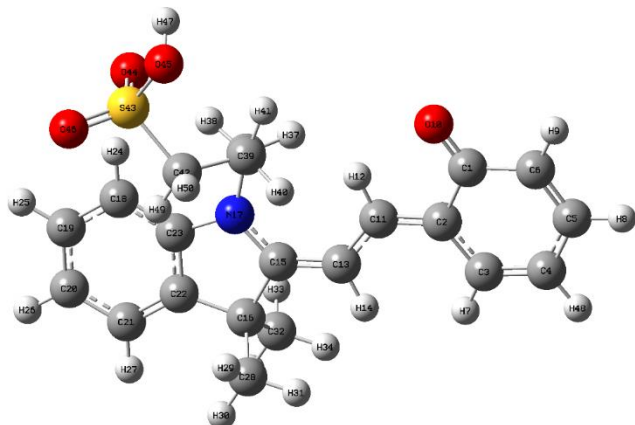


Figura 5- Conformação MC-CTT-H após a otimização.

A imagem mostra a conformação de MC-CTC-H após os cálculos de otimização e frequência. Foi possível verificar que a estrutura inicial apresentava a conformação *cis-trans-trans*, e essa conformação foi mantida após os cálculos. A Figura 6 ilustra a conformação otimizada de MC-TTC-H, com o hidrogênio como substituinte.

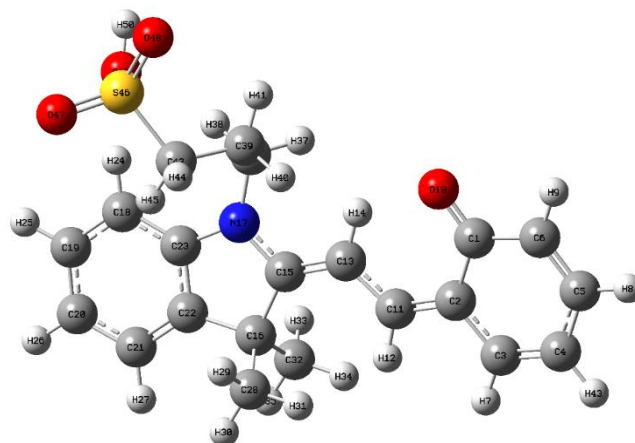


Figura 6- Conformação MC-TTC-H após a otimização.

A imagem mostra a conformação de MC-TTC-H após os cálculos de otimização e frequência. Foi possível verificar que a estrutura inicial apresentava a conformação *trans-trans-cis*, e essa conformação foi mantida após os cálculos. A Figura 7 ilustra a conformação otimizada de MC-TTT-H, com o hidrogênio como substituinte.

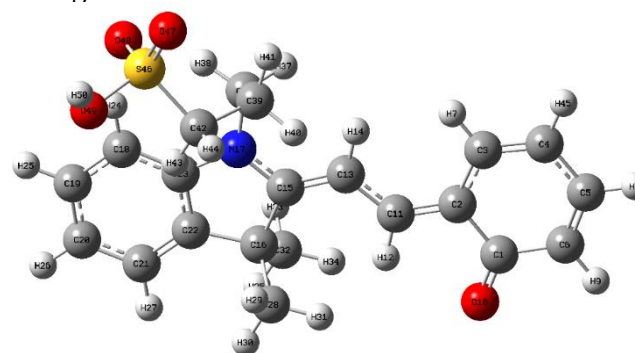


Figura 7- Conformação MC-TTT-H após a otimização.

A imagem mostra a conformação de MC-TTT-H após os cálculos de otimização e frequência. Foi possível verificar que a estrutura inicial (input) apresentava a conformação *trans-trans-trans*, e essa conformação foi mantida após os cálculos. A Figura 8 ilustra a conformação otimizada de MC-TCT-H, com o hidrogênio como substituinte.

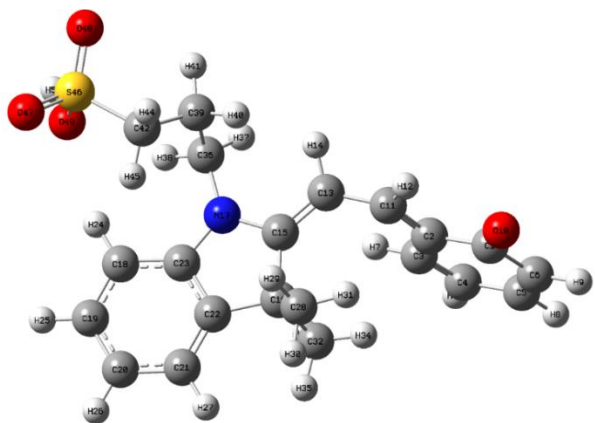


Figura 8- Conformação MC-TCT-H após a otimização.

A imagem mostra a conformação de MC-TCT-H após os cálculos de otimização e frequência. Foi possível verificar que a estrutura inicial apresentava a conformação *trans-cis-trans*, e essa conformação foi mantida após os cálculos. No entanto, no caso da conformação MC-TCC, algo diferente ocorreu. A Figura 9 ilustra uma das conformações obtidas durante o processo de otimização e frequência.

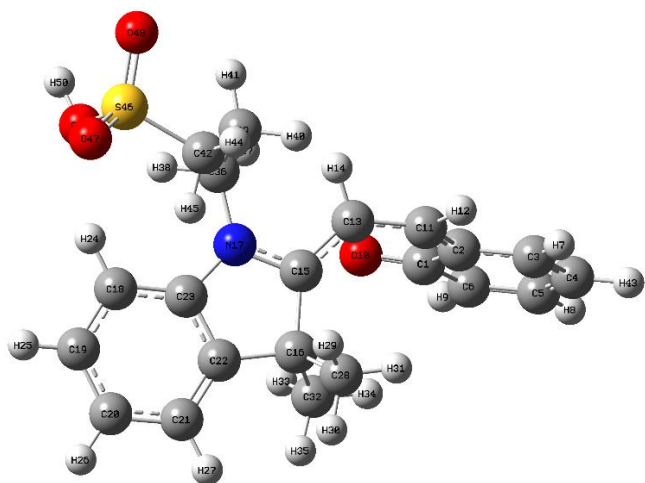


Figura 10- Molécula de MC-TCC-H após a otimização

A conformação continua TCC, ou seja, *trans-cis-cis*, porém ao longo do processamento do cálculo essa conformação muda como é observado na figura 11:

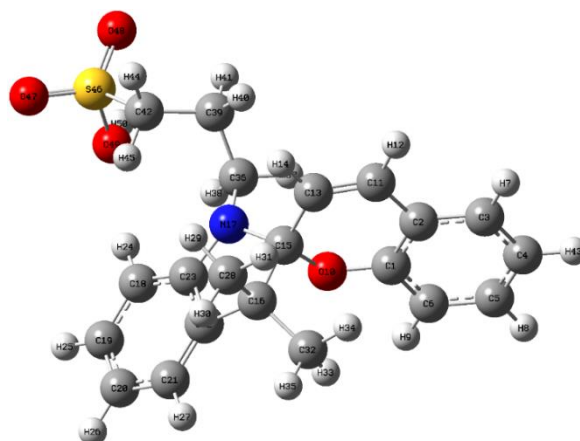


Figura - MC-SP-H após a otimização.

Ao analisar a figura 11 é possível observar que ocorreu uma mudança de merocianina para espiropirano, ou seja, o carbono 15 fez uma ligação com o oxigênio 10.

Ao analisar o ΔG das reações foi possível observar que a molécula mais estável é a MC-TTT-H. As conformações MC-CCC-H, MC-CTC-H, MC-CTT-H, MC-TTC-H e MC-TCT-H são as mais instáveis com 6,26 kcal/mol, 4,54 kcal/mol, 0,727 kcal/mol, 0,274 kcal/mol e 11,75 kcal/mol respectivamente.

Conclusões

Durante a execução do projeto foi possível observar que diferentes conformações possuem dados termodinâmicos distintos. A MC-TTT-H foi o composto encontrado com a menor energia, ou seja, o conformero mais estável dentre os estudados. É importante salientar que o a MC-TCC-H passou por um processo de isomerização onde a molécula passou da merocianina *trans-trans-cis* para a forma fechada de espiropirano.

Agradecimentos

Agradeço a Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) pela bolsa de estudo que me foi concedida para a realização desta pesquisa. Agradeço também à minha companheira de trabalho e amiga Selma Fabiana Bazan por ter sido essencial durante o desenvolvimento deste projeto.

Referências

- [1]MERGEN, Isaura Zanini. **FOTO E TERMOCROMISMO DO SPIROPYRAN EM POLIURETANO**. 2016. 123 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/175866/345245.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 30 ago. 2023.
- [2] MIGUEZ, F. M. Dissertação – UNIFEI, PPGMQ, 2019

[3] NASCIMENTO, R. F. F.; FILHO, C. I S.; RUIZ-CRESPO, A.G. R. et al. Research, Society and Development. 2022,1,11.