

ESTUDOS CONFORMACIONAIS DE DERIVADOS DA MEROCIANINA EM SOLUÇÃO

Ana Beatriz Souza de Oliveira¹ (IC), Juliana Fedoce Lopes (PQ)¹
¹Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Análise conformacional. Espiropirano. Fotocromismo. Merocianina.

Introdução

Moléculas fotocromáticas 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 tornado 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.

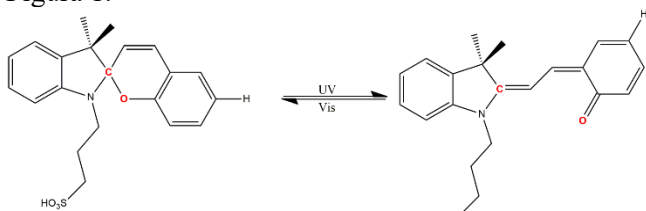


Figura 1 – Isomerização da SP para MC.

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 mudanças conformacionais, pois essa é uma área pouco analisada. O foco das pesquisas geralmente é na isomerização de espiropirano para merocianina. Analisando as conformações é possível entender melhor a porcentagem populacional da merocianina, além do fato de que por meio dos conformêros é possível entender qual estado a molécula se encontra e sua estrutura eletrônica. É essencial salientar que cada conformação possui uma estrutura eletrônica específica^(4,5).

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 8 conformações distintas, resultando em um total de 16 estruturas, ou seja, em ambos os derivados todas as conformações foram estudadas. 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). Através dos dados obtidos foi possível a realização da análise populacional. Para isso foram necessárias algumas contas relacionadas a constante de equilíbrio K envolvida no processo de alternância de conformações. A equação 1 tem como base a seguinte expressão¹⁹:

$$K_X = e^{-\frac{\Delta G_X}{RT}} = \frac{[M_X]}{[M_Y]} \quad 1$$

O valor de ΔG_X representa a diferença entre as energias livres de Gibbs das conformações, caracterizando-se como um ΔG relativo, em que $[M_X]$ e $[M_Y]$ correspondem às concentrações dos respectivos conformêros. A somatória dos valores de concentrações é igual a 1, logo para se achar a porcentagem de cada conformação utilizou-se a equação 2⁴:

$$[M_X] = \frac{1}{[1+K_X]} \quad 2$$

Foram considerados 8 valores de K_X neste trabalho, correspondentes às 8 conformações possíveis das merocianinas. Como um dos conformêros $[M_X]$ apresentou-se como o mais estável, a porcentagem das demais conformações foi calculada por meio da expressão apresentada na equação 3⁴:

$$M_Y = [M_X] \times [K_X] \quad 3$$

Na equação em questão, a concentração da conformação mais estável foi multiplicada pela constante K associada à conformação cuja porcentagem populacional se pretende calcular.

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. Para a definição das conformações o seguinte diedro foi analisado:

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

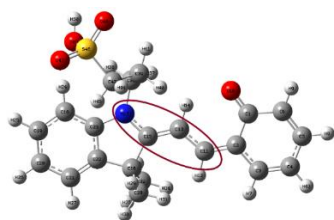


Figura 2 - Conformação MC-Hidro com diedro realçado.

Pode-se observar que o diedro utilizado para a determinação das conformações foi destacado na Figura 2 (N17, C5, C13 e C11).

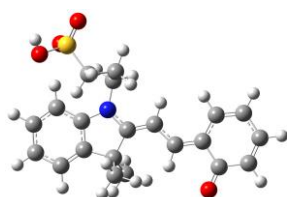
Resultados e discussão

Os resultados de Δ_{relativo} da MC- H foram apresentados na tabela 1:

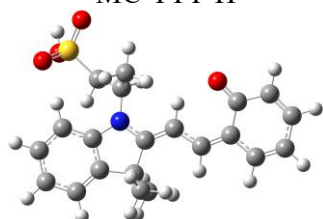
Tabela 1– ΔG das conformações das MC-H

Conformações	ΔG (kcalmol ⁻¹)
TTT	0
TTC	0,274
CTT	0,727
CCT	0,887
CTC	4,543
CCC	6,256
TCT	11,751
TCC	15,259

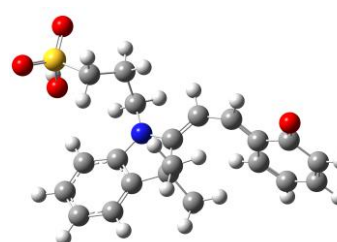
Observa-se que a conformação com o menor ΔG é a TTT sendo ela o 0 da reação. A TCC é a conformação com um maior $\Delta G_{\text{relativo}}$, sendo a mais instável de todas. A Figura 3 é a imagem em 3D das conformações mais estáveis:



MC-TTT-H



MC-TTC-H



MC-TCT-H

Figura 3- Conformações mais estáveis da MC-H. As conformações apresentadas na Figura 3 possuem respectivamente os valores de ΔG de 0; 0,274 e 0,727, logo elas têm uma maior estabilidade em comparação as outras.

Por meio dos valores retratados na Tabela 1 uma análise populacional foi feita e seus valores são distribuídos na Tabela 2 e no Gráfico 1:

Tabela 2– Análise populacional de MC-H

Conformações	% populacional
TTT	46,582
TTC	29,321
CTT	13,647
CCT	10,427
CCC/CTC/TCC/TCT	<1

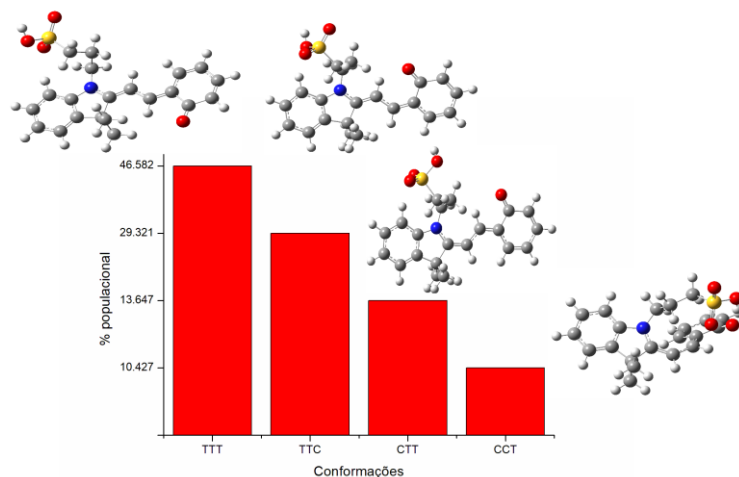


Gráfico 1 – Análise populacional de MC-H

Os valores de análise populacional ressaltam com os dados adquiridos na Tabela 2, pois a MC-TTT é a conformação com maior porcentagem populacional e também com um menor ΔG . Os valores de CCC, CTC, TCC e TCT não foram listados individualmente, pois são porcentagens extremamente pequenas. Os resultados de Δ_{relativo} da MC- NO₂ foram apresentados na Tabela 3:

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

Tabela 3– ΔG das conformações das MC- NO₂

Conformações	ΔG (kcalmol ⁻¹)
CTC	0
TTC	0,531
TTT	1,233
CTT	2,192
CCT	3,747
CCC	5,115
TCT	14,374
TCC	66,405

Nota-se que a conformação com o menor ΔG é a CTC sendo ela equivalente a 0. A TCC continua sendo a conformação com um maior $\Delta G_{\text{relativo}}$, logo possui uma maior instabilidade se comparada ao resto das estruturas. A Figura 4 é a imagem em 3D das conformações mais estáveis:

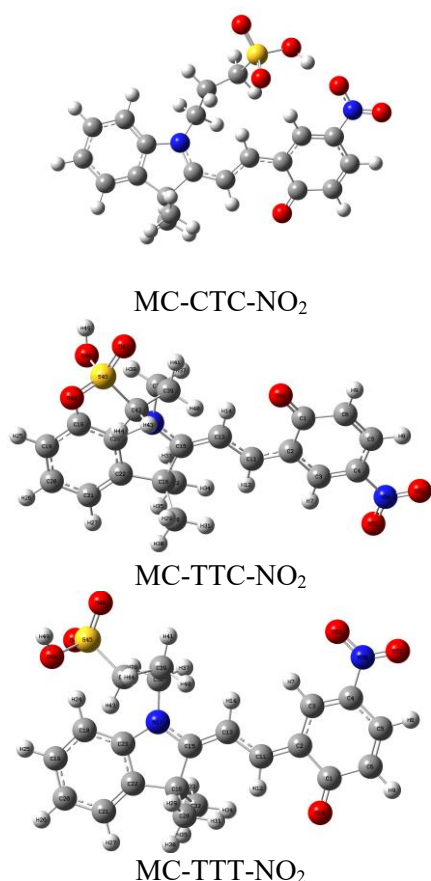


Figura 4- Conformações mais estáveis da MC-NO₂

As conformações apresentadas na Figura 4 possuem respectivamente os valores de ΔG de 0; 0,531 e 1,123, logo elas têm uma maior estabilidade em comparação as outras. Por meio dos valores retratados na Tabela 3 uma análise populacional foi feita e seus valores são

distribuídos na Tabela 4 e no Gráfico 2:

Tabela 4– Análise populacional de MC-NO₂

Conformações	% populacional
CTC	65,681
TTC	25,564
TTT	7,330
CTT	1,333
CCC/CCT/TCC/TCT	<1

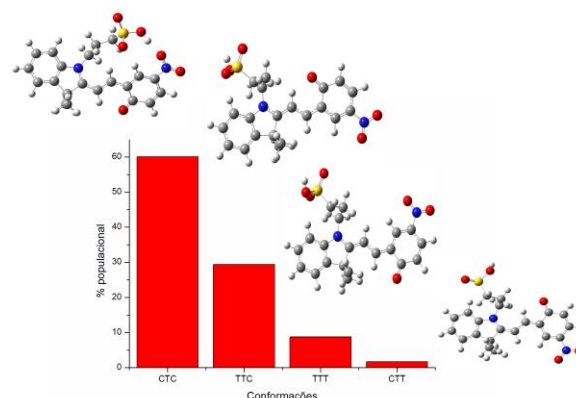


Gráfico 2 – Análise populacional de MC-NO₂

Os valores de análise populacional ressaltam com as informações adquiridas na Tabela 3, pois a MC-CTC é a conformação com maior porcentagem populacional e também com um menor ΔG . Os valores de CCC, CCT, TCC e TCT não foram listados individualmente, pois são porcentagens extremamente pequenas.

É importante salientar que os diferentes substituintes resultaram em ordens distintas de análise populacional e de valores de ΔG mostrando assim que o substituinte afeta diretamente na estabilidade dos confôrmeros.

Esses resultados podem auxiliar pesquisas teóricas e experimentais caso haja necessidade de analisar uma determinada conformação, pois, ao conhecer a porcentagem populacional da conformação da merocianina, torna-se mais fácil avaliar a probabilidade de encontrá-la na amostra.

Conclusões

Conclui-se que a estabilidade relativa das conformações é determinada pelo substituinte analisado, o que, por sua vez, influencia a porcentagem populacional. Enquanto na merocianina com substituinte de hidrogênio a conformação MC-TTT é a mais estável, a MC-CTC é a conformação mais estável na merocianina com substituinte de nitro. É importante salientar que o projeto de pesquisa teria uma duração de 18 meses, porém como minha formação irá ocorrer nesse semestre tive que apresentar os resultados agora.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

Agradecimentos

Agradeço a Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de estudo que me foi concedida para a realização desta pesquisa. A Diretoria de Pesquisa pelo auxílio concedido para participação de eventos e ao CNPq e FAPEMIG pela manutenção do laboratório de pesquisa.

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.
- [4] BECK, I. T. et al. Evaluating the Importance of Conformers for Understanding the Vacuum-Ultraviolet Spectra of Oxiranes: Experiment and Theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 128, n. 50, p. 10906-10920, 2024/12/19 2024. ISSN 1089-5639. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c04391> >.
- [5]D. A. KISLITSYN A, B. N. T. A., C. F. GERVASI A, L. ZHANG B, S. C. B. MANNSFELD C, J. S. PRELL A, A. L. BRISENO B AND G. V. NAZIN Oligothiophene wires: impact of torsional conformation on the electronic structure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2016.