

## ESTUDO CONFORMACIONAL DE UM DERIVADO DA MEROCIANINA

Ana Beatriz Souza de Oliveira<sup>1</sup> (IC), Juliana Fedoce Lopes (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá

**Palavras-chave:** Espiropirano. Análise Conformacional, Moléculas Fotocrômicas

### Introdução

Moléculas fotocrômicas possuem a capacidade de alterar seus atributos físico-químicos e ópticos, como suas cores, devido a mudanças estruturais em decorrência da sua isomerização. O estudo dessas moléculas têm sido cada vez mais realizado, pois elas possuem aplicações nos ramos da química, física, ciências de materiais, biologia e até mesmo nanotecnologia, para a criação de produtos inéditos. Isso ocorre, pois é possível gerar novos produtos conforme os atributos físico-químicos, a polaridade e a geometria são modificadas. Além disso, algumas dessas moléculas conseguem se agregar em polímeros, biomoléculas e até mesmo em nanopartículas inorgânicas.<sup>1</sup> Inclusive nessa categoria estão os espiropiranos (SP – forma fechada) que isomerizam à merocianinas (MC - forma aberta), como representado na Figura 1:<sup>2</sup>

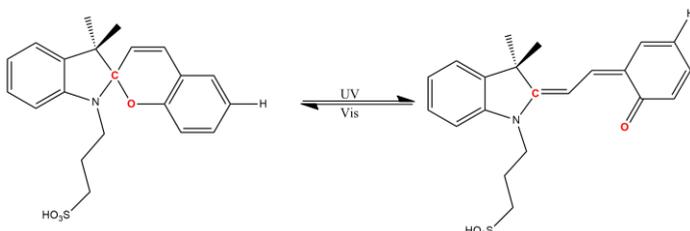


Figura 1 – Isomerização da SP para MC.

A merocianina resulta do processo de abertura do anel benzopirano do SP, e sua coloração ocorre devido à deslocalização de elétrons  $\pi$  conjugados<sup>3</sup>.

O estudo dessas conformações é essencial para definir as estruturas mais estáveis, e por meio delas, ter a possibilidade de compreender como diferentes perturbações, tais como alteração de temperatura e solventes as afetam.

### Metodologia

O derivado da Merocianina foi inicialmente construído utilizando o programa GaussView 6.0. Foi feito o cálculo de otimização e frequência através do método DFT (Teoria do Funcional de Densidade) com funcional M06-2X e função de base 6-31g(d,p). A partir dessa estrutura otimizada, foram definidos ângulos de diedros específicos, e com base neles, realizaram-se cálculos de análise conformacional por meio das *Keywords* SCAN e

ModRedundant por meio do mesmo nível de teoria anterior. Um cálculo de Estado de transição também foi realizado para caracterização de um máximo de energia na superfície de energia potencial. Como resultados obteve-se conformações distintas, as quais posteriormente foram analisadas por meio da elaboração de gráficos e tabelas.

### Resultados e discussão

A Figura 2 representa a molécula de merocianina após ela ter sido criada e o cálculo de otimização e frequência ter sido realizado:

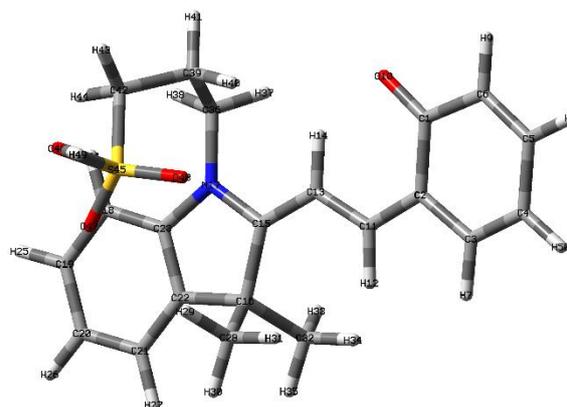


Figura 2 – Estrutura da merocianina após otimização e frequência

Ao analisar a molécula otimizada é possível dizer que se trata de um isômero TTC (*Trans-Trans-Cis*).

Após a análise conformacional da molécula, através da *Keyword* SCAN, o seguinte gráfico foi registrado:

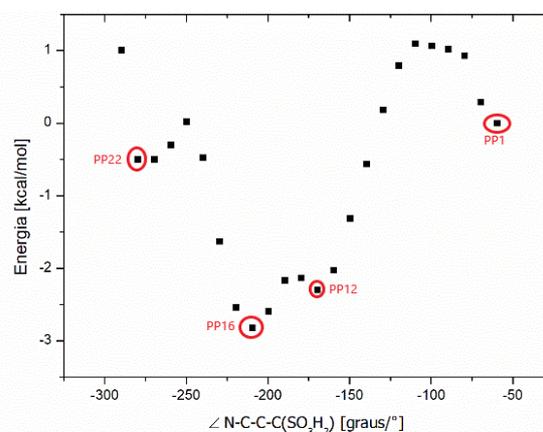


Figura 3 – Gráfico da análise conformacional 1

Analisando o gráfico é possível observar a existência de quatro mínimos locais. Esses mínimos locais possuem uma menor energia se comparados com outros pontos no gráfico, logo as conformações presentes nestes pontos são mais estáveis.

A Figura 4 representa a conformação do ponto PP1 após uma análise conformacional por meio do ângulo descrito pelos átomos em destaque no modelo “pau bola”:

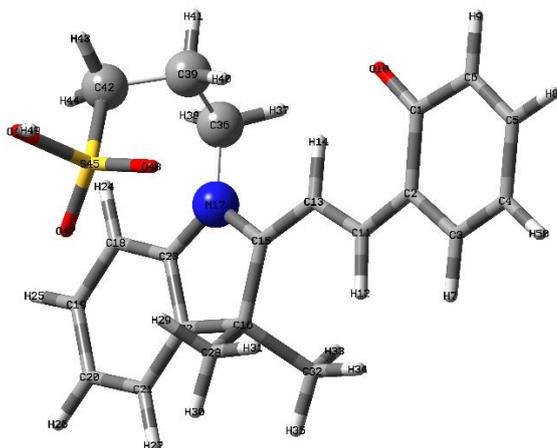


Figura 4 – Estrutura no ponto PP1

A molécula representada na Figura 4 representa um dos mínimos locais presentes no gráfico da Figura 3, ou seja, representa uma das estruturas de menor energia e maior estabilidade. O valor do ângulo diedro nesta molécula é de  $-59.53234^\circ$ .

A Figura 5 representa a conformação do ponto PP12:

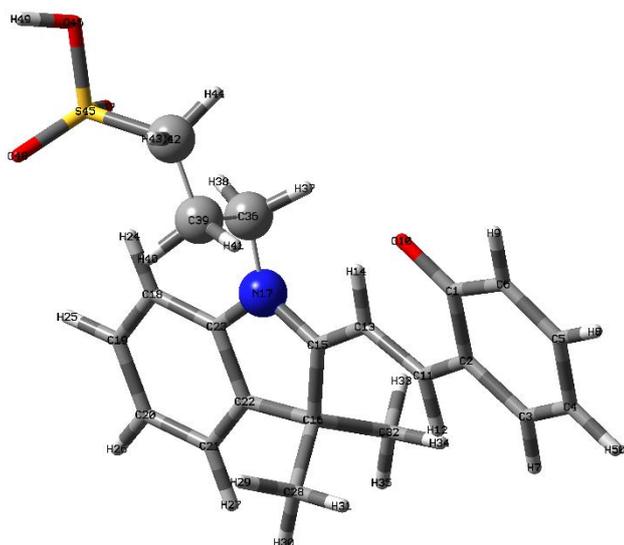


Figura 5 – Estrutura no ponto PP12

A molécula representada na Figura 5 representa um dos mínimos locais presentes no gráfico da Figura 3, ou seja, representa uma das estruturas de menor energia e maior estabilidade. O valor do ângulo diedro nesta molécula é de  $-169.53237^\circ$ .

A Figura 6, por sua vez, representa a conformação mais

estável (PP16):

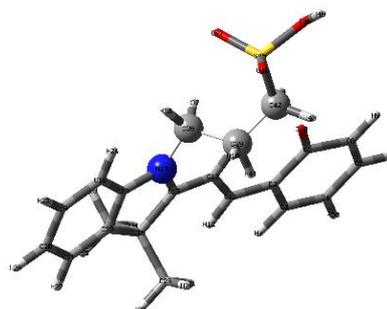


Figura 6 – Estrutura da merocianina no ponto PP16

A molécula representada na Figura 6 representa o mínimo global presente no gráfico da Figura 3, ou seja, representa a estrutura de menor energia e a de maior estabilidade. O valor do ângulo diedro nesta molécula é de  $150.46765^\circ$ . A Figura 7 representa a conformação do ponto PP22:

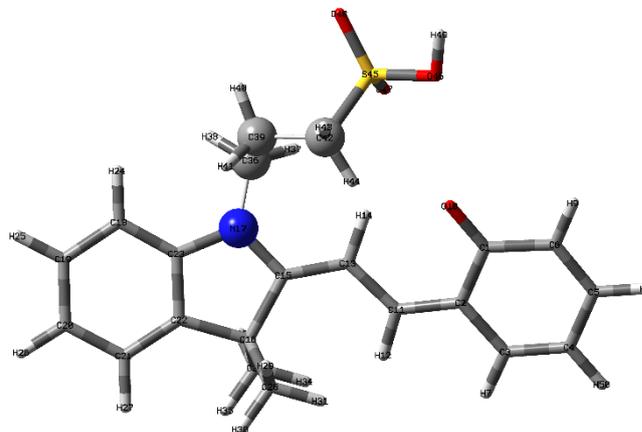


Figura 7 – Estrutura no ponto PP22

A molécula representada na Figura 7 representa um dos mínimos locais presentes no gráfico da Figura 3, ou seja, representa uma das estruturas de menor energia e maior estabilidade. O valor do ângulo diedro nesta molécula é de  $90.46763^\circ$ .

As conformações, representadas, foram encontradas após a molécula de merocianina rotacionar os diedros formados pelos átomos de nitrogênio (em azul) e os carbonos em uma rotação com 23 passos de  $10^\circ$  no sentido anti-horário.

Ao realizar o procedimento em um outro ângulo diedro, utilizando a *Keyword* ModRedundant o seguinte gráfico é encontrado:

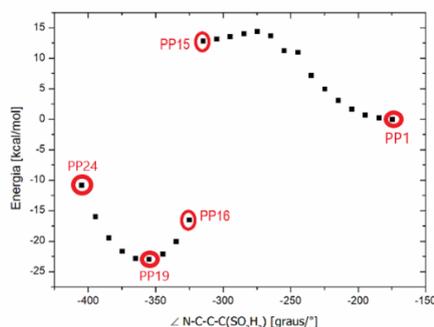


Figura 8 – Gráfico da análise conformacional 2

Analisando o gráfico é possível observar a existência de mínimos locais e uma grande diferença de energia entre os pontos PP15 e PP16. Isso ocorre, pois acontece o processo de isomerização da merocianina para a espiropirano. A molécula representada na Figura 9 é uma conformação precedente à mudança:

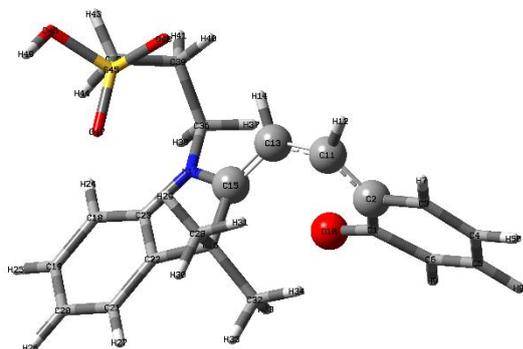


Figura 9 – Estrutura da merocianina no ponto PP15

Nesta molécula é possível observar que se trata de uma merocianina, pois se trata da forma aberta da molécula. O valor do ângulo diedro nesta molécula é de  $45.35271^\circ$ . A Figura 10, por sua vez, representa o momento em que a isomerização já ocorreu, logo a espiropirano encontra-se representada:

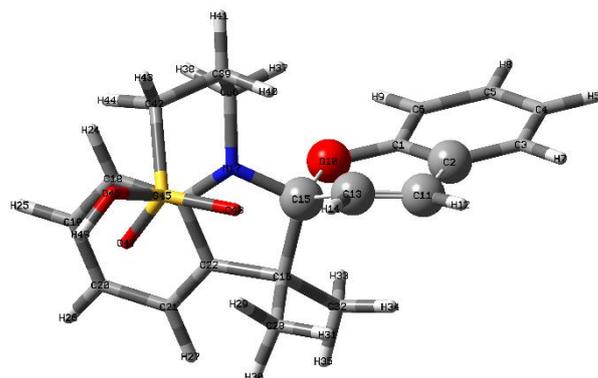


Figura 10 – Estrutura da espiropirano no ponto PP16

É possível observar que se trata da molécula de espiropirano, pois é a forma fechada (oxigênio 10 está fazendo uma ligação com os carbonos 15 e 2). O valor do ângulo diedro é de  $35.35265^\circ$ .

A Figura 11 retrata um dos mínimos locais da molécula:

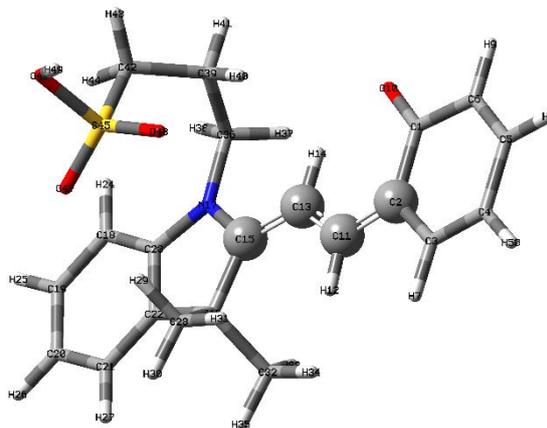


Figura 11 – Estrutura da merocianina no ponto PP1

A molécula representada na Figura 11 representa um dos mínimos locais presentes no gráfico da Figura 8, ou seja, representa uma das estruturas de menor energia e maior estabilidade. O valor do ângulo diedro nesta molécula é de  $-174.64730^\circ$ .

A Figura 12 representa a conformação do ponto PP19:

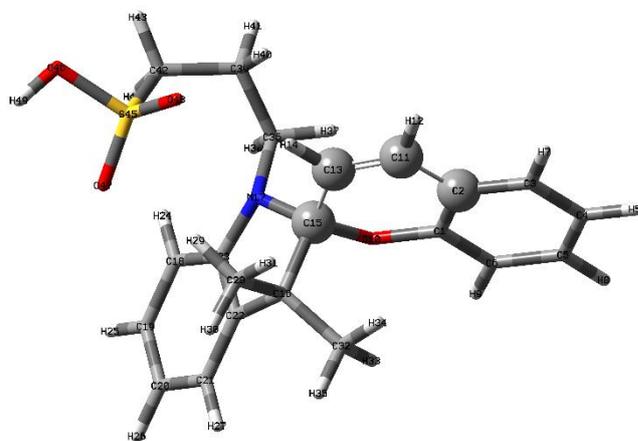


Figura 12 – Estrutura da espiropirano no ponto PP19

A molécula representada na Figura 12 representa um dos

mínimos locais presentes no gráfico da Figura 8, ou seja, representa uma das estruturas de menor energia e maior estabilidade. O valor do ângulo diedro nesta molécula é de  $5.35256^\circ$ .

A Figura 13 representa a conformação no ponto PP24:

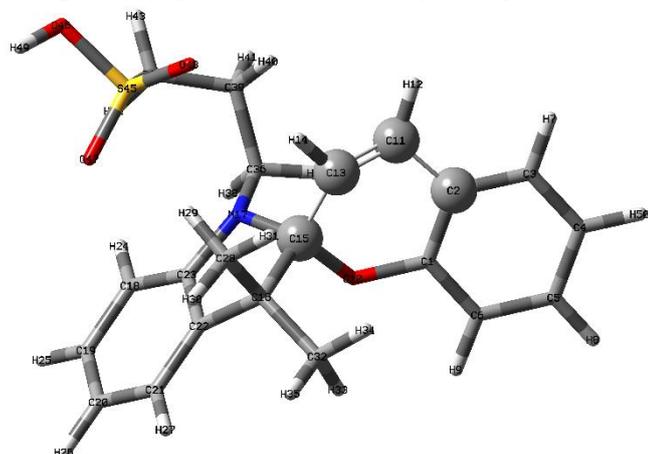


Figura 13 – Estrutura da espiropirano no ponto PP24

A molécula representada na Figura 13 representa um dos mínimos locais presentes no gráfico da Figura 8, ou seja, representa uma das estruturas de menor energia e maior estabilidade. O valor do ângulo diedro nesta molécula é de  $-44.64725^\circ$ .

As conformações foram encontradas após a molécula de merocianina rotacionar os diedros formados pelos átomos de carbonos (2,11,13 e 15) em uma movimentação com 23 passos de  $10^\circ$  no sentido anti-horário.

O comportamento de isomerização de merocianina para espiropirano encontrado foi considerado um possível estado de transição, logo um cálculo de estado de transição foi feito e como resultado obteve-se a Tabela 1:

Modo	Frequência PP15	IV PP15
1	56,04i	0,5796
2	13,39	0,5329
3	31,69	1,1423
4	39,59	0,6644
5	45,41	2,4353
Modo	Frequência PP16	IV PP16
1	96,04i	0,7402
2	22,00	1,9642
3	35,82	0,2644
4	48,24	1,1977
5	57,41	0,1246

Tabela 1 – Dados obtidos após cálculo envolvendo estado de transição

Ao analisar os dados obtidos é possível ver que existem duas frequências (uma no PP15 e a outra no PP16) que possuem valores negativos. Essas frequências poderiam

estar representando um possível estado de transição, porém ao analisar os movimentos nota-se que não se trata dos átomos que envolvem a mudança de mero para espiro.

### Conclusões

Durante a execução do projeto foi possível concluir que de acordo com os ângulos diedros selecionados e suas variações, diferentes conformações puderam ser criadas. Ao analisar os gráficos de variação angular resultantes dos cálculos é possível perceber que as conformações que possuem uma menor energia são as mais estáveis. Um possível estado de transição tinha sido cogitado, porém ao se analisar cálculos de energia de transição foi possível descartar essa possibilidade.

### 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 Débora Assumpção Cunha 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.