

**Estudo do termocromismo em diferentes conformações de merocianina**

**Ana Beatriz S. de Oliveira (G)¹, Juliana Fedoce Lopes (PQ)1.**

¹ LaQC Laboratório de Química Computacional, Instituto de Física e Química, UNIFEI.

d2022000065@unifei.edu.br

**RESUMO**

Espiropiranos são uma classe de moléculas fotocrômicas, ou seja, capazes de alterar seus atributos físico-químicos conforme ocorrem mudanças no meio, como variações de temperatura — fenômeno conhecido como termocromismo. As merocianinas são um exemplo desse tipo de molécula. Por meio da utilização da química computacional, foram realizados cálculos para investigar se o termocromismo influenciaria a ordem de estabilidade relativa de diferentes conformações da merocianina. Os resultados obtidos até o momento indicam que o termocromismo não afetou essa ordem. No entanto, novos cálculos serão realizados para que se obtenham dados de todas as oito conformações e, assim, uma análise populacional mais completa possa ser feita.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

*Palavras-chave: conformação, estabilidade, merocianina, termocromismo*

*\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_*

**Introdução**



Os espiropiranos (SP) são moléculas orgânicas e incolores que apresentam cromismo, ou seja, têm a capacidade de alterar seus atributos físico-químicos, como a coloração, em decorrência de processos de isomerização1. A Figura 1 representa o processo no qual essas estruturas se isomerizam para a forma aberta e colorida, denominada merocianina:



**Figura 1.** Isomerização da merocianina.

Uma das formas de induzir essa transformação é por meio da variação de temperatura. Essa mudança pode provocar alterações no espectro eletrônico de forma indireta, uma vez que influencia a estabilidade relativa entre os confôrmeros2 presentes na amostra e por essa razão, a mudança de coloração.

**Metodologia**

Utilizando o programa *Gaussian 09*, diferentes conformações de um mesmo tipo de merocianina, bem como sua forma espiropirano, foram geradas. Todas as estruturas passaram por cálculos de otimização geométrica para que a conformação mais estável fosse selecionada para os cálculos subsequentes. Com as estruturas otimizadas, foram realizados cálculos de frequência nas temperaturas de 283,15 K, 298,15 K, 323,15 K e 373,15 K. A partir desses resultados, foi possível obter os valores de ∆Grelativo entre as espécies, permitindo determinar a ordem de estabilidade das conformações.**Resultados e Discussão**

Após os cálculos de otimização, as estruturas que foram obtidas para as diferentes conformações são apresentadas na Figura 2.

 

**`1- CCC 2- CTT**

 

**3- TTT 4- SP**

**Figura 2.** Estruturas otimizadas da merocianina e da espiropirano

As estruturas representadas na Figura 2 são as geometrias moleculares de menor energia que foram calculadas por meio do cálculo de otimização. Por meio dessas geometrias os valores de ∆G foram obtidos após a realização de cálculos de frequência, e estão compilados na Tabela 1.



**Tabela 1 - ∆Grelativo /** kcal.mol-1 **das conformações de MC.**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Conformações | | | |
| Temperatura | TTT | CTT | CCC |
| 283,15 K | 0 | 3,097 | 6,517 |
| 298,15 K | 0 | 3,159 | 6,525 |
| 323,15 K | 0 | 3,261 | 6,539 |
| 373,15 K | 0 | 3,461 | 6,565 |

Ao analisar os dados da Tabela 1, observa-se que a conformação MC-TTT se mantém como a mais estável nos intervalos de temperatura estudados. Dessa forma, entre as quatro conformações analisadas, a temperatura não influenciou a estabilidade relativa.

A partir dos dados obtidos na Tabela 1, foi possível realizar a análise populacional. Esses resultados são explorados na Tabela 2:

**Tabela 2 – Análise populacional dos confórmeros analisados**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Conformação | População  (283,15K) | População  (298,15K) | População  (323,15K) | População  (373,15K) |
| TTT | 99,59 | 99,52 | 99,38 | 99,06 |
| CTT | 0,001 | 0,002 | 0,004 | 0,014 |
| CCC | 0,405 | 0,480 | 0,619 | 0,930 |

É importante salientar que, embora o fenômeno do termocromismo não tenha sido observado nas temperaturas estudadas, ou seja, as ordens de estabilidade relativa permaneceram as mesmas, os valores percentuais de população apresentaram algumas variações. Cálculos adicionais estão sendo realizados com o objetivo de obter as oito conformações, possibilitando a realização de uma análise populacional completa. Além disso, temperaturas mais elevadas também serão consideradas nos próximos cálculos. Os resultados obtidos para a forma fechada foram calculados e estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Valores de Energia livre de Gibbs absoluta e ∆Grelativo em kcal.mol-1 para o espiropirano em diferentes temperaturas**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| SP | | |
| Temperatura | G | **∆**G |
| 283,15 K | -1206,833 | 0,0243 |
| 298,15 K | -1206,838 | 0,0205 |
| 323,15 K | -1206,844 | 0,0140 |
| 373,15 K | -1206,858 | 0 |

Os valores obtidos nesta etapa do trabalho não serão comparados com os demais resultados, uma vez que não é possível relacioná-los às conformações, já que a forma fechada não apresenta isomeria conformacional. No entanto, foi possível realizar o cálculo do ∆Grelativo em diferentes temperaturas. Os resultados indicam que a espiropirano analisada apresenta maior estabilidade à 373,15 K e menor estabilidade a 283,15 K.

**Conclusões**

Até o presente momento, é possível concluir que, nas temperaturas estudadas, o termocromismo não altera a ordem de estabilidade das conformações da merocianina. Cálculos adicionais estão sendo realizados para obter os resultados das quatro conformações restantes, o que permitirá uma conclusão mais precisa. Com esses dados, será possível construir um gráfico com a análise populacional dos conformeros. Em relação à forma fechada espiropirano, futuras comparações serão feitas com estruturas que possuam diferentes substituintes.

**Agradecimentos**

   

**Referências**

1. NASCIMENTO, R. et al. Preparação e Caracterização de Merocianinas Derivadas de Espiropirano Ativadas por Foto/Ionocromismo. **Research, Society and Development,** v. 11, p. e53511528661, 04/13 2022.
2. FREITAS, A. et al. Termocromismo em soluções de alcóxidos de Vanádio(IV): uma abordagem pela modelagem molecular. **Quimica Nova - QUIMNOVA,** v. 33, 01/01 2010.
3. ONYEOCHA, V.; IKEJIOFOR, O. A Review of the Essence of Stability Constants in the Thermodynamic Assessments of Chemical Compounds. **Journal of Material Sciences & Manufacturing Research**, p. 1-8, 06/30 2023.