

Estudo teórico da fotoisomerização de estilbeno no estado tripleto

Elanio Aguiar de Medeiros (PG)*, Priscila Fialho Pesarini (PG), Rodrigo da Silva Souza (PG), Rodrigo José Corrêa (PQ), David Ernest Nicodem (PQ).

Laboratório de Fotoquímica - Dept. Química Orgânica - Instituto de Química - UFRJ
Av. Brigadeiro Trompowsky s/n.º - Prédio do Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 602 - Cidade Universitária.
Rio de Janeiro, RJ, Brasil - CEP 21941-590 Telefone /Fax: (55) (21) 2562-7120 e-mail: elaino@ufrj.br

Palavras Chave: Estilbeno, cálculos DFT

Introdução

Recentemente o interesse em métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês "Density Functional Theory") tem crescido muito, devido à necessidade de métodos que possam tratar o problema de cálculos de estados excitados de uma maneira simples e efetiva. Esse método se mostrou eficaz na investigação de estados excitados de algumas moléculas^{1,2}.

Este trabalho estudou a isomerização cis-trans do estilbeno no estado tripleto utilizando-se a metodologia DFT.

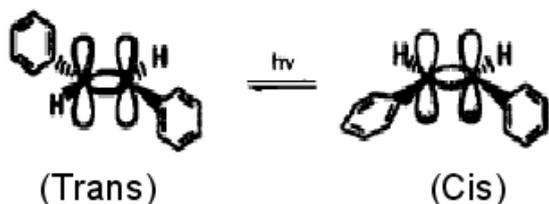


Figura 1. Fotoisomerização do estilbeno em torno da ligação dupla carbono-carbono das fenilas.

Resultados e Discussão

As energias da barreira rotacional em torno da ligação dupla do estilbeno no estado fundamental singleto (S_0) e no primeiro estado excitado tripleto (T_0) foram calculadas em nível UB3LYP/6-311++g**//UB3LYP/6-31g*. A variação do diedro em torno da ligação dupla etilênica c=c foi realizada de 10 em 10 graus a partir do isômero cis. A geometria total da molécula foi otimizada em todos os passos, mantendo-se o ângulo do diedro fixo.

A figura 2 mostra os valores de energia em Kcal/mol de ambos estados ao longo das diversas conformações.

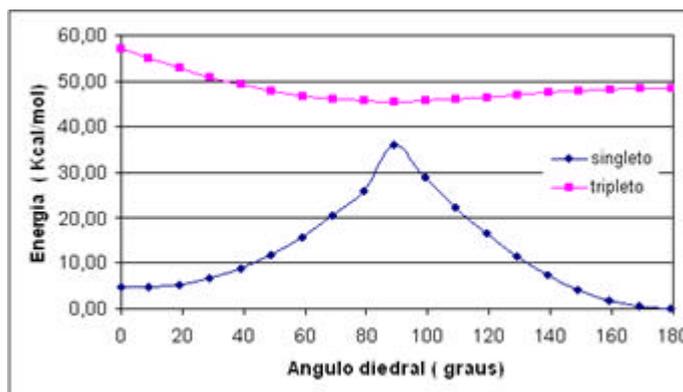


Figura 2. Energia dos estados excitados (T_1) e fundamental (S_0), nos diversos valores diedral em torno da ligação dupla das fenilas.

O valor calculado de energia do estado tripleto para cis estilbeno foi de 52,1 Kcal/mol e para o trans estilbeno foi de 48,4 Kcal/mol, de acordo com os valores teóricos: 50,3 Kcal/mol e 49,3 Kcal/mol respectivamente. Além disso, podemos observar que as curvas dos estados fundamental e excitado tripleto não se cruzam, apresentando uma diferença de 9,6 kcal/mol, quando o diedro está em 90° . Este valor de energia inibe o cruzamento térmico entre as superfícies de energia singleto e tripleto. Vale mencionar que a superfície do estado tripleto se apresenta "achatada", possuindo um mínimo discreto cujas diferenças de energia entre os conformêros $0^\circ - 90^\circ$, e $90^\circ - 180^\circ$ são respectivamente 11,39 e 2,89 Kcal/mol.

Conclusões

O Cálculo teórico mostrou que as curvas tripleto e singleto não se cruzam, porém o tripleto apresenta um mínimo próximo ao singleto. Além de calcular valores para o estado tripleto cis e trans, próximos do valor teórico.

Agradecimentos

Capex

¹R.Improta and F.Santoro / *J. Phys. Chem. A.*-(2005) ASAP **199**

² M.L. Freile, S. Risso, A. Curaqueo, M.A. Zamora, R.D. Enriz. *J.Molecularstructure: THEOCHEM* 731 (2205) 107-114.