

Estudo teórico do potencial torsional de estirenos: estireno e *para*-hidroxi-estireno.

Paula L. Santos¹ (IC)*, Fabio L. P. Costa¹ (PG), Mauro B. de Amorim¹ (PQ)

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro CCS – NPPN

*paula.ledo@hotmail.com

Palavras Chave: análise conformacional, estirenos, CCSD, aug-cc-pVDZ

Introdução

Núcleos aromáticos conjugados com sistemas olefínicos são muito comuns em produtos naturais (estilbenos, flavonóides etc). Por isso suas propriedades físico-químicas são alvo de muitos artigos teóricos e experimentais. Neste trabalho estudaram-se as moléculas de estireno e de *para*-hidroxi-estireno, pois representam sistemas simples que apresentam um núcleo aromático conjugado com sistema um sistema olefínico. Assim, por meio de cálculos *ab initio* de alto nível investigou-se a influência do substituinte hidroxila em posição *para* no perfil torsional em torno da ligação C-C que conecta a olefina ao sistema aromático (sendo ϕ o ângulo de diedro correspondente), bem como nas barreiras de energia representadas pelas estruturas plana (ΔE_1 , $\phi = 0^\circ$) e perpendicular (ΔE_2 , $\phi = 90^\circ$).

Resultados e Discussão

Para obter o perfil torsional ambas as moléculas foram otimizadas com restrição do grau de liberdade ϕ . Para a determinação dos mínimos locais foram realizados cálculos sem nenhuma restrição de geometria. Todos os cálculos foram realizados em nível MP2, CCD e CCSD com o conjunto de bases de Dunning, cc-pVnZ ($n = D, T$). As tabelas 1 e 2 mostram que tanto a molécula de estireno como a de *para*-hidroxi-estireno tendem à planaridade conforme a qualidade da base e da função de onda aumentam; outrossim os valores de ΔE_1 diminuem. Também observamos que a os valores de ΔE_2 , diminuem conforme a qualidade da base e da função de onda aumenta, como é mostrado da tabela 3.

Tabela 1. Ângulos de diedro (em graus) para o mínimo.

	ϕ	
	estireno	p-OH- estireno
MP2/cc-pVDZ	18,50	13,58
MP2/cc-pVTZ	14,99	9,8
CCD/cc-pVDZ	17,09	11,39
CCSD/cc-pVDZ	15,27	7,5

Tabela 2. ΔE_1 em (kcal.mol⁻¹) de acordo com o método.

	ΔE_1	
	estireno	p-OH-estireno
MP2/cc-pVDZ	0,050	0,003
MP2/cc-pVTZ	0,029	0,005
CCD/cc-pVDZ	0,033	0,007
CCSD/cc-pVDZ	0,023	0,001

Tabela 3. ΔE_2 em (kcal.mol⁻¹) de acordo com o método.

	ΔE_2	
	estireno	p-OH-estireno
MP2/cc-pVDZ	3,106	3,319
MP2/cc-pVTZ	3,468	3,692
CCD/cc-pVDZ	2,724	2,877

Conclusões

Com base em nossos resultados podemos concluir que:

- As estruturas de mínimo tanto para a molécula de estireno como para a molécula de *para*-hidroxi-estireno têm ϕ ligeiramente diferente de 0° e as suas barreira ΔE_1 são muito pequenas, de aproximadamente 0,030 e 0,001 kcal.mol⁻¹, respectivamente.
- As barreiras ΔE_1 e ΔE_2 são influenciadas pelo tamanho da base bem como pela qualidade do método.
- A tendência à planaridade do sistema conjugado aumenta com a presença do grupo hidroxila.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves pelos recursos computacionais

¹ S.-Garcia, J. C; P.-Gimenez, A. J., *Phys B: At. Mol. Opt. Phys.* 35, 1509, 2002.