Estudo teórico baseado na DFT de dois derivados do Orange II

Bruno Caleffi[1]*(IC), Vânia C. Fernandes[2](PQ), Klaus Capelle[3](PQ), Paula Homem-de-Mello[1](PQ)

*[1] Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brasil; [2] IQSC, Universidade de São Paulo, S. Carlos, SP, Brasil; [3]IFSC, Universidade de São Paulo, S. Carlos, SP, Brasil * bruno.caleffi@ufabc.edu.br*

Palavras Chave: *Azocorantes, isomerização, tautomerismo, DFT*

Introdução

Em 1937, foi obtido o estereoisômero Z do azobenzeno, até então desconhecido, a partir da sua forma comum E após exposição à luz[1]. Mais recentemente, os azocorantes têm atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores com interesse na aplicação deste processo de fotoisomerização em materiais nanoestruturados com diferentes aplicações tecnológicas.

Neste trabalho, foram estudados dois azocorantes derivados do corante Orange II, ao qual foi adicionado um grupo sulfônico em diferentes posições. Para os dois azocorantes escolhidos foi feito um estudo conformacional e de propriedades eletrônicas que aborda a possibilidade de equilíbrio tautomérico utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT).

Resultados e Discussão

Foram estudados os azocorantes "Orange" (Orange II com grupo sulfônico adicionado ao naftaleno) e "Yellow" (Orange II com grupo sulfônico adicionado ao benzeno). A estratégia utilizada para a obtenção de diferentes conformações consistiu de partir de diferentes estruturas utilizando dois funcionais DFT, B3LYP e LSDA, base DGDZVP, como implementados no Gaussian03. De forma a garantir que todas as estruturas se tratassem de mínimos na superfície de energia, foram realizados, também, cálculos de freqüência. Nenhuma das estruturas obtidas apresentou freqüências imaginárias.

Na Figura 1 são apresentadas as conformações E e Z, em que o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila encontra-se voltado para o hidrogênio do naftaleno.

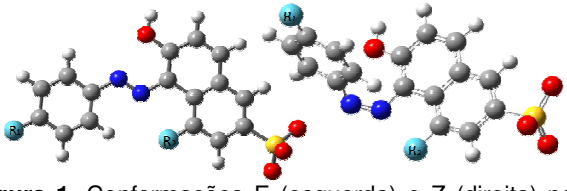

Figura 1. Conformações E (esquerda) e Z (direita) para os azocorantes Orange (R_1=H, R_2=SO_3) e Yellow (R_1=SO_3, R_2=H).

Para ambos corantes, não foi encontrado, com o funcional B3LYP, nenhum ponto de mínimo para a conformação Z. A conformação E apresenta maior estabilidade, indicada por valores menores de energia, em comparação com a forma Z (Tabela 1).

Tabela 1. Valores de energia total (ua)

	Orange		Yellow	
	B3LYP	LSDA	B3LYP	LSDA
E	-2048,195	-2039,649	-2048,245	-2039,687
Z	-	-2039,634	-	-2039,675

Para a análise de equilíbrio tautomérico foram obtidas novas conformações com alteração no ângulo H-O-C (de 106º para 264º - Figura 2). A interação do hidrogênio do grupo hidroxila com o nitrogênio β do grupo azila favorece uma diminuição no valor total de energia (Tabela 2).

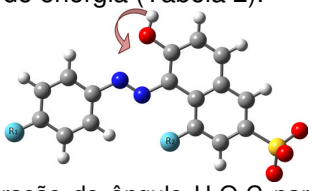

Figura 2. Alteração do ângulo H-O-C para o estudo do equilíbrio tautomérico. Estereoisômero E.

Tabela 2. Valores de energia total (ua) obtidos para o estudo do equilíbrio tautomérico

	Orange		Yellow	
	B3LYP	LSDA	B3LYP	LSDA
E	-2048,225	-2039,695	-2.048,272	-2.039,729
Z	-2048,184	-2039,646	-2.048,233	-2.039,685

A transferência do H da hidroxila para o N (que indica a existência do equilíbrio tautomérico) foi prevista somente pelo funcional LSDA e para o estereoisômero E, em que há uma menor distância entre o grupo hidroxila e o nitrogênio β.

Conclusões

O estereoisômero E, de maneira geral, é o mais estável, pois possui uma geometria mais plana, com menores valores de energia total. A interação entre o hidrogênio (HO) e o nitrogênio β do grupo azila contribui para uma estabilização ainda maior dessas moléculas com possibilidade de equilíbrio tautomérico, previsto apenas pelo funcional LSDA. Estudos do efeito do solvente e do comportamento espectral estão em andamento e ajudarão a verificar a estabilidade das conformações com H voltado para o naftaleno.

Agradecimentos

Fapesp (Proc. 07/05370-0), CNPq e UFABC/PIBIC

[1] Zollinger, H. *Color Chemistry,* **2003**, 3°ed. p. 187.