

# ESTUDOS TEÓRICOS DA FOTOISOMERIZAÇÃO DE BUTADIENO COM SUBSTITUINTES CHO E CI

Laís Petra Machado<sup>1</sup>; Felipe Marinho Fernandes<sup>2</sup>; Márcio Soares Pereira<sup>3</sup>

1. Bolsista PIBIC, Discente do Curso de Engenharia Química, IT/UFRRJ; 2. Discente do Curso de Engenharia Química, IT/UFRRJ; 3. Professor do DEQUIM/ICE/UFRRJ

Palavras-chave: Fotoisomerização, butadieno, pentadienal

## Introdução

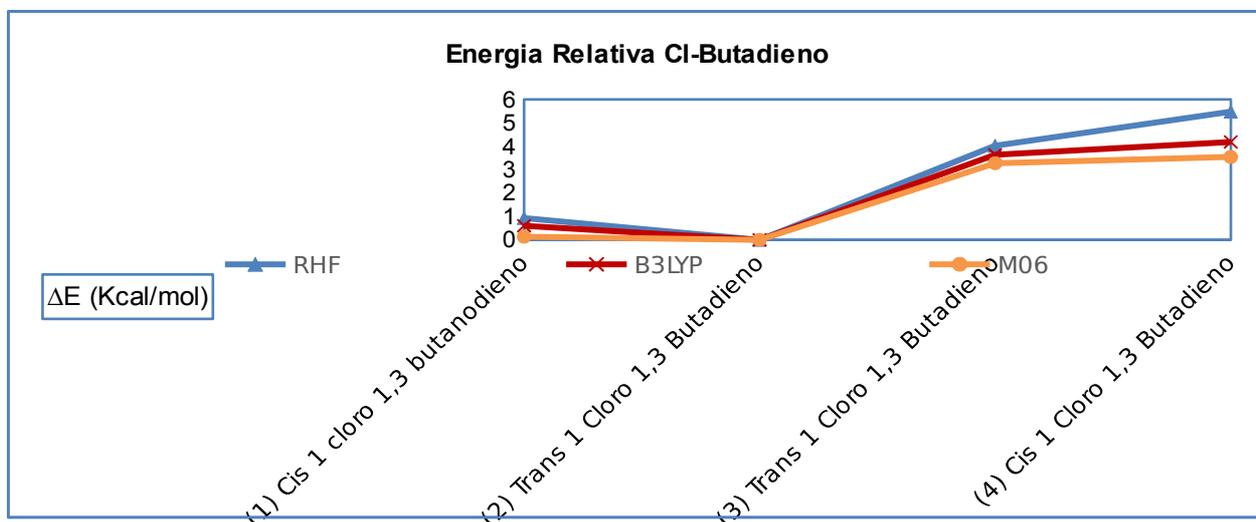
A interação entre a luz e a matéria está presente nos mais importantes processos da natureza. Fótons são utilizados por sistemas naturais como doadores de energia ou como elementos de informação. A isomerização Z-E da ligação C=C é induzida pela energia proveniente dos fótons que consiste em um dos mecanismos mais simples de conversão de luz em movimento mecânico em uma escala molecular.<sup>1</sup> Este é um processo fotoquímico amplamente explorado e forma a etapa fundamental em muitos processos fotobiológicos como, por exemplo, visão, bomba de íons induzida pela luz e fototaxia.<sup>2</sup>

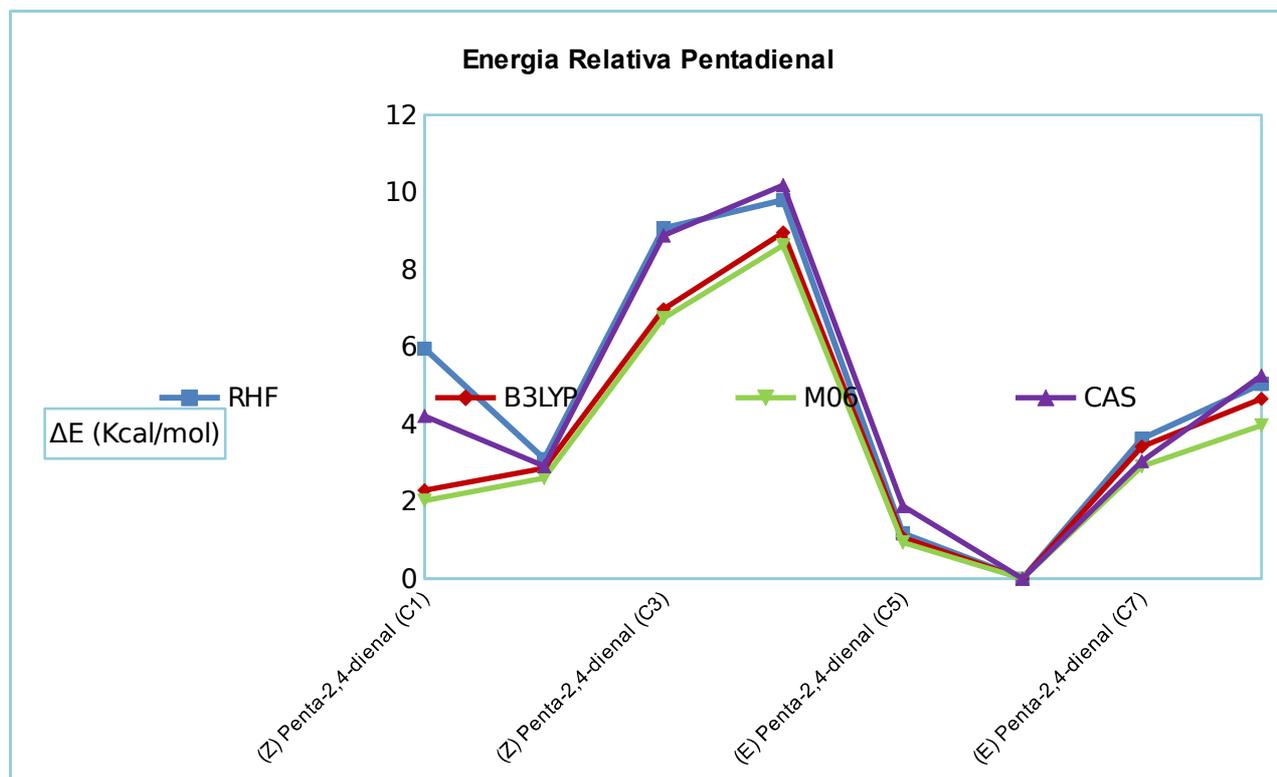
O projeto tem como objetivo obter pontos relevantes da superfície da energia potencial para as moléculas de butadieno substituído com grupo Cl e moléculas de butadieno substituídas com carboxila. Esta descrição da superfície pode gerar um modelo para a compreensão da influência dos grupos na geometria da interseção cônica e no processo de fotoisomerização.

## Metodologia

Foram estudadas as moléculas de cloro-butadieno e pentadienal. Como ponto de partida para as investigações no estado excitado, foram mapeadas as configurações das moléculas que correspondem aos estados de energia mínima no estado fundamental através de quatro metodologias: o método Hartree-Fock (HF), o método de funcional da densidade (DFT), sendo que, para este, foram considerados os funcionais B3LYP e M06 (DFT com B3LYP e DFT com M06) e o método CASSCF, no qual escolhemos para as moléculas de butadieno substituídas com carboxila 6 orbitais e 6 elétrons, e para os butadienos substituídos com cloro foram escolhidos 5 orbitais e 6 elétrons. Todos os cálculos foram realizados com o programa GAMESS.<sup>3</sup> Os Cálculos DFT e HF foram realizados com a base 6-31G, os cálculos de CASSCF foram realizados com a base ACCD. Os cálculos de otimização de geometria foram realizados sem nenhuma restrição geométrica e os cálculos de frequência (Hessiana) foram realizados para confirmar que as estruturas eram mínimos na superfície de energia potencial.

## Resultados e Discussão





O gráfico acima representa a energia relativa do Pentadienal. É possível observar que, para o primeiro conformero (Z Penta-2,4-dienal(C1)), representado pelo primeiro ponto no gráfico, há uma diferença energética considerável entre os métodos de cálculo quando comparado com os demais conformeros. De forma geral, os dois funcionais de densidade B3LYP e M06 apresentaram comportamento similar para todos os pontos, o que possibilitou a escolha de somente um dos dois (o M06 foi escolhido) para realizar os demais cálculos.

### Conclusão

Neste trabalho foram mapeados os mínimos na superfície de energia potencial para o butadieno substituído com CHO e Cl no estado fundamental em 4 níveis de cálculo diferentes. Foram feitos ainda, cálculos dos estados de transição conectando os diferentes conformeros (mínimos) em nível Hartree-Fock (HF) e de teoria do funcional da densidade (DFT) com o funcional M06 para ambas as espécies de butadieno substituído. Estão sendo concluídos os cálculos dos estados de transição com o método CASSCF e em breve serão calculadas as estruturas no estado excitado.

### Referências Bibliográficas

- 1- Semeraro, M.; Silvi, S.; Credi, A. AIP Conf. Proc. 2007, 963, 603–606
- 2- Dugave, C.; Demange, L. Chem. Rev. 2003, 103, 2475–2532.
- 3- Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J.H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. GAMESS - General atomic and molecular electronic structure system; Journal of Computational Chemistry, vol. 14, pages 1347-1363, 1993.