

UM ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS SOLVENTES ÁGUA E ETANOL NAS PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS DE UM DERIVADO DE PIRIDINA

Ismael Rufino de Carvalho¹

Resumo:

Em busca de uma melhor compreensão das estruturas moleculares, são realizadas algumas simulações computacionais para verificar os efeitos que a molécula sofre ao ser otimizada em meio diferentes. Neste trabalho, a molécula (E)-4-[[4-[(piridina-2-ilmetilideno) amino] fenil] amino) -metil] fenol (C₁₉H₁₇N₃O) foi otimizada em meio à água e, em seguida, em meio ao etanol com o intuito de comparar os resultados obtidos em cada meio, verificando a sua interferência. A otimização foi realizada com o método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT, sigla em inglês) e, em que o funcional utilizado foi o b3lyp com um conjunto de funções de base 6-311+G(d). Observou-se que o desvio padrão e a distância máxima entre as otimizações não revelaram valores muito expressivos e que a energia dos Orbitais Moleculares mais Altos Ocupados (HOMO, sigla em inglês) e dos Orbitais Moleculares mais Baixos Desocupados (LUMO, sigla em inglês) apresentaram pequenas variações. Conclui-se, então, que os efeitos que os meios, água e etanol, exercem sobre a molécula são semelhantes.

Palavras-Chave: Otimização. HOMO/LUMO. Sobreposição. DFT.

A STUDY OF THE INFLUENCE OF THE SOLVENTS WATER AND ETHANOL ON THE GEOMETRICAL PROPERTIES OF A PYRIDINE DERIVATIVES

Abstract:

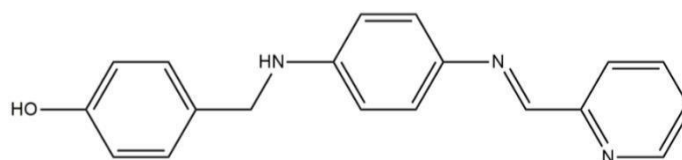
In search of a better understanding of molecular structures, some computational simulations are performed to verify the effects that the molecule suffers when being optimized in different environments. In the present work the molecule (E)-4-[[4 - [(pyridin-2-ylmethylidene) amino] phenyl] amino) methyl] phenol (C₁₉H₁₇N₃O) was optimized in medium with water and then in medium with ethanol in order to buy the results obtained in each medium, verifying the interference of the medium used. The optimization was performed using the Density Functional Theory (DFT) method, where the functional used was b3lyp with a set of basic functions 6-311 + G (d). It was observed that the standard deviation and the maximum distance between the optimizations was small and that the energy of the highest occupied molecular orbitals (HOMO) and the lower idle molecular orbitals (LUMO) was also small. It is then concluded that the influence that the medium water and the ethanol medium exert on this molecule are close.

Keywords: Optimization. HOMO/LUMO. Overlay. DFT.

1. Introdução:

Para conseguir um melhor entendimento das estruturas geométrica e elétrica dos átomos, moléculas e sólidos, cálculos ab initio são bastante utilizados, pois são capazes de produzir bons resultados resolvendo a equação de Schrodinger considerando algumas aproximações. A teoria do funcional da densidade (DFT) é um método ab initio que propõe soluções em função de uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. A DFT é muito utilizada pois consegue resolver o problema eletrônico descrevendo corretamente a interação eletrostática e o custo computacional é baixo comparado a outros métodos. Será analisado a estrutura do cristal (E)-4-[(4[(piridina-2-ilmetilideno)amino]fenil)amino)-metil]fenol (EPAF) (Figura 1) [1].

Figura 1 - Estrutura do cristal EPAF



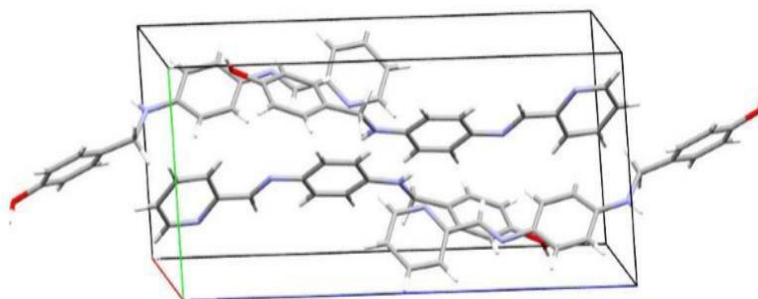
Fonte1: Autor, 2018

O cristal EPAF foi otimizado em meio com água e em seguida meio com etanol, afim de verificar a interferência desses meios nas propriedades da molécula como sua estrutura molecular e as energias dos orbitais mais altos ocupados (HOMO) e dos orbitais mais baixos desocupados (LUMO).

2. Materiais e Métodos:

Inicialmente, uma única molécula do cristal EPAF (Figura 2) foi isolada e em seguida os dados estruturais desta molécula foram levados primeiramente ao pacote de programas GAUSSIAN09, onde realizou-se a simulação computacional pela DFT. O funcional de densidade utilizado para a simulação foi o B3LYP com um conjunto de funções de base 6-311 + G(d) [2]. A escolha desse conjunto de função base foi realizada devido a resultados satisfatórios obtidos anteriormente para sistemas similares.

Figura 2 – Célula unitária do Cristal EAPAF



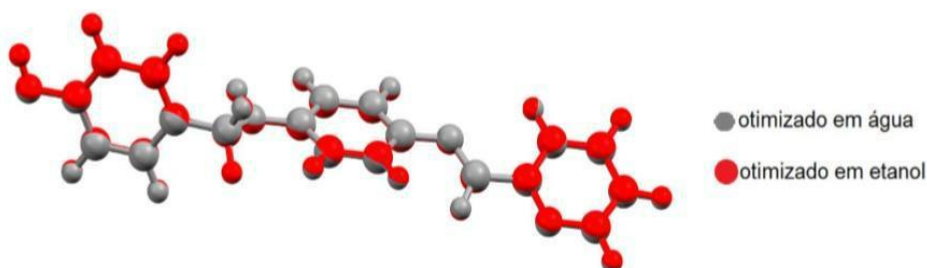
Fonte: Autor 2018

Com o termino da otimização da molécula no meio água e depois em meio etanol, foi realizado uma sobreposição entre a molécula otimizada em cada meio para verificar as diferenças que cada meio inferiu na estrutura. Após isso foi verificado as diferenças entre as energias do HOMO e do LUMO no meio com água e no meio com etanol. Os cálculos foram realizados no cluster da Universidade Estadual de Goiás.

3. Resultados e discussão

Após fazer a sobreposição entre os resultados (Figura 3), foi observado que o desvio padrão entre as estruturas foi de 0,0048 Å e que a distância máxima entre a estrutura otimizada em cada meio foi de 0,0093 Å.

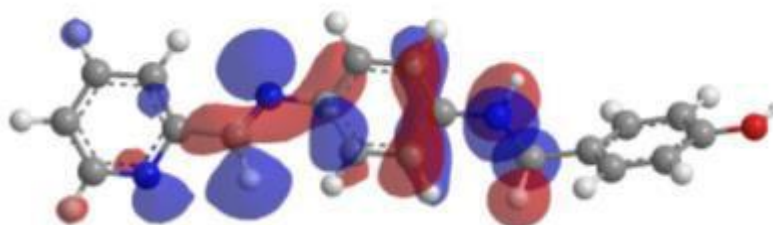
Figura 3 – Sobreposição em etanol e água



Fonte: Autor 2018

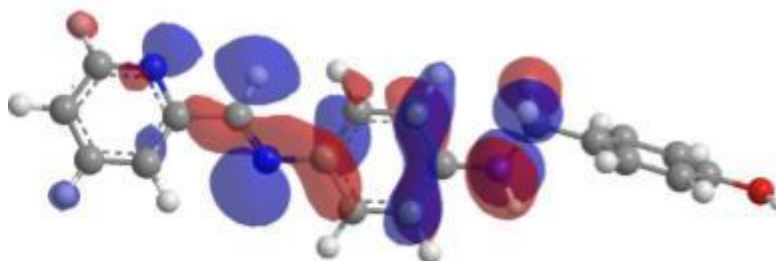
As energias do HOMO e do LUMO fornecem informações do caráter elétron-aceitador ou elétron-doador da molécula. Após os cálculos verificou-se que a energia do HOMO da molécula otimizada em meio com água (Figura 4) é de -9,228 eV e a energia do HOMO da molécula otimizada em meio com etanol (Figura 5) é de 9,221 eV.

Figura 4 – HOMO da molécula otimizada em meio com água.



Fonte: Autor 2018.

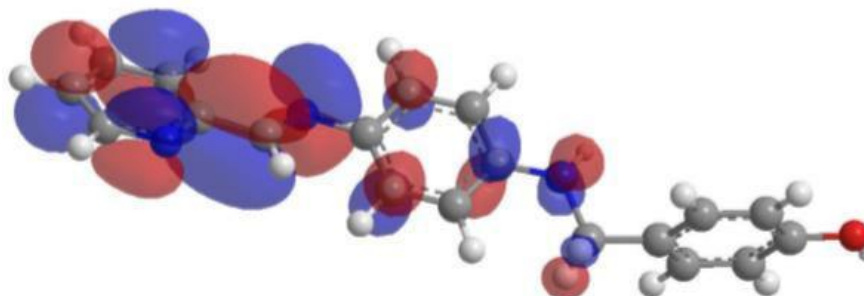
Figura 5 – HOMO da molécula otimizada em meio com etanol



Fonte: Autor 2018

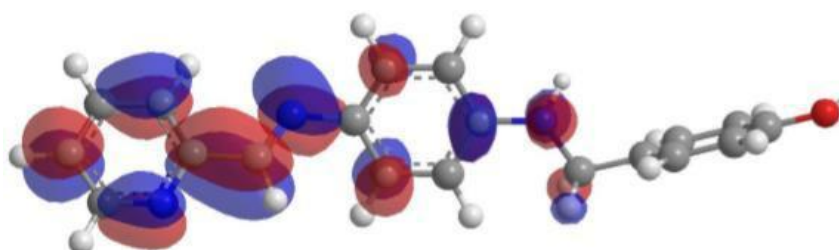
Verificou-se então que a energia do LUMO da molécula otimizada em meio com água (Figura 6) é de 3,776 eV e a energia do LUMO da molécula otimizada em meio com etanol (Figura 7) é de -3,770 eV.

Figura 6 – LUMO da molécula otimizada em meio com água.



Fonte: Autor 2018

Figura 7– LUMO da molécula otimizada em meio com etanol



Fonte: Autor 2018

4. Conclusões

A diferença entre molécula do EPAF otimizada em meio com água e a mesma molécula otimizada em meio com etanol foi pequena, como observado o desvio padrão e a distância máxima entre as duas otimizações observando as propriedades elétricas da molécula EPAF, verificou-se que as energias do HOMO e do LUMO são semelhantes em ambas otimizações

A energia de gap, que é a energia necessária para um fóton realize a transição de HOMO para o LUMO [3], é obtida por meio da diferença LUMO-HOMO e seu valor para a otimização feita no meio com água é de 5,452 eV e para a otimização realizada em meio com etanol é de 5,451 eV. Pode-se concluir então que a influência que os meios com água e o etanol tem sobre a estrutura da molécula EPAF são semelhantes.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Goiás e ao orientador Clodoaldo Valverde.

Referências

ISKENDEROV, T. S.; FAIZI, S. H.; Dege N. Crystal structure and DFT study of (E)-4-[(pyridin-2ylmethylidene)amino]phenyl]amino)-methyl]phenol. **Crystallographic Communications**, v. 74, n. 3, p. 410-413, fev. 2018.

[2] CUSTODIO, J. M. F.; SANTOS, F.G.; VAZ, W. F.; CUNHA, C.E.P.; SILVEIRA, R.G.; ANJOS, M. M.; CAMPOS, C. E. M.; OLIVEIRA, G. R.; MARTINS, F. T.; DA SILVA, C. C.; Valverde, C.; Baseia, B.;

NAPOLITANO, H. B. Molecular structure of hybrid imino-chalcone in the solid state: X-ray diffraction, spectroscopy study and third-order nonlinear optical properties. **JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE**, v. 1157, p. 210-221, 2018.

[3] RAUK, A. **Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, New York, 2001.