

"Físico-Química de Reações Fotofísicas em Estados Excitados: Transferência protônica em Oxazolinás"

Rafael Milano Borges (IC); Paulo Fernando Bruno Gonçalves (PQ)

INTRODUÇÃO

ESIPT (Excited State Intramolecular Proton Transfer) é um fenômeno fotoquímico no qual uma molécula absorve energia de um fóton para realizar uma transição eletrônica que é seguida de uma transferência de próton intramolecular, neste caso a forma enol (E) absorve o fóton passando ao primeiro estado excitado ($E^* \leftarrow E$) e ao transferir o próton converte-se à forma ceto excitada ($E^* \rightleftharpoons K^*$), subsequente à essa transferência ocorre a emissão de um fóton ($K \leftarrow K^*$) fazendo com que o tautômero inicial seja regenerado ao voltar para o estado fundamental ($K \rightleftharpoons E$).

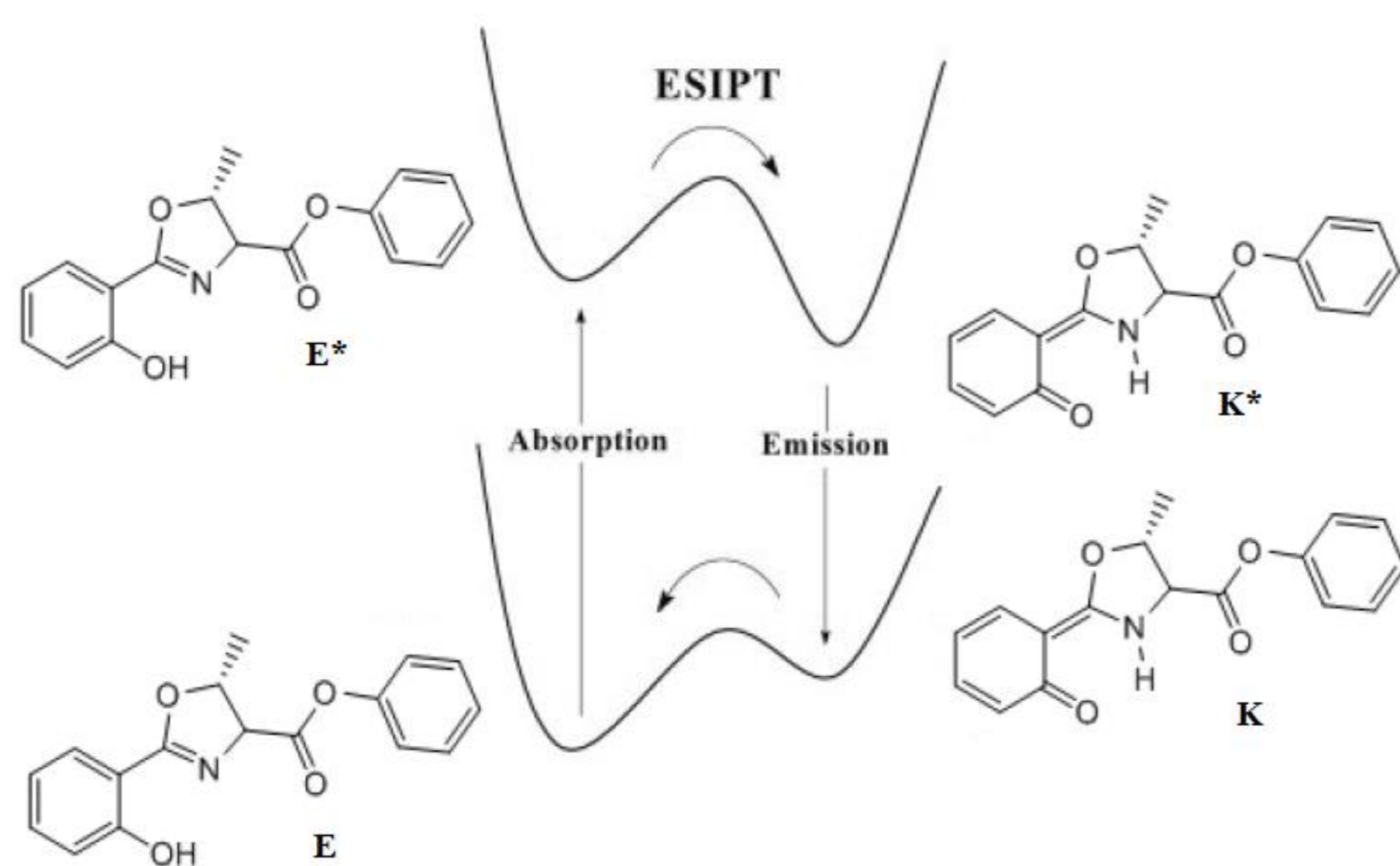


Figura 1: Ilustração do fenômeno ESIPT na molécula A, as curvas estão relacionadas à energia

O método de solvatação utilizado foi o Modelo do Contínuo Polarizável (PCM), cuja descrição simplificada das moléculas de solvente torna os cálculos teóricos computacionalmente factíveis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Contando com auxílio de softwares apropriados de química quântica computacional, foi possível calcular as conformações de menor energia dos estados fundamental e excitado de ambas as moléculas. Também por meio destes softwares é possível calcular dados como o comprimento de onda da transição, momento de dipolo e força de oscilador; estes dados são importantes na aplicação do fenômeno ESIPT em OLEDs. Os resultados estão dispostos nas tabelas abaixo:

Tabela 1: Dados fotofísicos das moléculas A e D em sua forma Enol

	Solvent*	λ_{abs}	f_e	μ	Experimental	
					λ_{obs}	E%
A Enol	DMSO	275.54 nm	0,1737	2,6762	303 nm	-9,06
	ACN	275.23 nm	0,1674	2,6599	304 nm	-9,47
	Dioxane	277.65 nm	0,1757	2,113	306 nm	-9,26
D Enol	DMSO	281.40 nm	0,1042	3,4157	334 nm	-15,75
	ACN	281.11 nm	0,0997	3,4057	326 nm	-13,77
	Dioxane	282.85 nm	0,1042	2,9716	324 nm	-12,70

Tabela 2: Dados fotofísicos das moléculas A e D em sua forma Ceto

	Solvent*	λ_{emi}	f_e	μ	Experimental	
					λ_{emi}	E%
A Keto	DMSO	420.85 nm	0,2447	2,2905	389 nm	7,63
	ACN	420.88 nm	0,2425	2,161	391 nm	7,64
	Dioxane	424.73 nm	0,1504	2,7237	-	-
D Keto	DMSO	421.03 nm	0,1737	4,394	392 nm	7,40
	ACN	421.07 nm	0,1719	4,3859	452 nm	6,84
	Dioxane	426.13 nm	0,1048	3,9947	448 nm	4,88

METODOLOGIA

No presente estudo foi utilizado o software Gaussian 16 para realização de cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e sua variante depende do tempo (TD-DFT), em específico o funcional wB97XD - apropriado por apresentar correções de curto e longo alcance - com base cc-pVDZ para as otimizações das geometrias nos estados fundamental e excitado e com base jun-cc-pVTZ para as transições eletrônicas.

REFERÊNCIAS

- R. S. Iglesias, L. F. Campo, F. S. Rodembusch, V. Stefani, *Int. J. Quant. Chem.*, **2008**, *108*, 2334-2339.
- J. Zhao, S. Ji, Y. Chen, H. Guo, P. Yanga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 8803-8817.
- O. A. Mukhina, A. G. Kutateladze, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138* (7), 2110-2113.