

Abordagem por métodos de estrutura eletrônica no processo de ES IPT em derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis

MunIQUE R. Pereira(PG), Roiney Beal(PG), Gabriel M. Zanotto(PG), Paulo F. B. Gonçalves(PQ)

muniquerper@gmail.com

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Grupo de Química Teórica. Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre-RS

INTRODUÇÃO

As reações de transferência de próton intra ou intermolecular podem ser consideradas como um dos processos mais fundamentais e importantes em diversas áreas de pesquisa. Dependendo das características estruturais, a transferência do próton pode ocorrer no estado fundamental ou excitado. Entre os processos que ocorrem no estado excitado estão à transferência de próton intramolecular no estado excitado (ES IPT – Excited State Intramolecular Proton Transfer), mostrado na Figura 1.

Além de serem importantes rotas de desativação em sistemas biológicos, as moléculas que apresentam ES IPT são altamente atrativas do ponto de vista sintético e tecnológico, devido as suas características fotoquímicas e fotofísicas únicas que lhe conferem importantes aplicações. Uma das aplicações de interesse é o uso como sondas fluorescentes, que na área de biomedicina permite captar imagens para o estudo e diagnóstico de doenças. Alguns derivados de heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis são biologicamente ativos e podem ser usados como sondas fluorescentes na determinação espectrofluorimétrica de enzimas e aminoácidos contidos em amostras biológicas.

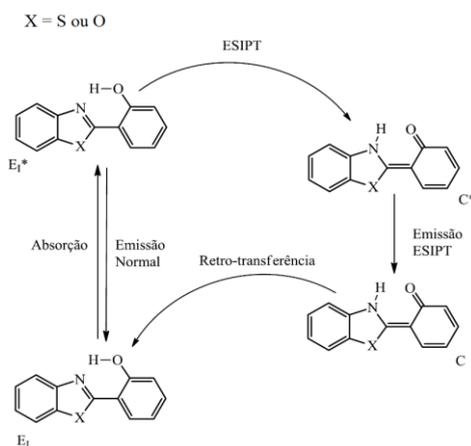


Figura 1: Caminho de reação proposto

METODOLOGIA

Todos os cálculos foram executados utilizando a metodologia TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) com o funcional wB97XD e ADC(2). As geometrias das formas Enol e Ceto foram calculadas a nível wB97XD/6-31G(d) e ADC(2)/DZVP enquanto a análises das transições foram feitas com a adição de funções



XIX SBOQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

difusas, nos níveis wB97XD/6-311+G(d,p) e ADC(2)/TZVP. O efeito do solvente foi adicionado através do modelo de solvatação PCM (Polarizable Continuum Model) em conjunto com o TD-DFT e COSMO em conjunto com o ADC(2), com os solventes acetonitrila, etanol e tolueno. Foi assumido que a reação ESIPT ocorre entre os estados E* e C* relaxados em solvente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises foram feitas nos derivados do 2-(2'-hidroxifenil)benzazol, benzoxazol (X=O) e benzotiazol (X=S), partindo-se das geometrias otimizadas dos estados fundamental e excitado, para as formas Enol e Ceto, utilizando os solventes acima citados. O perfil do processo de ESIPT foi traçado de forma a comparar as energias liberadas na transferência do próton.

Considerando os cálculos feitos com TD-DFT, a reação em acetonitrila obteve a maior diferença de energia entre forma Enol* e forma Ceto*, sendo a última a mais estável, sendo de 0,30 e 0,35 eV para os derivados benzoxazol e benzotiazol, respectivamente. As reações com os solventes etanol e tolueno obtiveram diferenças de energia entre forma Enol* e forma Ceto*, nas faixas de 0,24 a 0,30 eV para o derivado benzoxazol e 0,29 a 0,35 eV para o derivado benzotiazol, seguindo a tendência esperada para a diminuição da constante dielétrica, uma vez que a forma Ceto* apresenta maior momentum de dipolo que a forma Enol*. Os resultados obtidos com TD-DFT são comparáveis aos obtidos no nível ADC(2).

CONCLUSÕES

As reações em acetonitrila e tolueno ocorreram de acordo com as expectativas, sendo em acetonitrila o solvente que mais estabilizou a forma Ceto*, uma vez que a constante dielétrica é maior que a do tolueno. Entretanto, a reação em etanol não seguiu de acordo com resultados experimentais encontrados na literatura. Isto provavelmente se deve ao fato de que o modelo de solvatação utilizado (PCM) não considera moléculas de solvente explícitas, não descrevendo possíveis ligações de Hidrogênio, explicando o fato de que na literatura a reação não ocorre apenas em etanol. Os resultados obtidos tanto em TD-DFT como em ADC(2) são qualitativamente equivalentes.

Palavras-chave: ESIPT, TD-DFT, benzoxazol, benzotiazol

Suporte: Este trabalho foi feito com suporte da CAPES e CNPQ.