

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

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 ( $K \rightleftharpoons E$ ).

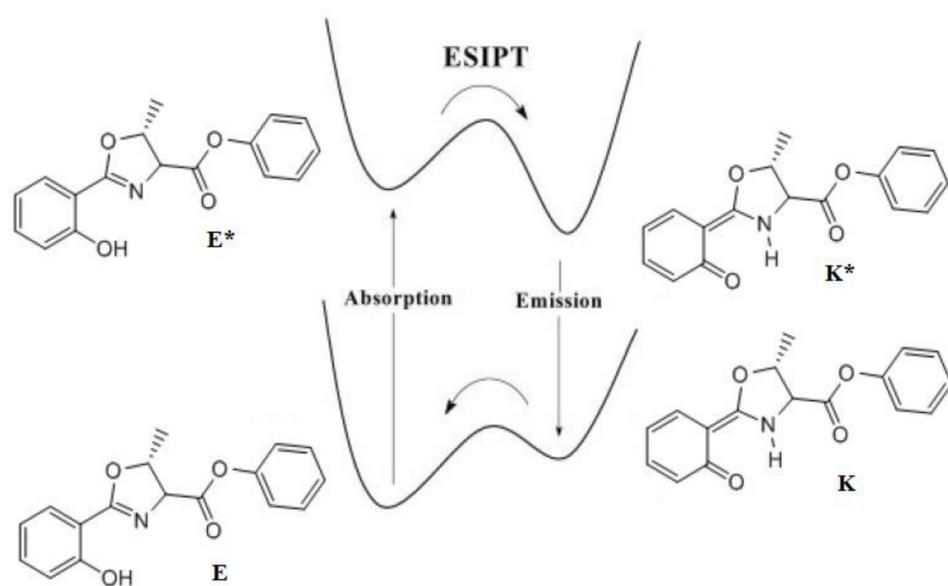


Figura 1: Ilustração do fenômeno ESIPT na molécula A, as curvas estão relacionadas à energia

### 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.

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*	$\lambda_{abs}$	$f_e$	$\mu$	Experimental	
					$\lambda_{obs}$	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*	$\lambda_{emi}$	$f_e$	$\mu$	Experimental	
					$\lambda_{emi}$	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

### 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.