

Fotofísica teórica de fluoróforos BODIPY-fosforamidatos.

Caroline M. da Silva¹ (IC), Luana A. Machado¹ (IC), Luisa B. P. de Oliveira¹ (IC), Marcos C. de Souza¹ (PQ), Julliane Y. Huguenin¹ (PQ), Leandro F. Pedrosa^{1*} (PQ).

⁽¹⁾ Universidade Federal Fluminense, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química - 27213-145, Volta Redonda / RJ. leandropedrosa@id.uff.br

Palavras Chave: BODIPY'S, DFT, Fluoróforos, Fosforamidatos, Fotofísica, TD-DFT.

Abstract

Theoretical Photophysics of fluorophores BODIPY-phosphoramidates.

We study the theoretical photophysical properties by DFT calculations of new BODIPY-phosphoramidates synthesized by our research group.

Introdução

Derivados borodifluor-dipirrometeno (BODIPY) são moléculas pequenas que absorvem fortemente radiação UV com características fotofísicas notáveis quando comparado com fluoróforos clássicos. São compostos altamente coloridos e neutros, com intensa absorção e emissão, elevados coeficientes de absorção molar, elevados rendimentos quânticos de fluorescência, tempo de fluorescência razoavelmente longo e pequeno deslocamento Stokes, além de excelente fotoestabilidade térmica, boa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos, resistência a auto agregação em solução e insensibilidade às variações de pH e polaridade do solvente.¹ A previsão das propriedades fotofísicas destes compostos torna-se extremamente interessante, já que para cada diferente substituição/inserção de um novo grupo, todas suas propriedades de luminescência podem ser alteradas.

Resultados e Discussão

Submeteu-se as moléculas propostas para o estudo (**Figura 1**) a análises com o método DFT e TD-DFT calculados no programa Gaussian09W.²

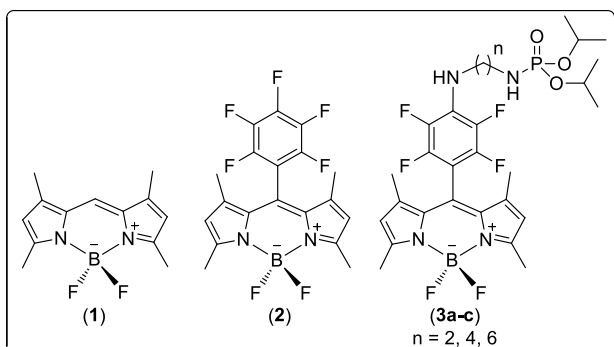


Figura 1. BODIPY's (**1-3**) propostos para o estudo teórico de suas propriedades fotofísicas.

Primeiramente, fez-se uma pré-otimização em PM6, seguida de uma otimização DFT B3LYP/6-311G(d,p). Para os cálculos TD-DFT das propriedades fotofísicas, utilizou-se combinado aos funcionais (B3LYP, CAM-B3LYP e PBE1PBE) a base 6-311+G(2d,p) com efeito de solvente (H₂O e CH₂Cl₂) usando o modelo PCM. Obteve-se os dados de espectro de absorção (UV-Vis teórico) a partir da estrutura otimizada em seu estado fundamental S₀ e do espectro de emissão (fluorescência teórica) da estrutura otimizada no estado excitado S₁.³ Comparou-se as propriedades fotofísicas calculadas para os BODIPY's **1** e **2** com os resultados obtidos experimentalmente, a fim de validar todo o estudo teórico. Obteve-se o melhor resultado na otimização CAM-B3LYP/6-311+G(2d,p) em CH₂Cl₂ como solvente. Uma vez validado, aplicou-se a metodologia aos BODIPY-fosforamidatos (**3a-c**) inéditos planejados e sintetizados pelo nosso grupo de pesquisa.

Funcionais	Estado	$\lambda_{\max}$ (nm)		
		Vácuo	H ₂ O	CH ₂ Cl ₂
B3LYP	S ₀	420,46	435,46	439,58
	S ₁	433,86	448,83	453,3
CAM-B3LYP	S ₀	424,73	440,31	458,64
	S ₁	436,42	452,58	460,62
PBE1PBE	S ₀	417,09	431,96	436,18
	S ₁	430,26	445,42	449,97

Tabela 1. $\lambda_{\max}$ de absorção (S₀) e emissão (S₁) teóricos para o composto **1**, com função de base 6-311+G(2d,p).

Conclusões

Os melhores resultados teóricos para os BODIPY's **1** e **2** foram obtidos usando CAM-B3LYP/6-311+G(2d,p) em CH₂Cl₂ como solvente. Estudos fotofísicos teóricos dos compostos **3a-c** estão em andamento em nosso laboratório, assim como transformações químicas visando à obtenção de fluoróforos inéditos.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, UFF.

¹ Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (3), 1130.

² Frisch, M.J. et al. *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.

³ Mota, A. A. R.; et al., *Rev. Virtual Quím.*, **2015**, 7 (1), 357.