

Comparação de geometrias de corantes fotossensíveis geradas por cálculos DFT com diferentes funcionais.

Fernanda Bettanin¹ (PG), Janice R. Perussi² (PQ), Albérico B.F. da Silva² (PQ), Paula Homem-de-Mello^{1*}(PQ)

¹ ABCSim, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo Andre, SP.

² Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

*paula.mello@ufabc.edu.br

Palavras Chave: DFT, PCM, fotossensibilizadores, fenotiazinas, xantenos.

Introdução

Corantes fotossensíveis têm diversas aplicações como em biossensores, células solares, fotodegradação de poluentes, eletrocatalise, sondas de sistemas micro-heterogêneos e terapia fotodinâmica. Estas aplicações dependem muito da interação do corante com o meio, e por isso diferentes abordagens teóricas vêm sendo realizadas para analisar os efeitos do solvente na geometria e em propriedades eletrônicas dessas moléculas. Neste contexto foram realizados cálculos de química quântica para cinco corantes tricíclicos: Azul de Metileno (AM) e Toluidina (TO), do grupo das fenotiazinas e Eritrosina B (ER), Eosina Y (EO) e Fluoresceína (FL) do grupo dos xantenos (Fig. 1).

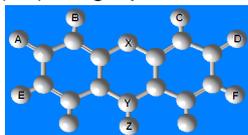


Figura 1. Estrutura dos corantes. Para fenotiazinas: A=B=C=D=H, X=N, Y=S, Z=não possuem sendo E=F=N(CH₃)₂ para AM e E=N(CH₃)₂, F=NH₂ para TO. Para xantenos Z=anel aromático com ácido carboxílico, A=D=X=O e Y=C, sendo B=C=E=F=BR para EO,=I para ER e =H para FL.

Resultados e Discussão

Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, foram comparadas as geometrias obtidas com os funcionais B3LYP e PW91 (em estudos anteriores [1] também foi utilizado o funcional LSDA, mas os resultados não foram tão satisfatórios), e base DGTZVP. Além disso, foram comparadas geometrias otimizadas em fase gasosa (vácuo) (Tabela 1) com as otimizadas em solução aquosa (simulada com o modelo contínuo IEFPCM), conforme metodologia já utilizada [2]. Uma vez que pretende-se analisar a atividade desses corantes em terapia fotodinâmica, foi estudado também o estado tripleto com esses dois funcionais. O software utilizado foi o Gaussian 03. Para garantir que as estruturas obtidas correspondessem a mínimos na superfície de energia potencial, foram realizados também cálculos de frequência.

Para os fenotiazínicos, não foi observada mudança estrutural significativa para as diferentes

condições estudadas. Nota-se uma pequena curvatura do anel central quando o cálculo é feito em solução, levando a uma geometria mais próxima da experimental.

Tabela 1. Valores de energia total (em u.a.) para os corantes estudados

Corante	B3LYP		PW91
	vácuo	água	vácuo
AM	-1182,80	-1182,86	-1182,59
TO	-1143,50	-1143,57	-1143,30
EO	-11436,83	-11437,07	-11437,16
ER	-28821,52	-28821,75	-28822,95
FL	-1144,46	-1144,72	-1144,16

Para os xantenos, diferenças estruturais são mais significativas para a posição do anel fenílico (Z), principalmente quando comparados os estados singleto e tripleto (Fig. 2)

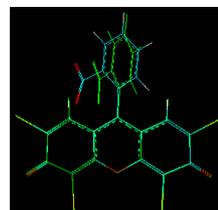


Figura 2. Estrutura da Eosina Y otimizada no estado singleto (colorido) sobreposta à otimizada no estado tripleto (verde), com o funcional B3LYP, em fase gasosa.

Conclusões

Quando comparadas as geometrias otimizadas em diferentes situações, não há diferenças significativas, sendo a mais importante a variação no anel Z dos xantenos e a curvatura do anel central das fenotiazinas.

Além das propriedades apresentadas aqui, foram também estudados os orbitais de fronteira e propriedades ligadas à interação destes com o meio, como cargas atômicas e momentos de dipolo.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP e à UFABC.

¹ Buck, S.T.G.; Bettanin, F.; Homem-de-Mello, P.; da Silva, A.B.F.; Imasato, H.; Perussi J.R. manuscrito em preparação.

² Homem-De-Mello, P.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Da Silva, A. B. F.; Theor. Chem. Acc 118 (2007) 305.