

Estudo teórico do espectro eletrônico de absorção e das transições eletrônicas de derivados da benzofenona

Bianca A. M. Corrêa (PG)^{1*}, Arlan da Silva Gonçalves² (PQ), Helena Carla Castro³ (PQ), Lucio Mendes Cabral¹ (PQ), Carlos Rangel Rodrigues¹ (PQ) **bialoise@hotmail.com*

¹ Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 21944-970.

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES), Gurapari – ES, Brasil, 29215-090

³ Instituto de Biologia, Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói – RJ, Brasil, 24210-130.

Palavras Chave: Espectro eletrônico, filtros UV, benzofenonas, TD-DFT.

Introdução

As benzofenonas (BFs) possuem a habilidade de absorver e dissipar a radiação UV, sendo muito utilizadas como filtros UV na indústria farmacêutica, alimentícia e cosmética. Possuem o grupo carbonila ligado a dois anéis aromáticos e apresentam transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, que resultam em duas bandas na faixa do UV, geralmente em UVB e UVA, por isso são classificadas como filtros de amplo espectro e empregadas na proteção solar. Algumas BFs estão incluídas na lista vigente de filtros UV permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, da ANVISA. O presente trabalho emprega a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) no estudo teórico do espectro eletrônico de absorção e das transições eletrônicas de derivados da BF e compara os resultados teóricos com dados experimentais do espectro UV em diferentes solventes¹ para avaliar a capacidade de predição da absorção na faixa do UVB e UVA de seus derivados.

Resultados e Discussão

Os derivados da BF foram construídos com o programa SPARTAN'08 e otimizados utilizando o campo de forças MMFF94 e o método semiempírico RM1. As estruturas otimizadas foram submetidas a cálculos TD-DFT/B3LYP/6-31G*, em ponto único no programa GAMESS US.

O estudo do espectro eletrônico de absorção da BF apresentou boa proximidade com resultados experimentais para a absorção de maior energia (252 nm), predominando transições HOMO-4 \rightarrow LUMO, caráter $\pi \rightarrow \pi^*$. A baixa força de oscilação (f) em 344,79 nm é consequência da baixa absorção em 332,5 nm, correspondente a transições HOMO \rightarrow LUMO, tipo $n \rightarrow \pi^*$ (Tabela 1). Esse tipo de transição é característica do grupo carbonila, cromóforo de baixa absorvidade². Para a BF-3 (2-Hidróxi-4-metoxibenzofenona), o espectro calculado em 272 e 310 nm está de acordo com a banda que apresenta absorção máxima em 287 nm, observada experimentalmente (Tabela 1). Os coeficientes dos orbitais indicam o envolvimento do anel na transição HOMO \rightarrow LUMO e HOMO-1 \rightarrow LUMO e as superfícies

nodais adicionais observadas em LUMO indicam transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. A transição HOMO \rightarrow LUMO envolve o processo de transferência de próton no estado excitado (ESPT)¹. Observou-se também transições HOMO-2 \rightarrow LUMO, de baixa energia, com caráter $n \rightarrow \pi^*$. Os máximos teóricos da BF-8 (2,2'-Dihidróxi-4-metoxibenzofenona) estão de acordo com os máximos de absorção observados experimentalmente. Os máximos de absorção calculados, localizados em 286,86 e 344,88 nm, apresentam as principais transições HOMO \rightarrow LUMO e HOMO-2 \rightarrow LUMO, respectivamente. Ambas as transições são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (Tabela 1). A transição HOMO \rightarrow LUMO apresentou também o processo ESPT¹.

Tabela 1. Transições calculadas no vácuo (eV e nm), força de oscilação (f) e composição em termos dos orbitais moleculares (MO) dos derivados da benzofenona.

	MO	E (eV)	λ (nm)	f	Exp. (nm) ^a
BF	H \rightarrow L	3,62	344,79	0,001	332-346
	H-4 \rightarrow L	4,98	249,24	0,163	252-247
BF-3	H \rightarrow L	4,00	310,07	0,133	325-328
	H-1 \rightarrow L	4,54	272,98	0,189	287-289
BF-8	H \rightarrow L	3,59	344,88	0,262	326-354
	H-2 \rightarrow L	4,32	286,86	0,147	284-299

^aFaixa do $\lambda_{\text{máx}}$ em solventes maior-menor polaridade¹.

Conclusões

A metodologia utilizada neste trabalho se mostrou adequada, tendo em vista que resultados obtidos *in silico* localizaram-se dentro da faixa dos resultados obtidos experimentalmente. Ainda, julga-se importante a obtenção de resultados mais acurados para BF-3 na faixa do UVA e destaca-se o emprego da metodologia na avaliação do efeito de substituintes no espectro de absorção da BF visando o planejamento racional de novos potenciais derivados que apresentem absorção UVA e UVB.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPERJ.

¹ Baughman, B.M.; Stennett, E.; Lipner, R.E.; Rudawsky, A.C.; Schmidtke, S.J. *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113, 8011-8019.

² Georg, H.C.; Coutinho, K.; Canuto, S. *The journal of chemical physics*, **2007**, 126, 034507.