


## REAÇÕES FOTOQUÍMICAS DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414104>

Data de aceite: 06/11/2024

Filipe Lima

### INTRODUÇÃO

No presente capítulo, serão expostos estudos já discutidos na literatura, na área de química computacional, na investigação de reações envolvendo transferência fotoinduzida de hidrogênio (TFH).

### PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

A Figura 1 ilustra a reação de fototautomerização envolvendo os tautômeros amino-oxo (AO) e imino-oxo (IO) da metilcitosina (LI e BLANCAFORT, 2013):

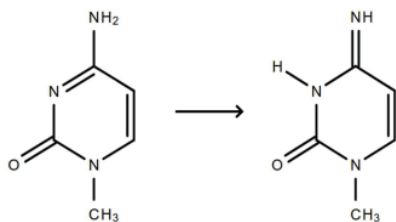


Figura 1. Reação entre os tautômeros amino-oxo (AO) e imino-oxo (IO) da metilcitosina.

Os cálculos foram feitos a nível CASSCF/CASPT2, com os caminhos de reação gerados através do método de interpolação de coordenadas entre as estruturas otimizadas. Nas intersecções cônicas, o cálculo CASSCF/CASPT2, com espaço ativo envolvendo 14 elétrons em 10 orbitais (CAS(14,10)), foi capaz de descrever corretamente a degenerescência energética da região de cruzamento. Portanto, mesmo com o preço de se aumentar consideravelmente o custo computacional, o método CASPT2 pode ser benéfico na descrição de sistemas moleculares. Com respeito à estrutura de transição conectando os mínimos das estruturas AO e IO, ela foi caracterizada como sendo de simetria  $A_1$ , e a barreira de tautomerização calculada no estado fundamental foi de 1,80 eV. Foi constatado que, com a excitação na região de Frank-Condon na geometria do estado fundamental da estrutura AO, o tautômero IO pode ser obtido a partir da intersecção cônica. Na Figura 2 é mostrado o perfil CASPT2 das curvas de energia potencial:

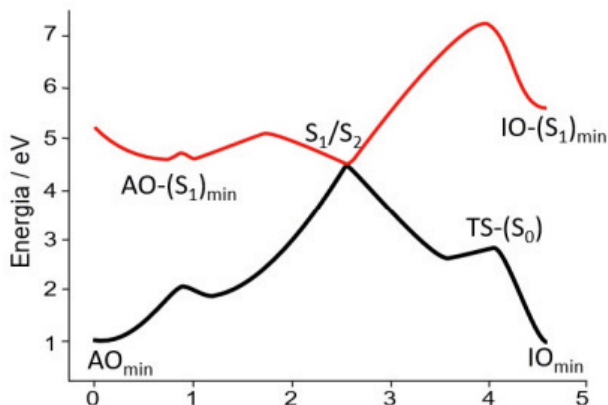


Figura 2. Curvas de energia potencial CASPT2 ao longo da tautomerização AO → IO. A partir da intersecção cônica  $S_0/S_1$ , o tautômero IO é obtido. Figura adaptada de Li e BLANCAFORT (2013).

Outro estudo fotoquímico importante foi realizado para a molécula do 8-(pirimidina-2-yl)quinolin-ol (PQol), cuja estrutura é mostrada na Figura 3 (CSEHI, WOYWOD, et al., 2013):

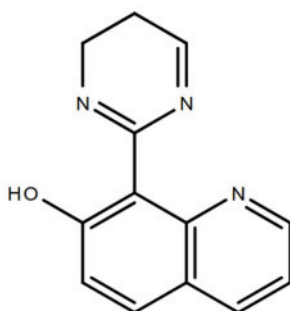


Figura 3. Estrutura da molécula 8-(pirimidina-2-yl)quinolin-ol (PQol).

Para esta molécula, o método CASSCF foi empregado com seis estados excitados. Os resultados mostraram que na reação de transferência de hidrogênio o processo é também controlado pelo ângulo de torção (Figura 4).

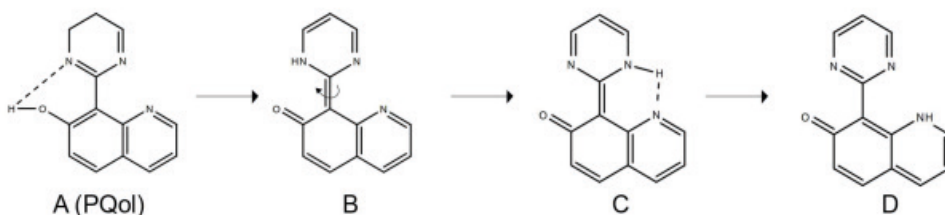


Figura 4. Diferentes geometrias na migração do hidrogênio a partir do PQol.

Os autores empregaram o método MP2 para determinação das geometrias dos isômeros terminais (A e D). Os resultados do CASSCF mostraram que não há estabilização nos estados excitados para as geometrias que não contêm o plano  $C_s$ .

Na investigação teórico/experimental do processo TFH na molécula 1,8-dihidroxi - 9,10 - antraquinona (DHAQ), Mohammed e colaboradores (2014) observaram que a forma mais estável da molécula DHAQ no estado  $S_2$  corresponde àquela contendo duas ligações de hidrogênio intramoleculares (DHAQ-2B), enquanto que no estado  $S_0$  a molécula apresenta somente uma ligação de hidrogênio intramolecular (DHAQ-1B) (Figura 5).

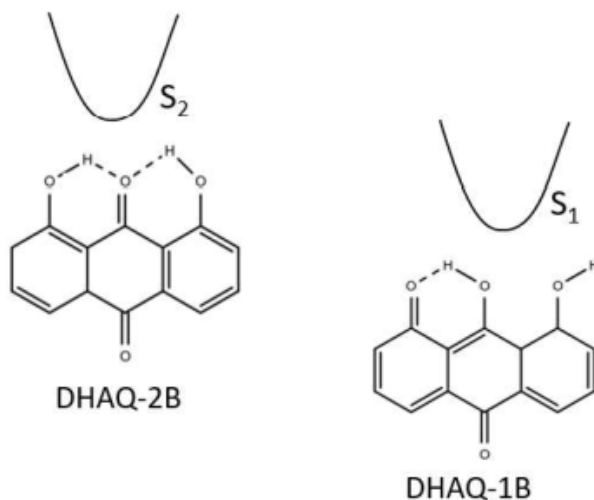


Figura 5. Estruturas de mínimo DHAQ-2B e DHAQ-1B nos estados  $S_0$  e  $S_1$ , respectivamente.

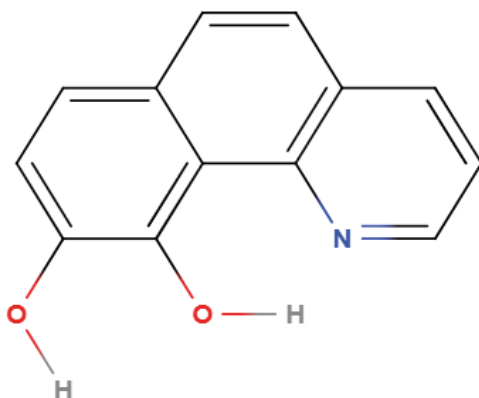


Figura 6. 9,10 - dihidroxibenzo[h]quinolina (9-10-HBQ)

Com uma estrutura muito similar ao DHAQ, a 9,10-dihidroxibenzo[h]quinolina (9-10-HBQ) (Figura 6) também foi estudada com o cálculo TD-DFT/B3LYP, no âmbito da transferência fotoinduzida de próton (PTFP) (YANG, WU, et al., 2018).

Apartir dessa estrutura de partida, duas transferências de próton ocorrem (hidrogênios dos respectivos oxigênios). Na segunda transferência de hidrogênio (do grupo OH mais à esquerda), há uma barreira de energia, dificultando o processo de transferência de próton. Para a estrutura resultante do segundo processo de transferência, o cálculo TD-DFT para a força de oscilador na transição para o primeiro estado excitado forneceu um valor de 0,0749, o que corrobora a dificuldade desse composto ser observado experimentalmente. Vale ressaltar que o cálculo TD-DFT, apesar de ser muito menos custoso, pode descrever bem os estados excitados, o que é algo muito positivo em se tratando de custo-benefício.

Outra aplicação importante do formalismo TD-DFT é o estudo de processos de transferência fotoinduzida de hidrogênio para a molécula oNBA. Mewes e Dreuw (MEWES e DREUW, 2013) mostraram que o cálculo TD-DFT com o funcional PBE, na base def2-TZVP, para os estados fundamental e tripleto, fornece superfícies de energia potencial concordantes com os resultados RI-CC2 (Figura 7):

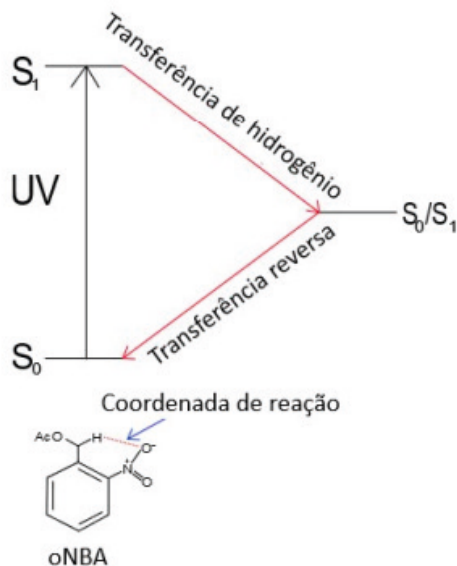


Figura 7. Esquema PTFH via intersecção cônica, a partir da qual a molécula oNBA é regenerada por energia térmica.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Química Computacional constitui uma ferramenta poderosa no campo de reações químicas, o que inclui a investigação de processos fotoquímicos. Ao se utilizar um método computacional que recupera mais energia de correlação, deve-se ter em mente o custo computacional deve ser levado em conta. Alternativamente, empregar um nível menor de cálculo pode ser vantajoso. Por exemplo, o formalismo TD-DFT pode ser aplicável na descrição de estados excitados, oferecendo bons resultados com um custo computacional bem menor.

## REFERÊNCIAS

1. LI, Q.; BLANCAFORT, L. Photochemistry and photophysics of the amino and imino tautomers of 1-methylcytosine: Tautomerisation as a side product of the radiationless decay. *Photochemical & photobiological sciences*, v. 12, 2013.
2. CSEHI, A. et al. Ab initio studies of two pyrimidine derivatives as possible photo-switch systems. *Central European Journal of Physics*, v. 11, p. 1644-3608, 2013.
3. MOHAMMED, O. F. et al. Excited-State Intramolecular Hydrogen Transfer (ESIHT) of 1,8-Dihydroxy-9,10-anthraquinone (DHAQ) Characterized by Ultrafast Electronic and Vibrational Spectroscopy and Computational Modeling. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, p. 1089-5639, 2014.
4. YANG, D. et al. Exploring excited-state proton transfer mechanism for 9,10- dihydroxybenzo[h] quinolone. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 31, p. 0894-3230, 2018.
5. MEWES, J.-M.; DREUW, A. On the role of singlet versus triplet excited states in the uncaging of ortho-nitrobenzyl caged compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, p. 1463- 9076, 2013.