

Estudo fotofísico de Bis-arilsulfenil- e Bis-arilselenil-benzo-2,1,3-tiadiazóis

Autor: Cristtofer de Moura Santos; Orientador: Paulo F.B Gonçalves.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Grupo de Química Teórica.

Introdução

A síntese e caracterização de compostos da classe benzo-2,1,3-tiadiazóis (BTD) são interessantes devido à suas propriedades eletrônicas. Esses compostos são estudados em virtude da possível aplicação em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Neste trabalho, fez-se um estudo utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) e DFT dependente do tempo (TD-DFT) em uma série de BTDs, a fim de caracterizar propriedades fotofísicas dessas moléculas, podendo ao final comparar os resultados obtidos com dados experimentais.

Cálculos teóricos:

Para esse estudo foram propostas moléculas com diferentes ligantes, como mostrado na Figura 1.

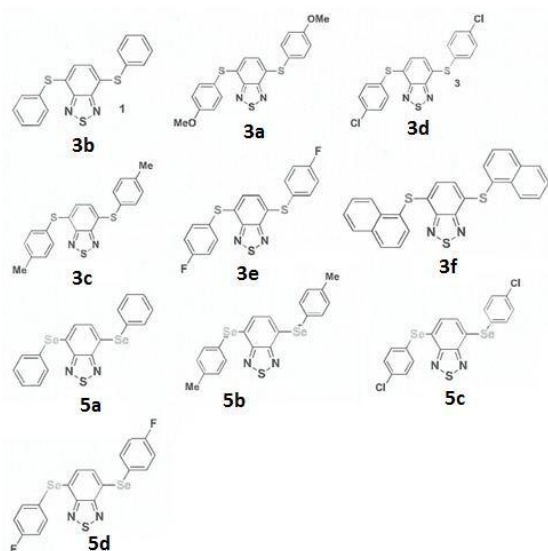


Figura 1: Moléculas propostas para o estudo

Primeiramente, foram otimizadas as geometrias de todas as moléculas, tanto no estado fundamental, quanto no estado excitado. Para a otimização e cálculo das propriedades foram utilizados dois funcionais: PBE1PBE e CAM-B3LYP; os conjuntos de base utilizados foram o jun-cc-pVTZ e cc-pVDZ. Ambos funcionais forneceram resultados próximos dos dados experimentais, mas os que apresentaram menor desvio foram obtidos com CAM-B3LYP, e estes foram usados para comparar com os experimentos. Para incluir o efeito do solvente utilizou-se o formalismo da equação integral do modelo do contínuo polarizável (IEF-PCM). Os solventes utilizados foram: etanol, hexano, tolueno, diclorometano e N,N-dimetilformamida para o PBE1PBE; e hexano, tolueno, 1,4-dioxano e diclorometano para o CAM-B3LYP. Os cálculos foram realizados utilizando o software Gaussian 09.

Foi visto que nenhuma das moléculas apresentadas é planar, pois o ângulo diedro medido em relação ao grupamento ligado ao Enxofre (S) ou Selênio (Se) se mostrou diferente do esperado para uma molécula desse tipo. Foram também analisados os orbitais HOMO e LUMO de todas as moléculas como mostra a Figura 2.

As formas dos orbitais não diferem muito nas diferentes moléculas; independente do solvente ou átomo (S ou Se) utilizado os orbitais são do tipo π , e há uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do estado fundamental para o excitado.

Observou-se que a não planaridade das moléculas afeta o gap HOMO-LUMO e suas propriedades fotofísicas. Para finalizar analisou-se a superfície de potencial eletrostático das moléculas.

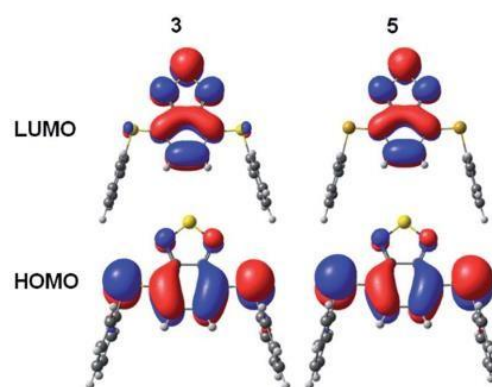


Figura 2: Orbitais HOMO e LUMO obtidos; 3 refere-se às moléculas de 3a-3f; 5 refere-se às moléculas de 5a-5d, como mostra a Figura 1.

Conclusão

Os cálculos feitos com DFT e TD-DFT apresentaram resultados que concordam com os valores experimentais quando utilizado o funcional CAM-B3LYP. Foi visto que as moléculas não são planares e isso afeta suas propriedades fotofísicas. Viu-se também que os espectros de absorção e emissão, não são significativamente alteradas ao trocar S por Se.

Referências

- [1]- J. Wang, J. Gu, J. Leszczynski, Chem. Phys. Lett. 456 (2008) 206.
- [2]- Yang, Z. -D.; Feng, J.-K.; Ren, A.-M. J. Mol. Struct. 2008, 848, 24–33.
- [3]- H. Lee, Y. Yi, S.W. Cho, W.K. Choi, Synth. Met. 194 (2014) 118–125
- [4]- Renata A. Balaguez, Vanessa G. Ricordi, Rodrigo C. Duarte, Josene M. Toldo, Cristtofer M. Santos, Paulo H. Schneider, Paulo F. B. Gonçalves, Fabiano S. Rodembusch and Diego Alves, RSC Adv., 2016, 6, 49613-49624