



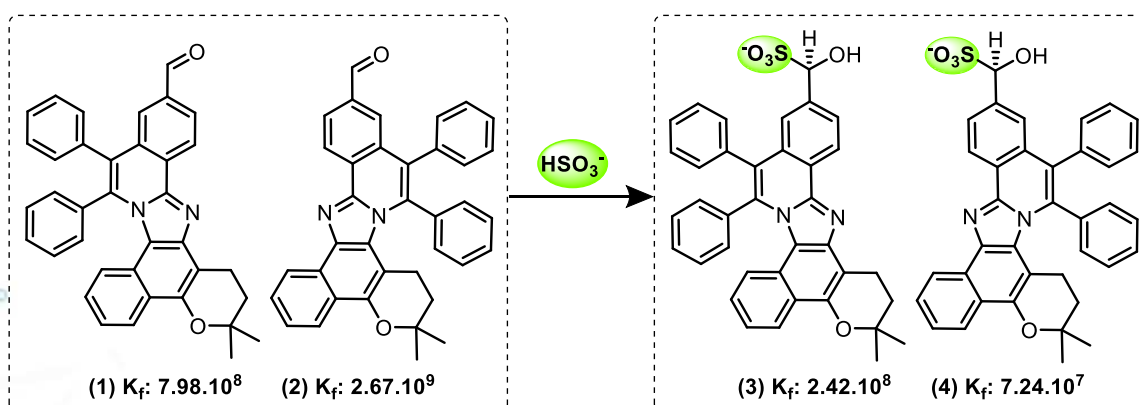
Aplicação de Métodos DFT e TD-DFT no Estudo Teórico de Sensores Fluorescentes para Íons Bissulfito

Esther R. S. Paz^{1*}, Eufrânio N. da Silva Júnior¹, Willian R. Rocha¹

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 31270-901

*e-mail: erspq2018@ufmg.br

Diversas transformações químicas envolvem a produção ou consumo de ânions, cuja detecção é crucial em análises ambientais e biológicas.¹ Neste contexto, destacam-se os ânions sulfito (SO_3^{2-}) e bissulfito (HSO_3^-), amplamente utilizados como conservantes alimentícios e em aplicações farmacêuticas e medicinais, mas cujo uso inadequado pode afetar funções fisiológicas essenciais, tornando necessário o desenvolvimento de ferramentas de monitoramento sensíveis, seletivas e de baixo custo.² Sensores orgânicos fluorescentes são promissores para a identificação e quantificação seletiva destes ânions devido à modificação de suas propriedades fotofísicas em resposta ao analito.³ Transformações estruturais e interações intermoleculares podem influenciar a detecção, alterando o espectro de emissão de fluorescência.⁴ Assim, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT), surgem como métodos eficazes para investigar tais mecanismos de sinalização sensor-analito.⁵ Neste estudo, a fotofísica de dois derivados imidazólicos regioisoméricos, **(1)** e **(2)**, e suas interações com HSO_3^- , **(3)** e **(4)**, foram avaliadas através de cálculos teóricos de DFT e TD-DFT. As geometrias otimizadas e as energias eletrônicas das estruturas foram obtidas no nível de teoria B3LYP⁶-D3(BJ)/def2-SVP/TZVP+CPCM(MeOH). Em seguida, foram calculadas as constantes cinéticas de fluorescência e variáveis relacionadas a cruzamentos intersistemas e conversão interna. Os resultados mostraram um maior decaimento da constante de fluorescência (K_f) para a estrutura **(4)** em comparação com **(3)**, indicando que o sensoriamento do íon HSO_3^- é mais eficiente pela adição nucleofílica com o composto **(2)**. Além disso, os valores das constantes calculadas indicam que a desativação das estruturas excitadas ocorre predominantemente através do fenômeno da fluorescência.



Agradecimentos: CNPq, CAPES, FAPEMIG, INCT Catálise. Os estudos computacionais foram apoiados pela Universidade Federal de Minas Gerais e pela Julius-Maximilians-Universität Würzburg. Agradecimentos especiais ao Dr. Felipe Fantuzzi por sua assistência e colaboração inestimável.

[1] Garcia-Fuentes, A. R.; Wirtz, S.; Vos, E.; Verhagen, H. *European Journal of Nutrition & Food Safety*. 5, 2015, 113.

[2] Pundir, C. S.; Rawal, R. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 405, 2013, 3049.

[3] Sun, W. X.; Li, N.; Li, Z. Y.; Yuan, Y. C.; Miao, J. Y.; Zhao, B. X.; Lin, Z. M. *Dyes and Pigments*, 182, 2020.

[4] Cheng, X.; Jia, H.; Feng, J.; Qin, J.; Li, Z. *Journal of Materials Chemistry B*. 1, 2013, 4110.

[5] Xue, Y.; Dou, Y.; An, L.; Zheng, Y.; Zhang, L.; Liu, Y. *RSC advances*. 6, 2016, 7002.

[6] a) Becke, A. D. *Physical review A*. 38, 1988, 3098. b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical review B*. 37, 1988, 785.