



INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DO FOTOINICIADOR DO TIPO NORRISH I ÓXIDO DE DIFENIL (2,4,6-TRIMETILBENZOIL) FOSFINA (TPO)

THEORETICAL INVESTIGATION OF NORRISH TYPE I PHOTOINITIATOR DIPHENYL (2,4,6-TRIMETHYLBENZOYL) PHOSPHINE OXIDE (TPO)

Mateus Vinícius Moraes Paula¹, Lucas Pontes Moraes ^{*2},
Fabio Luis de Oliveira Paula⁺³

¹Departamento de Odontologia, Universidade Católica de Brasília – UCB, Brasília, Brasil

²Departamento de Matemática, Universidade de Brasília – UnB, Brasília, Brasil

³Instituto de Física, Universidade de Brasília – UnB, Brasília, Brasil

Publicado em: 10 mar. 2026.

Resumo

O óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (TPO) é amplamente empregado como fotoiniciador do tipo Norrish I em resinas dentárias, destacando-se pela elevada eficiência na geração de radicais livres sob irradiação na região do UV. Neste trabalho, foi realizado um estudo teórico utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e sua extensão dependente do tempo (TD-DFT) para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas do TPO. As geometrias dos estados fundamental (S_0), excitado singleto (S_1) e tripleto (T_1) foram otimizadas no nível B3LYP/6-31+G(d). A análise estrutural revelou alongamento significativo da ligação C – P e da carbonila nos estados excitados, indicando enfraquecimento eletrônico associado ao processo de fotoclivagem. A análise de cargas de Mulliken e densidades de spin evidenciou redistribuição eletrônica localizada no fragmento acilfosfinóxido, especialmente no estado tripleto. O espectro UV - Vis simulado apresentou banda intensa no UV com máximo em 375 nm, em concordância com dados experimentais da literatura. O gap HOMO - LUMO calculado (3,891 eV) mostrou-se consistente com a energia da transição eletrônica observada. Os resultados fornecem suporte teórico ao mecanismo de clivagem do tipo Norrish I e demonstram a relevância da modelagem computacional para a compreensão molecular de fotoiniciadores aplicados à odontologia restauradora.

Palavras-chave: DFT; TPO; resina dentária; fotoiniciadores; TD-DFT; propriedades eletrônicas.

*L. P. Moraes participou deste trabalho como estudante de iniciação científica do ProIC/DPG/UnB - 2025/2026.

⁺Autor correspondente (fabioluis@unb.br)

Abstract

Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO) is widely used as a Norrish Type I photoinitiator in dental resins due to its high efficiency in generating free radicals under UV irradiation. In this work, a theoretical investigation based on Density Functional Theory (DFT) and Time-Dependent DFT (TD-DFT) was carried out to analyze the structural, electronic, and spectroscopic properties of TPO. The geometries of the ground state (S_0), singlet excited state (S_1), and triplet state (T_1) were optimized at the B3LYP/6-31+G(d) level. Structural analysis revealed significant elongation of the C – P bond and the carbonyl group in the excited states, indicating electronic weakening associated with photochemical cleavage. Mulliken charge and spin density analyses showed that electronic redistribution is strongly localized in the acylphosphine oxide fragment, particularly in the triplet state. The simulated UV - Vis spectrum exhibits an intense absorption band in the UV region with a maximum at 375 nm, in agreement with experimental reports. The calculated HOMO - LUMO gap (3.891 eV) is consistent with the observed transition energy. These findings provide theoretical support for the Norrish Type I cleavage mechanism and highlight the importance of computational modeling for understanding photoinitiators used in restorative dentistry.

Keywords: DFT; TPO; dental resin; photoinitiators; TD-DFT; electronic properties

I. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais restauradores odontológicos tem evoluído significativamente nas últimas décadas, impulsionado pela busca por compósitos poliméricos com melhores propriedades mecânicas, estéticas e biológicas (SOUZA, 2025). Entre esses materiais, as resinas compostas fotopolimerizáveis ocupam posição de destaque, sendo amplamente empregadas em procedimentos clínicos devido à sua versatilidade e eficiência (SOUZA, 2023). O desempenho dessas resinas depende fortemente do sistema de fotoiniciação utilizado, responsável por converter a energia luminosa em espécies reativas capazes de promover a polimerização da matriz orgânica (WANG, 2021). Os fotoiniciadores desempenham papel central nesse processo, uma vez que suas propriedades ópticas e eletrônicas determinam a eficiência da absorção da luz, a geração de radicais livres e, conseqüentemente, o grau de conversão do material (DZWONKOWSKA-ZARZYCKA; SIONKOWSKA, 2024a). Tradicionalmente, a canforquinona (CQ) tem sido o fotoiniciador mais empregado em resinas dentárias. Entretanto, limitações associadas à sua baixa absorção em determinadas faixas do espectro visível, necessidade de co-iniciadores amínicos e potencial amarelamento do material têm motivado a busca por alternativas mais eficientes e estáveis (de Oliveira, 2015).

Nesse contexto, os fotoiniciadores à base de óxidos de fosfina, em especial o óxido de difenil (2,4,6 trimetilbenzoil) fosfina (TPO) (YIN, 2025) (KOWALSKA, 2022), têm atraído grande interesse científico e tecnológico. O TPO é classificado como um fotoiniciador do tipo Norrish I, caracterizado pela clivagem homolítica direta após excitação eletrônica

(ALLONAS, 2003), resultando na formação de radicais altamente reativos. Esse composto apresenta elevada absorvidade molar na região do ultravioleta, apresentando assim boa eficiência, e menor dependência de co-iniciadores, o que o torna particularmente promissor para aplicações odontológicas (DZWONKOWSKA-ZARZYCKA; SIONKOWSKA, 2024b) e industriais (XIE, 2020). Apesar de sua ampla utilização prática, muitos aspectos fundamentais relacionados ao comportamento eletrônico e fotoquímico do TPO ainda não são completamente compreendidos. A interpretação detalhada dos mecanismos de absorção, das transições eletrônicas envolvidas e do processo de clivagem fotoinduzida requer abordagens capazes de descrever fenômenos em nível molecular (ALLONAS, 2003). Nesse cenário, métodos de química computacional, especialmente aqueles baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), constituem ferramentas poderosas para investigar propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas de fotoiniciadores orgânicos. Estudos teóricos fundamentados em DFT e TD-DFT (Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo) permitem determinar com elevada precisão parâmetros como energias de orbitais moleculares, distribuição de densidade eletrônica e espectros de absorção simulados. Tais informações são essenciais para estabelecer correlações entre estrutura molecular e desempenho fotoquímico, contribuindo para o desenvolvimento racional de novos fotoiniciadores com propriedades otimizadas.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo teórico detalhado do fotoiniciador TPO utilizando métodos de DFT e TD-DFT. Busca-se investigar suas propriedades estruturais e eletrônicas, caracterizar as principais transições responsáveis pela absorção de luz e compreender, em nível molecular, os mecanismos associados ao processo de fotoiniciação. A partir dessa abordagem, pretende-se demonstrar a relevância da modelagem computacional como ferramenta complementar no desenvolvimento e aprimoramento de sistemas fotopolimerizáveis aplicados à odontologia restauradora.

II. METODOLOGIA

Todos os procedimentos computacionais foram realizados utilizando os programas, Avogadro (HANWELL, 2012) e Gaussian (FRISCH, 2013) para modelagem molecular e para estudos com DFT (Teoria do Funcional da Densidade) e TD-DFT (Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo). As geometrias foram otimizadas com o funcional B3LYP (BECKE, 1993) (LEE, 1988), que combina DFT com a correção de Hartree-Fock, permitindo uma descrição mais precisa das interações eletrônicas em sistemas moleculares. O funcional foi combinado com o conjunto de base 6-31+G(d). O espectro de absorção UV-Vis foram calculados usando a abordagem TD-DFT. A teoria dos orbitais moleculares foi utilizada para calcular o *gap* de energia a partir das energias do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO).

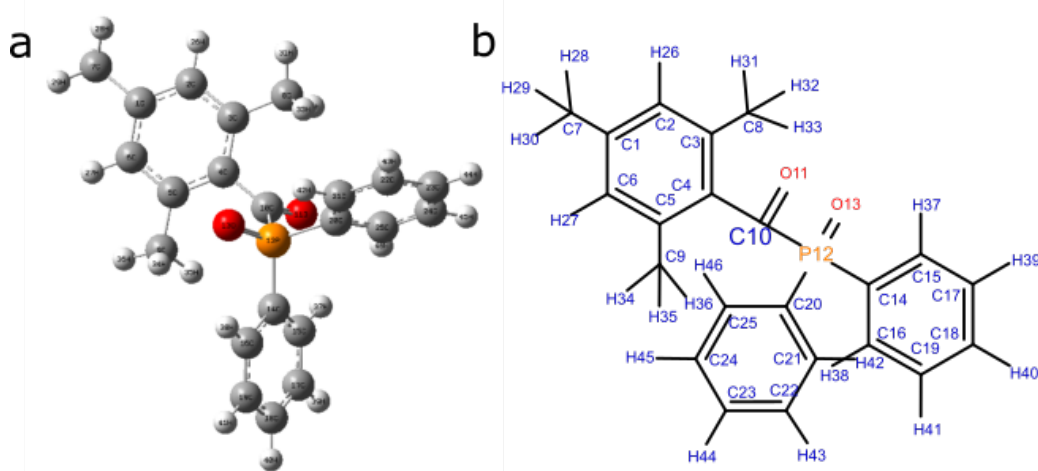
III. RESULTADOS E DICURSSÕES

III.1. Otimização Geométrica e Análise Estrutural

A Figura 1(a) apresenta a geometria otimizada do óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoi) fosfina (TPO) obtida no nível B3LYP/6-31+G(d), enquanto a Figura 1(b) mostra sua representação estrutural convencional. Com o objetivo de investigar a estrutura eletrônica do TPO, foram realizadas otimizações geométricas para o estado fundamental (S_0) e para o primeiro estado tripleto (T_1) empregando o funcional híbrido B3LYP usando um conjunto de base 6-31+G(d). De maneira análoga, o primeiro estado excitado singlete (S_1) foi otimizado utilizando a abordagem TD-DFT no mesmo nível de teoria TD/B3LYP/6-31+G(d).

A molécula apresenta um centro fosforado com geometria aproximadamente tetraédrica, ligado a dois grupos fenílicos, ao fragmento benzóil e ao oxigênio do grupo fosfina. O comprimento da ligação $P = O$ (1,5070 Å) encontra-se dentro da faixa típica para óxidos de fosfina, refletindo o caráter parcialmente duplo dessa ligação, associado à interação π envolvendo orbitais do fósforo e do oxigênio. As ligações $P - C$ ($P_{12} - C_{14} = 1,8336$ Å e $P_{12} - C_{20} = 1,8341$ Å) apresentam valores característicos de ligações simples $P - C$ em sistemas aromáticos, indicando estabilidade estrutural no estado fundamental. Já a ligação $C_{10} - O_{11}$ (1,2218 Å), correspondente à carbonila do grupo benzóil, apresenta comprimento típico de dupla ligação $C = O$, evidenciando elevada densidade eletrônica localizada nesse fragmento. Particular atenção deve ser dada à ligação $C_{10} - P_{12}$ (1,9201 Å), diretamente envolvida no mecanismo de clivagem do tipo Norrish I (KOWALSKA, 2021). Seu comprimento relativamente elevado, comparado a ligações $C - C$ simples, sugere menor rigidez estrutural e possível predisposição à ativação fotoquímica, o que é consistente com o papel do TPO como fotoiniciador do tipo I.

Figura 1: (a) Estrutura otimizada do TPO (diphenyl(2,4,6-Trimethylbenzoyl) Phosphine Oxide) no nível B3LYP/6-31+G(d) e (b) Estrutura química do TPO.



Os três anéis aromáticos presentes na estrutura do TPO desempenham papel fundamental na estabilização eletrônica da molécula e na modulação das transições eletrônicas responsáveis pela absorção na região do UV-Vis. Os comprimentos médios das ligações

C – C aromáticas no estado fundamental variam entre 1,397 Å e 1,404 Å, valores característicos de sistemas benzênicos com deslocalização π . Essa homogeneidade indica forte estabilização por ressonância e manutenção do caráter aromático. Nos estados excitados (S_1 e T_1), as variações geométricas são, em geral, pouco expressivas ($|\Delta| < 0,005$ Å) para a maioria das ligações aromáticas, indicando que o arcabouço π permanece estruturalmente preservado após a excitação eletrônica.

Esse comportamento demonstra que o sistema aromático atua como uma estrutura estabilizadora da redistribuição eletrônica, funcionando como um reservatório de densidade eletrônica capaz de amortecer perturbações estruturais induzidas pela excitação. Entretanto, algumas ligações no anel associado ao grupo benzóil apresentam variações ligeiramente mais pronunciadas, como: $C_3 - C_4$ (+0,0176 Å em S_1 ; +0,0066 Å em T_1) e $C_4 - C_5$ (+0,0124 Å em S_1 ; +0,0066 Å em T_1). Essas alterações indicam leve distorção do anel diretamente conjugado à carbonila, sugerindo participação ativa desse fragmento nas transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. O aumento dessas distâncias é consistente com redução parcial da ordem de ligação local devido à ocupação de orbitais antiligantes no estado excitado (LEGGESSE, 2017). Por outro lado, os anéis fenílicos ligados diretamente ao fósforo apresentam variações ainda menores, indicando maior rigidez estrutural e menor envolvimento direto no processo de reorganização geométrica após excitação. Isso sugere que esses anéis contribuem principalmente para a estabilização global da densidade eletrônica, sem sofrer perturbações estruturais significativas.

A Tabela 1 evidencia modificações estruturais relevantes em ligações diretamente envolvidas no processo fotoquímico. A ligação $C_{10} - P_{12}$ sofre alongamento de +0,0160 Å no estado S_1 e +0,0355 Å no estado T_1 . Esse alongamento é um indicativo claro de enfraquecimento eletrônico da ligação após excitação (LEGGESSE, 2017). O aumento mais expressivo no estado tripleto sugere que esse estado pode desempenhar papel fundamental no processo de clivagem homolítica. De maneira ainda mais pronunciada, a ligação carbonila $C_{10} - O_{11}$ apresenta alongamento de +0,0479 Å em S_1 +0,0544 Å em T_1 . Esse comportamento indica forte redistribuição eletrônica envolvendo o grupo carbonila, consistente com transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, que promovem ocupação de orbitais antiligantes associados a esse fragmento. Em contraste, observa-se leve encurtamento das ligações $P - C$ nos estados excitados, sugerindo reorganização compensatória da densidade eletrônica ao redor do centro fosforado. Essa redistribuição indica que a excitação promove rearranjo eletrônico localizado predominantemente na região carbonila-fósforo.

A geometria otimizada do TPO apresentou parâmetros estruturais em excelente concordância com dados cristalográficos previamente reportados na literatura (VEINOT, 2017). A análise vibracional realizada para o estado fundamental (S_0) não revelou a presença de frequências imaginárias, confirmando que a estrutura obtida corresponde a um mínimo verdadeiro na superfície de energia potencial (FORESMAN; FRISCH, 1996). Esse resultado valida a estabilidade geométrica do estado fundamental no nível teórico empregado.

III.2. Carga de Mulliken

A distribuição das cargas atômicas obtidas pelo método de Mulliken (MULLIKEN, 1955) para os estados fundamental, singleto excitado e tripleto do TPO permite uma avaliação

Tabela 1: Com os valores de distância interatômica para o estado S_0 e a diferença entre o estado excitado S_1 e o estado tripleto T_1 .

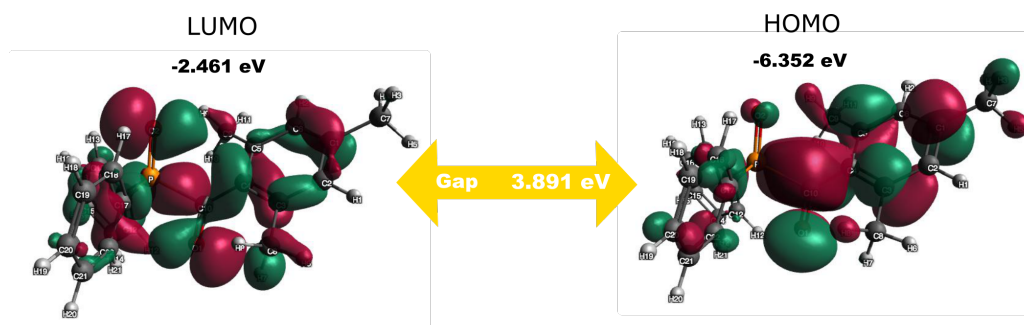
Parâmetros	S_0 [Å]	$\Delta(S_1 - S_0)$ [Å]	$\Delta(T_1 - S_0)$ [Å]	Parâmetros	S_0 [Å]	$\Delta(S_1 - S_0)$ [Å]	$\Delta(T_1 - S_0)$ [Å]
$C_1 - C_2$	1.3996	+0.0032	+0.0009	$P_{12} - C_{14}$	1.8336	-0.0074	-0.0066
$C_1 - C_6$	1.3984	-0.0001	+0.0004	$P_{12} - C_{20}$	1.8341	-0.0090	-0.0093
$C_1 - C_7$	1.5108	-0.0006	-0.0002	$C_{14} - C_{15}$	1.4046	-0.0010	-0.0020
$C_2 - C_3$	1.3977	-0.0048	-0.0011	$C_{15} - C_{16}$	1.4043	+0.0020	+0.0017
$C_2 - H_{26}$	1.0885	+0.0007	+0.0003	$C_{15} - C_{17}$	1.3970	-0.0003	+0.0001
$C_3 - C_4$	1.4173	+0.0176	+0.0066	$C_{15} - H_{37}$	1.0850	+0.0007	+0.0007
$C_3 - C_8$	1.5147	-0.0064	-0.0049	$C_{16} - C_{19}$	1.3968	-0.0013	-0.0010
$C_4 - C_5$	1.4135	+0.0124	+0.0066	$C_{16} - H_{38}$	1.0864	-0.0004	-0.0004
$C_4 - C_{10}$	1.4925	-0.0367	-0.0120	$C_{17} - C_{18}$	1.3981	+0.0000	-0.0003
$C_5 - C_6$	1.3982	-0.0005	-0.0002	$C_{17} - H_{39}$	1.0871	-0.0003	-0.0002
$C_5 - C_9$	1.5130	-0.0023	-0.0033	$C_{18} - C_{19}$	1.3975	+0.0008	+0.0005
$C_6 - H_{27}$	1.0884	+0.0004	+0.0003	$C_{18} - H_{40}$	1.0872	-0.0002	-0.0001
$C_{17} - H_{28}$	1.0956	+0.0035	+0.0034	$C_{19} - H_{41}$	1.0871	-0.0002	-0.0002
$C_7 - H_{29}$	1.0953	+0.0001	+0.0004	$C_{20} - C_{21}$	1.4035	+0.0004	+0.0009
$C_7 - H_{30}$	1.0987	-0.0017	-0.0028	$C_{20} - C_{25}$	1.4037	-0.0006	-0.0002
$C_8 - H_{31}$	1.0946	+0.0003	+0.0002	$C_{21} - C_{22}$	1.3976	-0.0010	-0.0012
$C_8 - H_{32}$	1.0953	+0.0020	+0.0017	$C_{21} - H_{42}$	1.0863	-0.0004	-0.0003
$C_8 - H_{33}$	1.0955	+0.0015	+0.0003	$C_{22} - C_{23}$	1.3970	+0.0009	+0.0011
$C_9 - H_{34}$	1.0954	-0.0015	-0.0004	$C_{22} - H_{43}$	1.0871	-0.0002	-0.0001
$C_9 - H_{35}$	1.0966	+0.0009	+0.0000	$C_{23} - C_{24}$	1.3991	-0.0004	-0.0002
$C_9 - H_{36}$	1.0948	+0.0008	+0.0005	$C_{23} - C_{44}$	1.0872	-0.0001	-0.0001
$C_{10} - O_{11}$	1.2218	+0.0479	+0.0544	$C_{24} - C_5$	1.3960	-0.0001	-0.0001
$C_{10} - P_{12}$	1.9201	+0.0160	+0.0355	$C_{24} - H_{45}$	1.0870	-0.0001	-0.0001
$P_{12} - O_{13}$	1.5070	+0.0049	-0.0008	$C_{25} - H_{46}$	1.0849	+0.0003	+0.0006

detalhada da redistribuição eletrônica associada ao processo de excitação fotoquímica. fornece uma descrição detalhada da redistribuição eletrônica associada ao processo de excitação fotoquímica. A análise comparativa entre esses estados evidencia alterações significativas na densidade eletrônica, refletindo a reorganização da distribuição de carga após a promoção eletrônica. As variações mais pronunciadas concentram-se no fragmento acilfosfinóxido, correspondente à unidade estrutural $P(=O) - C(=O)$, que desempenha papel central no mecanismo de clivagem do tipo Norrish I. Essa região apresenta mudanças consistentes com transferência parcial de densidade eletrônica envolvendo os orbitais não ligantes e π , indicando que a excitação eletrônica afeta diretamente a polarização da ligação $C - P$ e da carbonila. Tal comportamento corrobora o papel desse fragmento como centro reativo primário na etapa fotoinduzida de dissociação.

Conforme apresentado na Tabela 2, no estado fundamental, o átomo de fósforo apresenta carga positiva elevada (+0,5916), refletindo o caráter polarizado da ligação $P = O$ e sua natureza eletrofílica. Ao passar para o estado S_1 , observa-se redução dessa carga para +0,4039, indicando aumento da densidade eletrônica no centro fosforado. No estado T_1 , a carga assume valor intermediário (+0,4456), porém acompanhada por densidade de spin positiva significativa (+0,1776), evidenciando participação direta do fósforo na estabilização

do caráter radicalar do estado excitado. O oxigênio do grupo fosfina óxido mantém carga negativa acentuada em todos os estados, tornando-se ligeiramente menos negativo após excitação e apresentando densidade de spin positiva no estado T_1 , o que indica envolvimento secundário na redistribuição eletrônica. As alterações mais pronunciadas ocorrem no grupo carbonila. O carbono carbonílico (C_{10}), que apresenta carga levemente negativa em S_0 (0,0528), torna-se mais negativo no estado S_1 (0,2884), indicando aumento da densidade eletrônica nesse sítio. No estado T_1 , embora a carga permaneça negativa (0,1900), observa-se elevada densidade de spin positiva (+0,6741), enquanto o oxigênio carbonílico (O_{11}) apresenta densidade de spin ainda mais expressiva (+0,7012). Essa concentração de densidade de spin no fragmento $C=O$ evidencia que o estado tripleto possui forte caráter localizado na carbonila, consistente com uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$ envolvendo orbitais antiligantes do grupo carbonílico. Tal comportamento está em concordância com o alongamento da ligação $C=O$ observado na análise geométrica dos estados excitados. A ligação $C-P$, responsável pela clivagem fotoinduzida, apresenta redistribuição eletrônica coerente com o mecanismo Norrish Tipo I (KOWALSKA, 2021). A elevada densidade de spin localizada simultaneamente no carbono carbonílico e no fósforo no estado T_1 sugere enfraquecimento eletrônico dessa ligação e indica caráter parcialmente dissociativo. Essa evidência eletrônica reforça a interpretação estrutural previamente discutida, na qual o alongamento da ligação $C-P$ nos estados excitados indica predisposição à clivagem homolítica.

Figura 2: Isosuperfícies dos orbitais de fronteira da molécula estudada obtidas por cálculos de DFT. À esquerda, o orbital HOMO com energia de 6,352 eV; à direita, o orbital LUMO com energia de 2,461 eV. As cores verde e magenta representam fases opostas da função de onda. O gap eletrônico ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) calculado é de 3,891 eV, indicando a energia necessária para a transição eletrônica HOMO $\rightarrow$ LUMO.



Os anéis aromáticos exibem apenas pequenas variações de carga entre S_0 e S_1 , indicando redistribuição eletrônica moderada após excitação singlete. No estado T_1 , observa-se leve delocalização de densidade de spin em alguns carbonos aromáticos, porém com magnitudes significativamente inferiores às observadas no fragmento carbonilafósforo. Esse comportamento demonstra que o sistema aromático atua predominantemente como estabilizador eletrônico, promovendo dispersão parcial da densidade radicalar sem constituir o principal sítio reativo. De modo geral, a análise das cargas de Mulliken e das densidades de spin confirma que a excitação eletrônica no TPO promove reorganização eletrônica altamente localizada no fragmento carbonilafósforo, preservando a integridade estrutural dos anéis aromáticos. O estado tripleto apresenta caráter radicalar claramente definido nesse frag-

mento funcional, fornecendo suporte teórico consistente para o mecanismo de fotoclivagem do tipo Norrish I, no qual a ativação eletrônica da ligação C – P conduz à formação de radicais acila e óxido de fosfina (DZWONKOWSKA-ZARZYCKA; SIONKOWSKA, 2024b), responsáveis pela iniciação do processo de polimerização.

Tabela 2: Cargas atômicas de Mulliken (em unidade de carga elementar [e]) calculadas no nível de teoria B3LYP/6-31+G(d) para a estrutura otimizada no estado fundamental (S_0) e sua diferença entre os estados singlete (S_1) e tripleto (T_1).

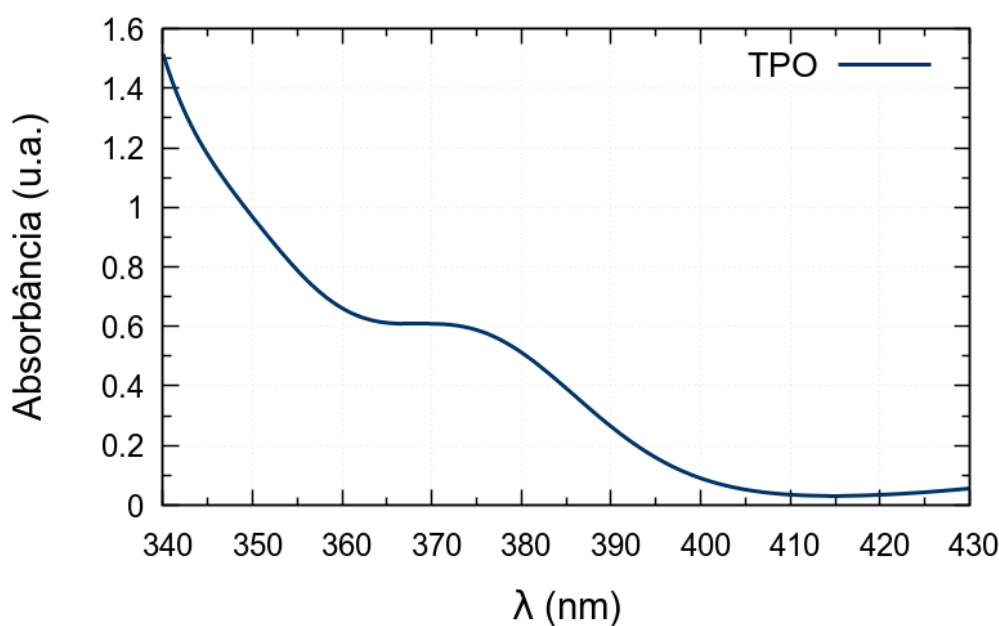
Átomos	$q(S_0)$	$\Delta q(S_1 - S_0)$	$\Delta q(T_1 - S_0)$	Átomos	$q(S_0)$	$\Delta q(S_1 - S_0)$	$\Delta q(T_1 - S_0)$
C ₁	0.464568	-0.035024	0.025455	C ₂₄	-0.584990	0.141244	0.024360
C ₂	-1.020964	0.320589	0.270758	C ₂₅	-0.298002	-0.066975	-0.161074
C ₃	0.604975	0.311774	0.115820	H ₂₆	0.173079	0.003077	-0.003308
C ₄	0.221079	-0.018817	-0.233264	H ₂₇	0.173347	0.002279	-0.002394
C ₅	0.742372	-0.199784	-0.002543	H ₂₈	0.211389	0.021117	0.015869
C ₆	-0.705645	-0.120152	-0.073174	H ₂₉	0.212662	-0.002251	-0.003616
C ₇	-0.651493	0.031748	-0.020160	H ₃₀	0.229485	-0.009377	-0.019957
C ₈	-0.943196	0.037389	-0.006907	H ₃₁	0.202803	-0.004044	-0.00286
C ₉	-0.993693	0.056145	0.121472	H ₃₂	0.248254	0.010855	-0.005564
C ₁₀	-0.052827	-0.235563	-0.137193	H ₃₃	0.235512	0.004509	0.010376
O ₁₁	-0.228636	-0.065080	0.009866	H ₃₄	0.289163	0.006573	-0.012144
P ₁₂	0.591628	-0.187743	-0.146045	H ₃₅	0.229496	-0.008037	-0.00244
O ₁₃	-0.701882	0.030088	0.090628	H ₃₆	0.205957	-0.003455	-0.008703
C ₁₄	0.271440	-0.132332	-0.211243	H ₃₇	0.217825	0.01009	0.012973
C ₁₅	-0.426116	-0.039390	0.05658	H ₃₈	0.227967	-0.005542	-0.008632
C ₁₆	0.127945	0.059256	0.030262	H ₃₉	0.184799	-0.001062	0.002731
C ₁₇	-0.404211	0.042184	0.027129	H ₄₀	0.183310	-0.001268	0.002258
C ₁₈	-0.231554	0.017801	0.044196	H ₄₁	0.185295	-0.00125	0.001792
C ₁₉	-0.105361	0.001194	-0.029726	H ₄₂	0.234509	-0.001941	-0.006294
C ₂₀	0.171616	0.185498	0.498600	H ₄₃	0.185391	-0.000867	0.001197
C ₂₁	0.071444	-0.107997	-0.206192	H ₄₄	0.182887	-0.000635	0.001477
C ₂₂	-0.101133	-0.000235	0.013948	H ₄₅	0.184243	-0.000453	0.001741
C ₂₃	-0.217980	-0.049974	-0.079408	H ₄₆	0.203241	0.005839	0.003354

III.3. Orbitais Moleculares de Fronteira e Espectro de Absorção Eletrônica

A Figura 2 ilustra a distribuição espacial dos orbitais moleculares de fronteira do TPO, evidenciando o HOMO e o LUMO, bem como o *gap* energético calculado de 3,891 eV. Observa-se que o HOMO apresenta caráter predominantemente π , com densidade eletrônica distribuída principalmente sobre os anéis aromáticos e parcialmente sobre o fragmento carbonilafosfinóxido, enquanto o LUMO exibe maior contribuição π^* concentrada na região da carbonila e do átomo de fósforo. Essa diferença na localização da densidade eletrônica indica que a excitação envolve uma redistribuição intramolecular de carga do sistema aromático para o grupo acilfosfina, comportamento compatível com a natureza das transições responsáveis pela absorção no UV próximo e com o mecanismo fotoquímico do tipo Norrish I (KOWALSKA, 2021) característico desse fotoiniciador.

Na Figura 3 vemos o espectro de absorção UV-Vis do TPO que apresenta banda intensa na região do UV próximo ($\approx 340 - 400$ nm) com o máximo em 375 nm. Valores experimentais semelhantes foram reportados com dados próximos a 380 nm por Miletic et al. (380 nm) (MILETIC; SANTINI, 2012), Deng et al. (DENG, 2020), Dietlin c. et al. (DIETLIN, 2020), Pivesso et al. (PIVESSO, 2023), Dzwonkowska-Zarzycka et al. (DZWONKOWSKA-ZARZYCKA; SIONKOWSKA, 2024b) e por Qin et al (QIN, 2023), corroborando o comportamento característico de fotoiniciadores do tipo acilfosfina. Essa absorção está associada principalmente à transição eletrônica envolvendo os orbitais de fronteira (HOMO $\rightarrow$ LUMO), com caráter predominante $\pi \rightarrow \pi^*$ e contribuição do fragmento acilfosfinóxido. O valor do *gap* HOMO - LUMO calculado (3,891 eV) é compatível com a posição energética da banda observada, considerando as limitações inerentes às energias de orbitais de Kohn-Sham em DFT. Esses resultados confirmam a coerência entre a estrutura eletrônica obtida teoricamente e o comportamento espectroscópico esperado para o sistema.

Figura 3: Espectro de absorção do TPO na região de 340 - 430 nm. Observa-se banda intensa na região do UV próximo, com máximo de absorção em 375 nm.



IV. CONCLUSÃO

Este estudo investigou as propriedades estruturais e eletrônicas do TPO por meio de cálculos DFT e TD-DFT no nível B3LYP/6-31+G(d). A otimização geométrica confirmou que o estado fundamental é estável, enquanto os estados excitados apresentam alterações estruturais concentradas no fragmento óxido de acilfosfina, região diretamente envolvida no processo fotoquímico.

O alongamento das ligações C – P e C = O nos estados excitados, especialmente no tripleto, indica enfraquecimento eletrônico compatível com a clivagem homolítica do tipo Norrish I. As análises de cargas e densidade de *spin* mostraram redistribuição eletrônica

predominante na região carbonilafósforo. A transição HOMO (π) LUMO (π^*) evidencia transferência intramolecular de carga, e enquanto o *gap* calculado está em concordância com a banda de absorção no UV próximo. Em conjunto, os resultados confirmam a ativação seletiva da ligação C – P, após excitação, e reforçam a importância da modelagem computacional na compreensão de fotoiniciadores para aplicações odontológicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelo apoio financeiro e fomento recebido (Processo/Auxílio 00193-00001713/2024-10 e 00193-00001680/2024-16). Agradecemos ao Programa de Iniciação Científica da UnB (ProIC/DPG/UnB - 2025/2026).

REFERÊNCIAS

- ALLONAS, X.; LALEVÉ, J.; FOUASSIER, J.-P. Investigation of cleavage processes in photoinitiators: from experiments to molecular modeling. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 159, n. 2, p. 127–133, 2003. ISSN 1010-6030. Photopolymerisation. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603003001771>>.
- BECKE, A. D. Density - functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 04 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.464913>>.
- de Oliveira, D. C. R. S.; ROCHA, M. G.; GATTI, A.; CORRER, A. B.; FERRACANE, J. L.; SINHORET, M. A. C. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different led wavelengths. *Journal of Dentistry*, v. 43, n. 12, p. 1565–1572, 2015. ISSN 0300-5712. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300571215300403>>.
- DENG, Y.; LI, J.; HE, Z.; HONG, J.; BAO, J. Urethane acrylate-based photosensitive resin for three-dimensional printing of stereolithographic elastomer. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137, n. 42, p. 49294, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.49294>>.
- DIETLIN, C.; TRINH, T. T.; SCHWEIZER, S.; GRAFF, B.; MORLET-SAVARY, F.; NOIROT, P.-A.; LALEVÉ, J. New phosphine oxides as high performance near- uv type i photoinitiators of radical polymerization. *Molecules*, v. 25, n. 7, 2020. ISSN 1420-3049. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/25/7/1671>>.
- DZWONKOWSKA-ZARZYCKA, M.; SIONKOWSKA, A. Photoinitiators for medical applications – the latest advances. *Molecules*, v. 29, n. 16, p. 3898, 2024.
- DZWONKOWSKA-ZARZYCKA, M.; SIONKOWSKA, A. Photoinitiators for medical applicationsthe latest advances. *Molecules*, v. 29, n. 16, 2024. ISSN 1420-3049. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/29/16/3898>>.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2. ed. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996.

FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 09, Revision D.01*. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2013.

HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, v. 4, n. 1, p. 17, 2012. Disponível em: <<http://avogadro.cc/>>.

KOWALSKA, A.; SOKOLOWSKI, J.; BOCIONG, K. The photoinitiators used in resin based dental composite: a review and future perspectives. *Polymers*, v. 13, n. 3, 2021. ISSN 2073-4360. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/13/3/470>>.

KOWALSKA, A.; SOKOLOWSKI, J.; SZYNKOWSKA-JÓWIK, M. I.; GOZDEK, T.; KOPACZ, K.; BOCIONG, K. Can tpo as photoinitiator replace golden mean camphorquinone and tertiary amines in dental composites? testing experimental composites containing different concentration of diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 23, n. 19, 2022. ISSN 1422-0067. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1422-0067/23/19/11594>>.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>.

LEGGESSE, E. G.; TONG, W.-R.; NACHIMUTHU, S.; CHEN, T.-Y.; JIANG, J.-C. Theoretical study on photochemistry of irgacure 907. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 347, p. 78–85, 2017. ISSN 1010-6030. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603017306767>>.

MILETIC, V.; SANTINI, A. Optimizing the concentration of 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide initiator in composite resins in relation to monomer conversion. *Dental Materials Journal*, v. 31, n. 5, p. 717–723, 2012.

MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on lcaomo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 10 1955. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1740588>>.

PIVESSO, B. P.; CAVALHEIRO, E. T. G.; PALHARES, T. N.; NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C. 3d printed dental prostheses using tpo-initiated photopolymerization. effect of the photoinitiator concentration and the use of a uv-blocker. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, Taylor & Francis, v. 62, n. 4, p. 433–442, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/25740881.2022.2121217>>.

QIN, H.; YANG, D.; ZHAO, J.; LENG, J.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; HAO, M.; CUI, J.; YUAN, H. Effect of substitution on light-curable properties in diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide: Dft and td-dft calculations. *Materials Today Communications*, v. 35, p. 106071, 2023. ISSN 2352-4928. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492823007626>>.

SOUSA, G. da Silva de; PESSOA, K. D.; FONSECA, T. S. da. Resinas compostas e cerâmicas na odontologia estética: perspectivas atuais em dentística restauradora. *Brazilian Journal of Health Review*, v. 8, n. 3, p. e80152, Jun. 2025.

SOUZA, P. D. G. L. e; LIMA, L. V.; BIZARRIA, G. de C.; SILVA, E. D. da; ANGELIM, L. M.; ALVES, A. F. A.; AMARO, M. da P. L. L.; NETO, M. C. de O. Nanotecnologia nos materiais odontológicos: Da restauração À regeneração tecidual dentinária. v. 3, p. 1690116921, out. 2023. Disponível em: <<https://ojs.revistacontemporanea.com/ojs/index.php/home/article/view/1834>>.

VEINOT, A. J.; RAMGOOLAM, K.; GIFFIN, N. A.; MASUDA, J. D. Crystal structure of bis(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphine oxide. *Molbank*, v. 2017, n. 3, 2017. ISSN 1422-8599. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1422-8599/2017/3/M957>>.

WANG, K.; LI, B.; NI, K.; LI, B.; WANG, Z. Optimal photoinitiator concentration for light-cured dental resins. *Polymer Testing*, v. 94, p. 107039, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941820322686>>.

XIE, G.; SHUAI, Z.; HUANG, Y.; YU, M.; ZENG, Z.; YANG, J. Use of floating acylphosphine oxide-based photoinitiators to reduce surface oxygen inhibition of uv-led photopolymerization. *Progress in Organic Coatings*, v. 147, p. 105716, 2020. ISSN 0300-9440. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030094401931700X>>.

YIN, J.; ZHANG, Y.; GRAFF, B.; DIETLIN, C.; SCHMITT, M.; MORLET-SAVARY, F.; PETITHORY, T.; PIEUCHOT, L.; ZHANG, J.; XU, Y.; BECHT, J.-M.; LALEVÉ, J.; XIAO, P. 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide (tpo) analog: a non-cytotoxic type-i photoinitiator for free radical photopolymerization. *Green Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 27, p. 1451–1461, 2025. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D4GC04127E>>.