



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA



GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

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

CRISTTOFER DE MOURA SANTOS

Porto Alegre, 2016.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA



GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

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

CRISTTOFER DE MOURA SANTOS

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino "Trabalho de conclusão de curso-QUI" do curso de Química, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo F.B. Gonçalves

Porto Alegre, 2016.

Agradeço ao Grupo de química teórica por todos os recursos computacionais oferecidos; ao professor Paulo F.B Gonçalves por me orientar e auxiliar; a Josene M. Toldo pelo auxílio e as discussões dos resultados; a minha família pelo apoio; a minha companheira pela paciência e incontáveis auxílios; a todos que de alguma forma contribuíram para tornar esse trabalho realidade.

Resumo

Moléculas da classe Bis-arilsulfenil- benzo-2,1,3-tiadiazol são de grande interesse, devido a suas propriedades fotofísicas, elas são utilizadas desde a indústria farmacêutica até aplicações em tecnologias envolvendo luz. Este trabalho tem por finalidade estudar e caracterizar as propriedades fotofísicas de moléculas das classes Bis-arilsulfenil- benzo-2,1,3-tiadiazol (estruturas 3a a 3f) e bis-arilselenil-benzo-2,1,3-tiadiazol (estruturas 5a a 5d) através de cálculos teóricos, buscando também uma possível transferência de carga no sistema. Para a realização dos cálculos, foram utilizados os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP com os conjuntos de base cc-pVDZ e jun-cc-pVTZ. Inicialmente, a geometria de todas as estruturas foi otimizada utilizando os dois funcionais e o conjunto de base cc-pVDZ, em seguida, através de métodos de TD-DFT e o conjunto de base jun-cc-pVTZ, foram obtidos os comprimentos de onda de absorção e de emissão (λ_{abs} e λ_{em} , respectivamente), a força do oscilador (f_e) e o momento de dipolo (μ) referentes as transições do estado fundamental para o primeiro estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$). Os comprimentos e ângulos de ligação apresentaram um resultado próximo com os dois funcionais, mas os ângulos diedros e os dados obtidos referentes a transição $S_0 \rightarrow S_1$ se mostraram diferentes. Quando comparados a dados experimentais, os resultados obtidos com o método CAM-B3LYP tiveram melhor proximidade, indicando que essa metodologia descreve melhor esse tipo de sistema; validando este método e o utilizando para discutir os demais dados obtidos. Após finalizar os cálculos, a forma dos orbitais HOMO e LUMO foi obtida, a fim de estudar possíveis transferências de carga no sistema. Esses orbitais indicam uma transição do tipo π - π^* que, em conjunto com outros dados, permite propor uma possível transferência de carga. Para ampliar o estudo desses sistemas, ainda foi mapeada a superfície de potencial eletrostático de cada molécula, analisando como a carga se distribui nas estruturas ao longo da transição.

Abstract

Bis-arylsulfenyl-benzo-2,1,3-thiadiazole class of molecules are of great interest because of their photophysical properties. They are used from the pharmaceutical industry to applications in light-technologies. The aim of this work is to study and characterize the photophysical properties of Bis-arylsulfenyl-benzo-2,1,3-thiadiazole (structures 3a to 3f) and Bis-arylselenyl-benzo-2,1,3-thiadiazole (structures 5a to 5d) classes of molecules using theoretical calculations and also search for a possible charge transfer in them. To perform the calculations, the functionals PBE1PBE and CAM-B3LYP were used with the basis set cc-pVDZ and jun-cc-pVTZ. Initially, the geometry of all structures were optimized using the two functionals and the basis set cc-pVDZ. After that the TD-DFT methods and the basis set jun-cc-pVTZ, was used to obtain λ_{abs} , λ_{em} , f_e and μ of the transitions $S_0 \rightarrow S_1$. The bond lengths and bond angles presented a close result with the two functionals, but the dihedral angles and the data obtained for the transition $S_0 \rightarrow S_1$ were different. When compared to experimental data, the results obtained with the CAM-B3LYP method had better proximity, indicating that this methodology better describes this type of system and validate the method used. The results with CAM-B3LYP were used to explain rest of the data obtained. After completing the calculations the form of the HOMO and LUMO orbitals was obtained in order to study a possible charge transfer in the system, the results showed that these orbitals have a π - π^* transition. The orbital's transition together with other data indicates a possible charge transfer. To extend the study of these systems the electrostatic potential surface of each molecule was also mapped to analyze how the charge distributes in the structures along the transition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura base do benzotiazol, que dá origem a seus derivados.	10
Figura 2: Estrutura geral da molécula BTB, a qual dá origem a diversos derivados.	10
Figura 3: Estruturas propostas para o estudo.	13
Figura 4: a) Estrutura geral dos derivados de BTB mais comuns; b) Intermediário utilizado em síntese para obtenção de diversos compostos.	16
Figura 5: Diferentes geometrias testadas na molécula 3b, para obter a conformação de menor energia, o método utilizado foi PBE1PBE. As energias são apresentadas em Hartree.	23
Figura 6: Geometrias otimizadas para todos os sistemas, no S_0 e S_1 com o funcional CAM-B3LYP.	24
Figura 7: Influência do solvente nos comprimentos de ligação e ângulos na molécula 3b.	29
Figura 8: Forma dos orbitais HOMO e LUMO das moléculas 3b e 5a.	32
Figura 9: Superfícies de potencial eletrostático obtidas para todas as estruturas no estado fundamental e excitado.	35

LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

Tabela 1: Comparação entre os funcionais utilizados e os dados experimentais, onde: a) PBE1PBE b)CAM-B3LYP c) Dados experimentais.	25
Tabela 2: Outros dados para comparação entre os funcionais a)CAM-B3LYP b)PBE1PBE.	27
Tabela 3: Dados obtidos para a estrutura 5a no estado fundamental e no estado excitado.	30

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

S ₀	Estado fundamental de um sistema
S ₁	Primeiro estado excitado singlete de um sistema
DFT	Teoria do funcional da densidade
TD-DFT	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo
HOMO	Orbital molecular de mais alta energia ocupado
LUMO	Orbital molecular de mais baixa energia desocupado
UV-vis	Espectroscopia que abrange a região que inicia na luz visível e vai até o ultravioleta no espectro eletromagnético da luz
IR	Infravermelho (do inglês <i>InfraRed</i>)
PCM	Modelo do contínuo polarizável
IEF-PCM	Formalismo da equao integral do PCM
SCF	Campo auto consistente
CI	Interao de configurao
HF	Método de Hartree-Fock

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
1.1 Aplicações de algumas estruturas.....	11
1.2 Objetivo Geral.....	12
1.3- Objetivos Específicos.....	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 Derivados de BTDs	15
2.2- Metodologias computacionais utilizadas	17
3. METODOLOGIA	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 – Geometria	23
4.2 – Comparação dos resultados	25
4.2.1- Mudanças estruturais	28
4.2.2- Análise dos resultados	30
4.3 – Análise dos Orbitais.....	32
4.4 – Superfícies de potencial eletrostático	34
5 - CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS	37
APÊNDICES.....	43

1- INTRODUÇÃO:

O estudo químico de compostos orgânicos é bastante amplo: ao longo dos anos muitas reações, bem como características desses compostos, foram amplamente estudadas e são consideradas consolidadas, encontrando-se na literatura tabelas de dados que permitem consultá-las. ^[1] Contudo, continuam a surgir cada vez mais desafios para a química orgânica, devido à demanda por novas tecnologias, a ampliação da indústria farmacêutica, dentre outros.

Compostos orgânicos cíclicos sempre foram destaques em pesquisas, o que acontece principalmente porque esses compostos são peças-chave em diversas reações. Eles podem ser utilizados como intermediários destas ou mesmo o produto desejado pode conter este tipo de estrutura.

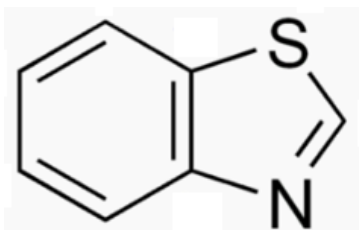
A fim de estudar melhor os compostos orgânicos e descobrir como eles reagem frente às inúmeras condições reacionais possíveis, os químicos buscam metodologias que os permitam entender as reações, assim como sínteses mais rentáveis, eficientes e simples de serem feitas. Reações orgânicas bastante estudadas são as que envolvem formação de ligação entre compostos, como, por exemplo, a formação da ligação carbono-nitrogênio (C-N) que foi amplamente estudada, possuindo diversas propostas reacionais tanto para formação de aminas e amidas ^[8,9], quanto para a formação de compostos heterocíclicos. ^[2]

A ligação carbono-enxofre (C-S) se mostrou importante também devido a uma série de compostos interessantes em que ela está presente, isso levou a diversos estudos que aprofundaram a explicação de como essa ligação pode ser formada. Desses estudos merecem destaque: o estudo onde a ligação é formada utilizando metais de transição como catalisador ^[3], o estudo específico em que o ferro é usado como catalisador para formar a ligação ^[4], o estudo onde são sintetizados compostos heterocíclicos contendo enxofre baseado no ciclo catalítico que utiliza um metal como catalisador para formação da ligação C-S ^[5], assim como um trabalho que mostra diversas possíveis sínteses e aplicações das reações de formação da ligação C-S. ^[7]

Com o desenvolvimento das técnicas citadas anteriormente, foi possível desenvolver sínteses para a classe de moléculas benzotiazol cuja estrutura geral é mostrada na figura 1. Essa molécula possui aplicações na área farmacêutica ^[6], e

após tudo que se obteve, no que diz respeito à formação de ligações C-S e C-N, foi possível propor sínteses melhores para esses sistemas, possibilitando um estudo mais aprofundado dessas moléculas. [3, 4, 5]

Figura 1: Estrutura base do benzotiazol, que dá origem a seus derivados.

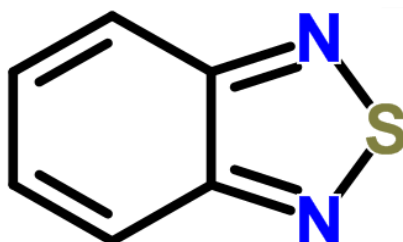


Compostos heterocíclicos também apresentam aplicação na área de compostos de coordenação, pois alguns desses são capazes de formar complexos com metais que dificilmente poderiam ser sintetizados de outra maneira. [10]

Os compostos que contêm nitrogênio (N) e enxofre (S) são bastante estudados, pois eles são intermediários em muitas sínteses. [11] Sua estrutura fornece a estes compostos propriedades eletrônicas interessantes e, além disso, ainda são encontrados com certa abundância em compostos naturais. Assim, suas características chamam atenção em muitos estudos fotofísicos.

Algumas dessas moléculas contendo heteroátomos, que aparecem com frequência em estudos, são os derivados do benzo-2,1,3-tiadiazol (BTD) cuja estrutura geral é mostrada na Figura 2, essa estrutura possui diversas aplicações. Dentre algumas possíveis aplicações estão: utilização em diodos orgânicos emissores de luz (do inglês “organic light-emitting diodes”, OLEDs), mapeamento de alguns tipos de célula, fungicida, herbicida ou antibiótico. Além de conter uma estrutura eletrônica capaz de realizar, em determinadas condições, transferência de carga ao passar do S_0 para o S_1 .

Figura 2: Estrutura geral da molécula BTD, a qual dá origem a diversos derivados.



Uma classe importante de moléculas é o Bis-arilsulfenil-BTD, que aparece em diversos estudos sobre derivados de BTD [16, 17, 18], há bastante interesse na estrutura eletrônica dessa classe de moléculas [19, 20, 22]. Estudos dos mais diversos são feitos nesse tipo de sistema com uso de métodos teóricos, visto que em sua maioria eles são capazes de prever com boa precisão o seu comportamento fotofísico.

Utilizando a DFT e TD-DFT, muitos pesquisadores conseguem obter resultados próximos aos dados experimentais, conforme a literatura mostra. [21, 23, 26] Mas os métodos de química quântica computacional fornecem, por vezes, dados inacessíveis do ponto de vista experimental, como a forma dos orbitais HOMO e LUMO ou o valor absoluto da energia de uma determinada molécula.

Embora muitos estudos sobre as moléculas de Bis-arilsulfenil-BTDs tenham sido feitos, tanto teóricos quanto experimentais, viu-se que a síntese e caracterização direta desse tipo de sistema são pouco exploradas. Esse trabalho se propõe a utilizar métodos de DFT e TD-DFT para caracterização de uma classe de moléculas Bis-arilsulfenil-BTDs e Bis-arilselenil-BTDs, determinando como as propriedades fotofísicas são alteradas ao passar do S_0 para o S_1 . Em cada cálculo será incluída a influência do solvente no sistema, a fim de verificar se o método utilizado o descreve bem; além do auxílio de dados experimentais, permitindo a validação dos métodos utilizados.

1.1- Aplicações de algumas estruturas:

Os produtos derivados do BTD são importantes moléculas que auxiliam no estudo fotofísico de estruturas, e têm aplicações das mais diversas, dentre as quais:

1. Estudar a síntese e caracterização de derivados de BTDs aplicados a OLEDs, a tecnologias envolvendo luz e ainda aplicações biológicas para esses compostos. [12]

2. Fazer um estudo teórico, utilizando os funcionais PBE1PBE [36] e B3LYP [33,35], de uma série de derivados de BTDs em conjunto com o estudo experimental das mesmas a fim de caracterizar suas estruturas e uma rota sintética para elas. [13]

3. Estudar derivados de BTD contendo furanos, utilizando o método teórico B3LYP. Analisando primeiramente o monômero dessa estrutura, e em seguida algumas possíveis formas poliméricas (do dímero ao pentâmero) para

determinar a energia do gap HOMO-LUMO e ainda verificar a possibilidade de uma transferência de carga intramolecular. ^[14]

4. Estudar a protonação seletiva de uma série de cromóforos para um estudo experimental, e o método teórico B3LYP para um estudo teórico. Para isso, após a síntese das moléculas, analisou-se a protonação através de espectros de UV-vis e IR e feita a comparação com o método teórico – a partir da distribuição de carga no sistema e o estudo da energia do gap HOMO-LUMO de forma a complementar esse estudo. ^[15]

1.2- Objetivo geral:

Este trabalho tem por objetivo utilizar métodos de química quântica computacional para caracterizar, do ponto de vista fotofísico, uma série de moléculas da classe dos Bis-Arilsulfenil-BTDs e Bis-Arilselenil-BTDs cujas estruturas são mostradas na figura 3.

O estudo utiliza a DFT e TD-DFT para calcular as propriedades das moléculas e o IEF-PCM para descrever o efeito do solvente. Os cálculos da geometria das estruturas, assim como de suas propriedades, foram efetuados com dois funcionais: PBE1PBE e CAM-B3LYP. ^[41]

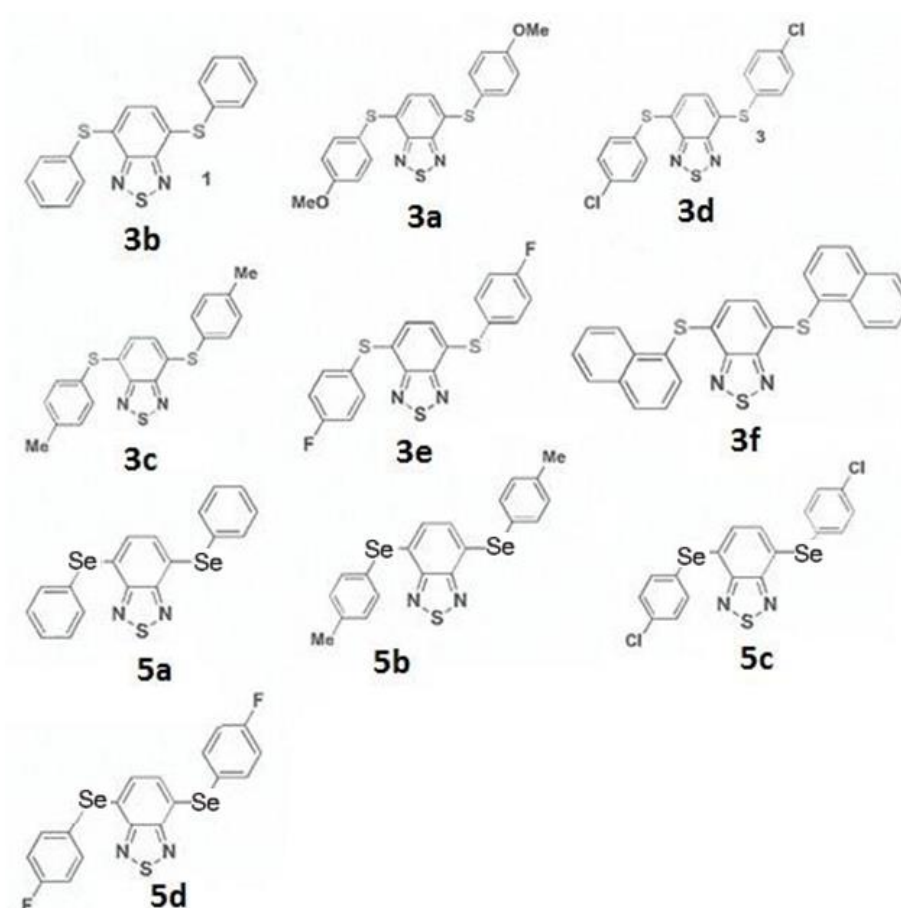
1.3- Objetivos Específicos:

As etapas necessárias para desenvolver esse trabalho são:

- Primeiramente, utilizando o método semi-empírico PM6, efetuar uma análise conformacional para buscar a conformação de cada molécula que apresenta menor energia;
- Utilizando a conformação obtida anteriormente, fazer a otimização da geometria de cada sistema no S_0 e S_1 , com os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP;
- A partir da geometria otimizada, calcular as propriedades dos sistemas. São elas: comprimento de onda de absorção (λ_{abs}) e emissão (λ_{em}), força do oscilador (f_e) e momento de dipolo (μ);
- Em cada sistema, incluir o efeito de solvente;
- Comparar os resultados obtidos com dados experimentais;

- Verificar como o solvente interfere nos espectros de absorção e de emissão de cada sistema individualmente;
- Verificar como a geometria e os espectros, de absorção e de emissão, são alterados ao trocar os átomos de S laterais por Selênio (Se);
- Verificar a influência dos diferentes substituintes (genericamente serão chamados de R) ligados aos átomos de S/Se laterais que foram propostos para cada sistema;
- Analisar os orbitais HOMO e LUMO verificando possíveis transições no sistema;
- Analisar a superfície de potencial eletrostático de cada sistema, verificando como a carga se distribui quando a molécula realiza a transição $S_0 \rightarrow S_1$;

Figura 3: Estruturas propostas para o estudo.



Das estruturas propostas que são apresentadas na figura 3, as estruturas que vão de 3a a 3f se referem à classe dos Bis-arilsulfenil-BTDs enquanto as que vão de 5a a 5d se referem à classe dos Bis-arilselenil-BTDs.

As estruturas 3b e 5a são as mais simples de cada classe de moléculas, sendo as outras estruturas baseadas nestas, mas contendo substituições no anel benzênico na posição para em relação ao S ou Se, com exceção da molécula 3f onde outro anel se encontra ligado. Os dados reportados nesse trabalho, assim como a numeração/nomeação das estruturas, foram publicados conforme a referência 38.

2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – Derivados de BTDs

A molécula de BTB, assim como seus derivados, é alvo de estudos tanto experimentais quanto teóricos, desde o século passado. A estrutura de um dos derivados das BTBs com diversas aplicações é mostrada na figura 4b, enquanto que a estrutura geral de seus derivados aparece na figura 4a. Espera-se dessa estrutura uma grande conjugação π , devido às várias estruturas cíclicas ligadas em conjunto, havendo ainda a possibilidade de aumentar essa conjugação no caso de R1 e R4 aumentarem as ligações duplas conjugadas.^[13]

Viu-se que esse tipo de estrutura poderia ser aplicado a tecnologias envolvendo luz, pois o heterociclo central é um forte acceptor de elétrons e pode ser útil para ajustar diferentes propriedades fotofísicas de compostos com ligações π conjugadas.

Os derivados de BTB com ligações π conjugadas nos carbonos 4 e 7 (figura 4) são estruturas bastante estudadas.^[22, 24, 26, 27] Esses derivados são sintetizados de maneira mais simples quando os substituintes são halogênios, conforme mostra a figura 4b com o substituinte sendo bromo, onde a molécula contendo átomos de halogênio pode sofrer reações de acoplamento levando aos produtos desejados.^[13]

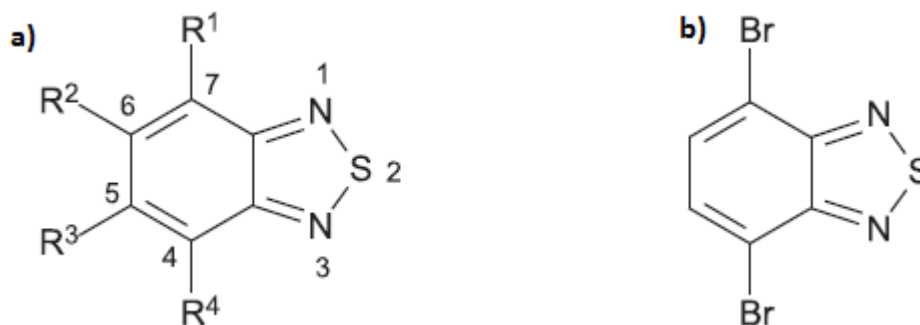
Nas últimas décadas os derivados de BTB ganharam cada vez mais importância, devido à busca de novas fontes de energia renovável, que possuam alta eficiência e baixo custo. Isso levou à busca por cromóforos que sejam fortes doadores de elétrons para serem utilizados em pesquisas na área de células solares, OLEDs, condutores e semicondutores, dentre outras aplicações que surgiram posteriormente.^[22, 23, 24]

Mas, embora as estruturas derivadas possam ser sintetizadas e estudadas em laboratório, tornou-se necessário um estudo mais detalhado de suas propriedades intrínsecas a fim de melhorar e aperfeiçoar suas aplicações tecnológicas. Para isso, os cálculos de química quântica computacional se tornaram interessantes para auxiliar a descrever propriedades que experimentalmente não são possíveis, como a energia do gap HOMO/LUMO, por exemplo, ou dificilmente observáveis, como prever possíveis transferências de carga no sistema, etc.

Um dos primeiros trabalhos envolvendo química quântica computacional nessa classe de estruturas feito por Strassner e Fabian^[25] já utiliza métodos de DFT

e teorias pós-HF como o método MP2, o método QCISD e variações desses métodos, para calcular comprimento de ligação e energia para esse tipo de sistema.

Figura 4: a) Estrutura geral dos derivados de BTB mais comuns; b) Intermediário utilizado em síntese para obtenção de diversos compostos.



Trabalhos teóricos posteriores [13, 14, 16, 45], em sua maioria, utilizam a DFT para descrever os sistemas e calcular suas propriedades. Na maioria dos casos, essa teoria fornece resultados comparáveis aos obtidos experimentalmente.

As pesquisas com a classe de moléculas Bis-arilsulfenil-BTB tem progredido ao longo dos anos, fornecendo resultados cada vez melhores para pesquisas de novas tecnologias. A busca por melhores rendimentos para a síntese desse tipo de estrutura também é essencial, visto que as reações têm baixo rendimento e os produtos obtidos possuem um alto valor agregado devido a sua alta aplicabilidade, para isso cálculos teóricos permitem, cada um com sua precisão computacional, descrever a estrutura estável de uma molécula para prever se sua reação de formação levará ao produto mais favorável. Nos cálculos teóricos, usualmente se calcula o comprimento de onda de absorção e de emissão, assim como a força do oscilador e o momento de dipolo, visto que λ_{abs} e λ_{em} podem ser obtidos experimentalmente. Quando esses são próximos aos calculados, o sistema é bem descrito pela metodologia usada e os outros dados calculados são atribuídos ao mesmo.

A descoberta e o estudo desse tipo de estrutura também levaram a outras aplicações em áreas acadêmicas, pois os derivados de BTB apresentam propriedades de fotoluminescência, devido ao grupamento cromóforo em sua estrutura. [28] Aplicações surgem na área biológica, relacionado à biomarcadores, pois – devido às propriedades estruturais apresentadas por essa classe de

moléculas – elas podem ter seu percurso detectado ao longo de uma trajetória em um dado sistema biológico ao serem inseridas no mesmo. ^[29]

2.2- Metodologias computacionais utilizadas

A DFT é uma teoria criada com base nos dois teoremas de Hohenberg–Kohn, onde o primeiro demonstra que as propriedades do estado fundamental para um sistema com muitos elétrons, podem ser unicamente determinadas utilizando a densidade eletrônica, dependente de três coordenadas espaciais, demonstrando que o potencial externo (ou seja, a energia total do sistema) pode ser descrito por um único funcional da densidade. O segundo teorema diz que, o funcional da energia do estado fundamental leva a um mínimo de energia se e somente se, a densidade do estado fundamental tiver seu valor verdadeiro determinado. ^[30a]

Essa teoria, posteriormente aprimorada por W. Kohn e L. J. Sham ^[30b], reduziu o problema de elétrons interagindo com um potencial externo estático, que não tinha abordagem conhecida, para um problema de elétrons não interagindo e se movendo em um potencial efetivo, que é um problema possível de aproximar por métodos numéricos. Devido aos teoremas, e todo trabalho desenvolvido para a DFT, ela se mostra como sendo exata. Um problema que limita sua aplicabilidade é o potencial de troca-correlação (onde os termos de troca e correlação podem ser tratados de forma independente), cuja maneira de determiná-lo com certeza absoluta ainda não foi descoberta, apesar de, ao longo dos anos, muitas publicações sobre novos funcionais que descrevem sistemas específicos têm sido feitas, auxiliando a contornar o problema da DFT e aproximar as soluções por métodos de cálculo numérico: funcionais de troca como o B ^[31], PBE ^[32]; funcionais de correlação como o LYP ^[33], PW91 ^[34]; funcionais híbridos como o B3LYP, PBE1PBE, ω B97XD ^[37]; dentre outros diversos funcionais que foram desenvolvidos nas últimas décadas.

Em resumo, essa teoria permite obter a energia, que é funcional da densidade, do estado fundamental de qualquer sistema, baseado apenas na densidade eletrônica do mesmo. Isso permite obter propriedades de diversos sistemas utilizando cálculos precisos bem como de baixo custo computacional.

Apesar da eficiência da DFT, ela ainda não é capaz de descrever estados excitados de um sistema. Para resolver esse problema, foi desenvolvido seu complemento, a TD-DFT, como o nome sugere, possui dependência temporal, visto

que existe uma dependência da frequência. O método é implementado na obtenção da energia de excitação dos estados excitados de uma estrutura sem obter a função de onda explícita do respectivo estado. O método obtém a energia a partir da dependência da frequência na polarizabilidade do estado fundamental do sistema a ser descrito, visto que a densidade eletrônica passa a ser o funcional e o tempo passa a ser variável dessa densidade. [39]

Essa teoria complementar à DFT ainda apresenta algumas das limitações dela: o problema do potencial de troca-correlação que não pode ser definido exatamente, mas, assim como na DFT, muitos funcionais são propostos na literatura a fim de descrevê-lo com devida precisão. O que impede a generalização desses funcionais é que, até o momento, todos eles permitem descrever um tipo específico de sistema [40], e nenhuma metodologia proposta permite extrapolar essa descrição para os demais tipos, ou seja, não existe um funcional geral capaz de descrever com precisão absoluta qualquer tipo de sistema.

Para descrever o comportamento fotofísico das moléculas propostas neste trabalho, funcionais bastante utilizados são: PBE1PBE, B3LYP, CAM-B3LYP e ω B97XD.

Na descrição desses sistemas, a solvatação interfere no estudo das transições verticais, pois, se não for feita a modelagem correta, os diferentes tempos de resposta dos elétrons e dos núcleos provocados pela solvatação não serão abordados de maneira correta e a incerteza dos resultados obtidos pode aumentar.

Uma maneira de contornar o problema do solvente é incluí-lo no sistema de maneira implícita, buscando minimizar a perda de propriedades essenciais. Para isso foi desenvolvido o método PCM [42], que descreve o solvente como um dielétrico com o qual a molécula interage. Ele é baseado em uma série de aproximações e descreve apenas interações eletrostáticas entre soluto e solvente, o que faz com que propriedades como ligações de hidrogênio não sejam descritas por esse modelo de solvente, isso por sua vez acarreta na má descrição de solventes próticos. De modo geral, é possível obter uma boa descrição dos solventes dentro da proposta do modelo, o que o torna um método bastante utilizado.

Este modelo foi aperfeiçoado para o IEF-PCM [43] que, com um novo formalismo, amplia a descrição do PCM para sistemas que antes não podiam ser abordados. Por ter sido incluída a solução analítica das equações, tornou o cálculo mais eficiente que o modelo antigo, que era baseado apenas em soluções

numéricas. Esse novo modelo permite, além do que já era possível com o PCM, descrever sistemas sólidos com simetria menor que a cúbica, pois possui uma abordagem para tratar sistemas iônicos; ele simplifica o cálculo das derivadas da energia com relação a algum parâmetro e ainda permite aplicação em análises espectroscópicas.

As aplicações do modelo IEF-PCM foram ampliadas desde que ele foi proposto, para tentar se adequar as características de outros sistemas que necessitam de uma melhor descrição. ^[44]

3- METODOLOGIA

Todos os cálculos foram feitos utilizando DFT e TD-DFT, os funcionais utilizados foram PBE1PBE e CAM-B3LYP. O funcional PBE1PBE foi escolhido por ser bastante utilizado em cálculos de moléculas contendo a classe de estruturas propostas nesse trabalho. M.N.K. Prasad Bolisetty e colaboradores^[46] conseguiram prever o comportamento de um derivado de BTB contendo ferroceno como ligante utilizando esse funcional; este é um trabalho dentre vários que estudam compostos derivados de BTB utilizando esse funcional, e de maneira geral o funcional fornece bons resultados.^[49, 14]

O funcional CAM-B3LYP não é utilizado com frequência para estudar esse tipo de estrutura, mas ele considera correções de longo alcance, e essas correções são capazes de descrever muito bem os estados excitados que contêm transferência de carga. Alguns trabalhos como o de Huixue Li e colaboradores^[47] mostram que esse funcional consegue descrever muito bem moléculas derivadas de BTB. Eles estudam moléculas complexas contendo até fulerenos como ligantes e mostram que esse funcional é capaz de descrever bem o comportamento fotofísico que eles buscavam no sistema; outros trabalhos foram feitos utilizando esse funcional^[50], onde foi comprovada sua eficiência para esse tipo de estrutura. Também há um trabalho interessante feito por Alberto A. R. Mota e colaboradores^[48], em que eles utilizam os dois funcionais para estudar um sistema biológico. Por conter as correções citadas anteriormente, estudos consolidados sobre sua eficiência, e permitir estudar possíveis transferências de carga, o funcional CAM-B3LYP foi escolhido.

Inicialmente, para todos os sistemas, se buscou uma conformação de menor energia, isto é, foi feita uma análise conformacional de cada molécula. A primeira abordagem foi feita com o método semiempírico PM6 (Parametrization Method 6)^[51] que permite, de maneira simples, testar conformações possíveis para as moléculas através de cálculos de baixo custo computacional. Este método fornece o calor de formação como um parâmetro para comparação da energia do sistema. Foram testadas diversas possíveis conformações estruturais (planar, ligantes para frente e para trás do plano da molécula, etc.), até encontrar a que possui o menor calor de formação.

Após obter a conformação de menor energia pelo método PM6, uma nova otimização de geometria foi feita, com os dois funcionais descritos anteriormente. O conjunto de base utilizado nesses cálculos foi o cc-pVDZ (Dunning correlation-consistent, polarized valence, double-zeta basis) ^[52], que contém funções de polarização para descrever os sistemas. Após esse processo, verificou-se, por análise vibracional, se há ausência de frequências imaginárias, pois a geometria de menor energia não possui esse tipo de frequência em sua estrutura.

Primeiramente, o processo no parágrafo anterior é feito para o estado S_0 e S_1 a fim de obter a geometria de menor energia de cada um deles. Após obter a geometria, foi utilizado o conjunto de base jun-cc-pVTZ ^[53] para obter os dados fotofísicos referentes à absorção e emissão vertical desses sistemas. Nesse processo foram utilizados cálculos de energia *single-point* (a energia é calculada sem alterar a geometria do sistema) e análise populacional para calcular: λ_{abs} , λ_{em} , f_e e μ para cada molécula. Os conjuntos de base do tipo jun-cc-pVXZ (onde X = D, T, Q, 5, etc.) são conhecidos como “conjunto de base calendário”, Truhlar e colaboradores recomendam sua utilização ao invés do conjunto aug-cc-pVXZ, pois a relação desempenho-custo é melhor.

O efeito do solvente foi incluído utilizando o método IEF-PCM, onde para o método PBE1PBE foram utilizados etanol, hexano, tolueno, diclorometano (DCM) e N,N-dimetilformamida (DMF) como solventes, enquanto que para o método CAM-B3LYP os solventes foram Hexano, Tolueno, DCM e 1,4-dioxano. Esses solventes foram escolhidos por possuírem diferentes constantes dielétricas – essa constante está diretamente relacionada com a polaridade de uma molécula –, isso permite estudar o comportamento das estruturas frente a solventes com polaridades variadas e conhecer os melhores tipos de solvente para se trabalhar com os sistemas aqui estudados.

As superfícies de potencial eletrostático, tanto do estado fundamental quanto do excitado, assim como o momento de dipolo de todas as moléculas foram obtidos utilizando o formalismo ChelpG ^[54] (*charges from electrostatic potential using a grid based method*), a densidade SCF e a densidade CI nas geometrias otimizadas correspondentes. Todos os cálculos foram feitos utilizando o software Gaussian 09.^[55]

Após concluir todos os cálculos, os orbitais HOMO e LUMO foram *renderizados* utilizando o software Chemcraft.^[56] Após o fim dos cálculos, também foi gerada a superfície de potencial eletrostático de cada uma das moléculas.

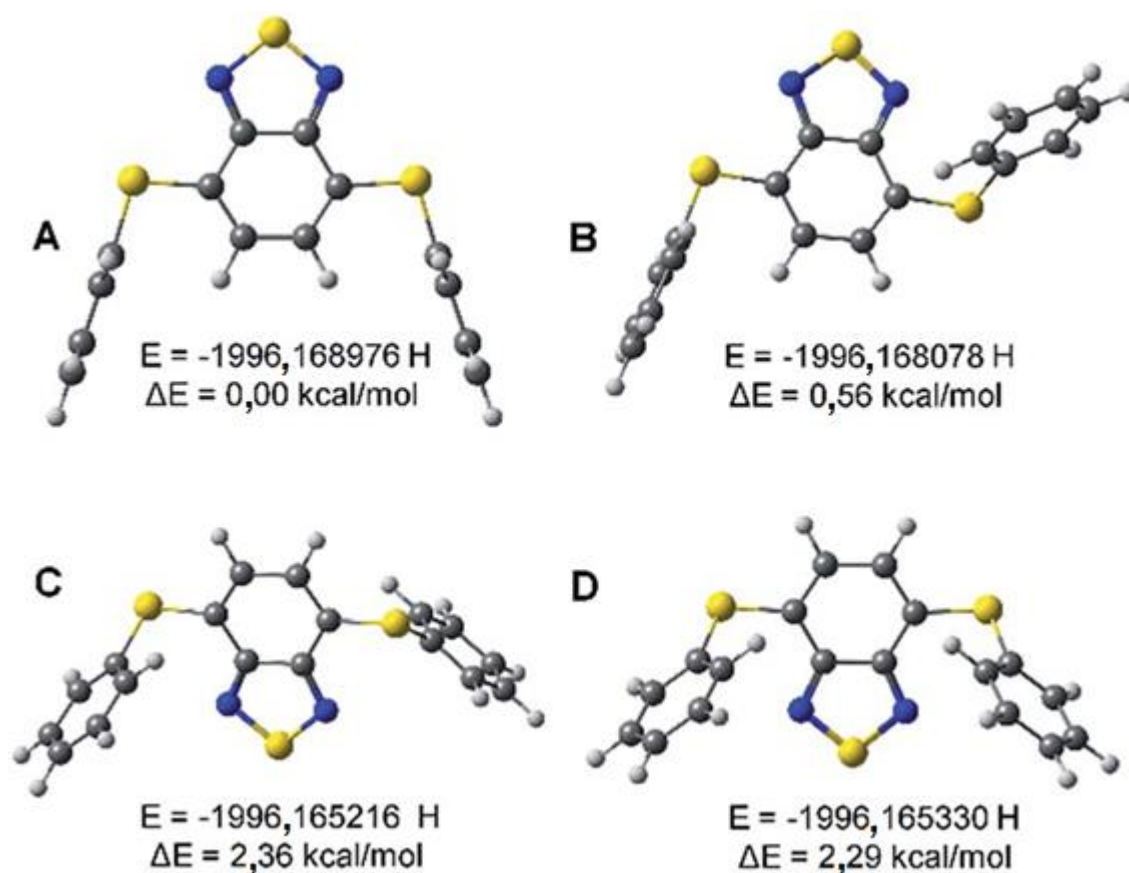
Os dados utilizados para validar os resultados foram os λ_{abs} e λ_{em} obtidos experimentalmente.^[38] Após comparar com as duas metodologias e verificar qual(is) descreve(m) melhor o sistema, os resultados obtidos nos cálculos teóricos foram explicados, conforme será discutido nas próximas seções.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Geometria

A característica que se destacou nos resultados obtidos foi a falta de planaridade em todas as moléculas, independente do átomo de calcogênio (S ou Se) ou do solvente utilizado. As moléculas apresentaram menor energia com os ligantes fora do plano. Algumas conformações testadas são mostradas na figura 5 para a molécula 3b, onde se comparou as energias de possíveis conformações, na forma gasosa, e utilizando a conformação A como referência, pode ser visto que ela tem menor energia do que as outras.

Figura 5: Diferentes geometrias testadas na molécula 3b, para obter a conformação de menor energia, o método utilizado foi PBE1PBE. Os valores de ΔE são apresentados em kcal/mol, tomando como referência (zero) o menor valor em Hartree.

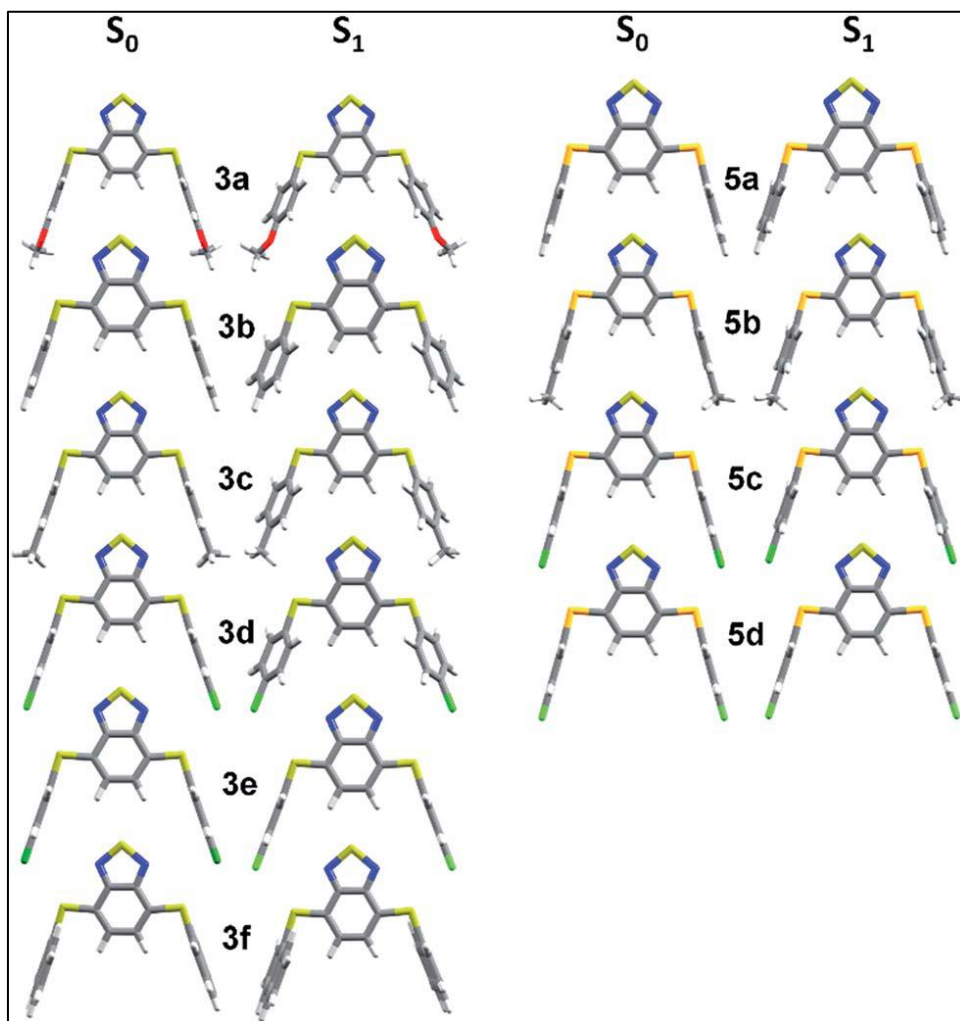


Conforme será discutido na próxima seção, o método PBE1PBE não descreveu bem os sistemas quando comparados com os experimentos, então as

discussões quantitativas referentes à geometria foram feitos com o funcional CAM-B3LYP. Os resultados mostraram que, independente do substituinte R, do átomo (S ou Se) contido nele ou do solvente, a geometria não muda significativamente nos sistemas, a figura 6 mostra a forma geral obtida para as estruturas no S_0 e S_1 utilizando CAM-B3LYP e hexano como solvente.

No estado fundamental todas as geometrias tem simetria próxima a C_{2v} e, isso torna alguns comprimentos de ligação, assim como alguns ângulos, iguais. As geometrias do S_0 e S_1 são similares, o que indica uma alta estabilidade dessas estruturas frente à excitação.

Figura 6: Geometrias otimizadas para todos os sistemas, no S_0 e S_1 com o funcional CAM-B3LYP.



4.2 – Comparação dos resultados

A Tabela 1 mostra as comparações entre os dados experimentais e os dados teóricos para a molécula 3a.^[38] As outras moléculas apresentam comportamentos análogos ao que será abordado aqui, conforme pode ser visto no apêndice A. Tanto os cálculos teóricos quanto os métodos experimentais obtiveram mais itens do que a tabela mostra (conforme será discutido posteriormente), mas para fins de comparação serão usados apenas os dados em comum, que são os comprimentos de onda de absorção e emissão.

Como pode ser observado na tabela 1, os resultados fornecidos pela metodologia CAM-B3LYP melhor descreveram os dados experimentais. O funcional PBE1PBE apresentou λ_{abs} e λ_{em} maiores que os experimentais, e isso ocorre devido aos átomos calcogênios presentes nas estruturas. O método CAM-B3LYP descreveu com boa precisão, principalmente, o estado fundamental e, por isso, é possível considerar que a metodologia aplicada é válida para o sistema em estudo.

Tabela 1: Comparação entre os funcionais utilizados e os dados experimentais, onde:

a) PBE1PBE b)CAM-B3LYP c) Dados experimentais.

a)	Solvente	S ₀	S ₁
		λ_{abs}	λ_{em}
	Hexano	486,20	673,01
	Tolueno	487,70	677,36
	DCM	487,58	694,23
	Etanol	486,93	699,43
	DMF	487,59	700,54

b)	Solvente	S ₀	S ₁
		λ_{abs}	λ_{em}
	Hexano	413,43	547,71
	1,4- Dioxano	413,97	550,25
	Tolueno	414,60	551,42
	DCM	414,03	564,03

c)	Solvente	S ₀	S ₁
		λ_{abs}	λ_{em}
	Hexano	427	526
	Tolueno	435	554
	1,4-Dioxano	424	558
	DCM	432	570

Outra comparação feita entre os dois funcionais levou em consideração: os valores das energias para uma série de transições e os níveis energéticos referentes a essas transições. A tabela 2 mostra esses valores de energias, a transição que o sistema realiza, além dos dados referentes à λ e f_e da sequência de transições, permitindo comparar os dois funcionais. As comparações podem ser feitas em quaisquer condições, desde que sejam comparados itens equivalentes nos dois casos. Para esta comparação foi escolhida a molécula 3b com dois solventes comuns aos dois métodos: DCM e Hexano.

Tabela 2: Outros dados para comparação entre os funcionais a)CAM-B3LYP b) PBE1PBE; os dados são referentes a estrutura 3b.

a)		Energia (eV)	λ (nm)	f_e	Transição	
Solvente	Hexano (S₀)	S ₀ →S ₁	3,02	410,96	0,18	91→92
		S ₀ →S ₂	4,46	277,28	0,24	89→92
		S ₀ →S ₃	4,58	270,98	0,00	91→93
		S ₀ →S ₄	4,63	268,06	0,00	91→94
Hexano (S₁)		S ₀ →S ₁	2,29	541,05	0,17	91→92
		S ₀ →S ₂	4,09	303,41	0,15	90→92
		S ₀ →S ₃	4,33	286,55	0,08	91→93
DCM (S₀)		S ₀ →S ₁	3,01	411,83	0,18	91→92
		S ₀ →S ₂	4,45	278,55	0,26	87→92
		S ₀ →S ₃	4,67	265,53	0,00	91→93
		S ₀ →S ₄	4,72	262,66	0,00	91→94
DCM (S₁)		S ₀ →S ₁	2,22	558,72	0,22	91→92
		S ₀ →S ₂	4,03	307,66	0,27	90→92
		S ₀ →S ₃	4,31	287,92	0,08	90→92

b)		Energia (eV)	λ (nm)	f_e	Transição	
Solvente	Hexano (S₀)	S ₀ →S ₁	2,57	482,58	0,13	91→92
		S ₀ →S ₂	3,91	317,44	0,00	91→93
		S ₀ →S ₃	3,95	313,84	0,00	91→94
		S ₀ →S ₄	4,07	304,45	0,01	90→92
Hexano (S₁)		S ₀ →S ₁	1,94	638,03	0,12	91→92
		S ₀ →S ₂	3,31	374,18	0,03	90→92
		S ₀ →S ₃	3,75	330,87	0,14	91→93
DCM (S₀)		S ₀ →S ₁	2,56	484,16	0,13	91→92
		S ₀ →S ₂	4,01	308,91	0,00	91→93
		S ₀ →S ₃	4,06	305,34	0,00	91→94
		S ₀ →S ₄	4,07	304,86	0,01	90→92
DCM (S₁)		S ₀ →S ₁	1,89	655,65	0,16	91→92
		S ₀ →S ₂	3,29	377,17	0,03	90→92
		S ₀ →S ₃	3,79	327,10	0,19	91→93

A tabela 2 não contém uma validação experimental que comprove sua exatidão diretamente, mas auxilia a comparar os dois métodos e verificar as diferenças entre eles na descrição dos sistemas, podendo utilizar posteriormente os valores obtidos referentes ao método que for validado com outra comparação com dados experimentais. Os valores das energias de absorção vertical (S₀), assim como as energias de emissão vertical (S₁) seguem um padrão: a primeira transição é a de menor energia e de maior λ , enquanto as próximas transições vão aumentando em energia e diminuindo em λ .

Essa relação entre comprimento de onda e energia vem da equação (1.1), onde h é a constante de Planck, E é a energia, c é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda, já o fato da primeira transição ser menos energética se deve

as regras de seleção dos espectros de absorção e emissão que preveem a transição mais provável como sendo a de menor energia.

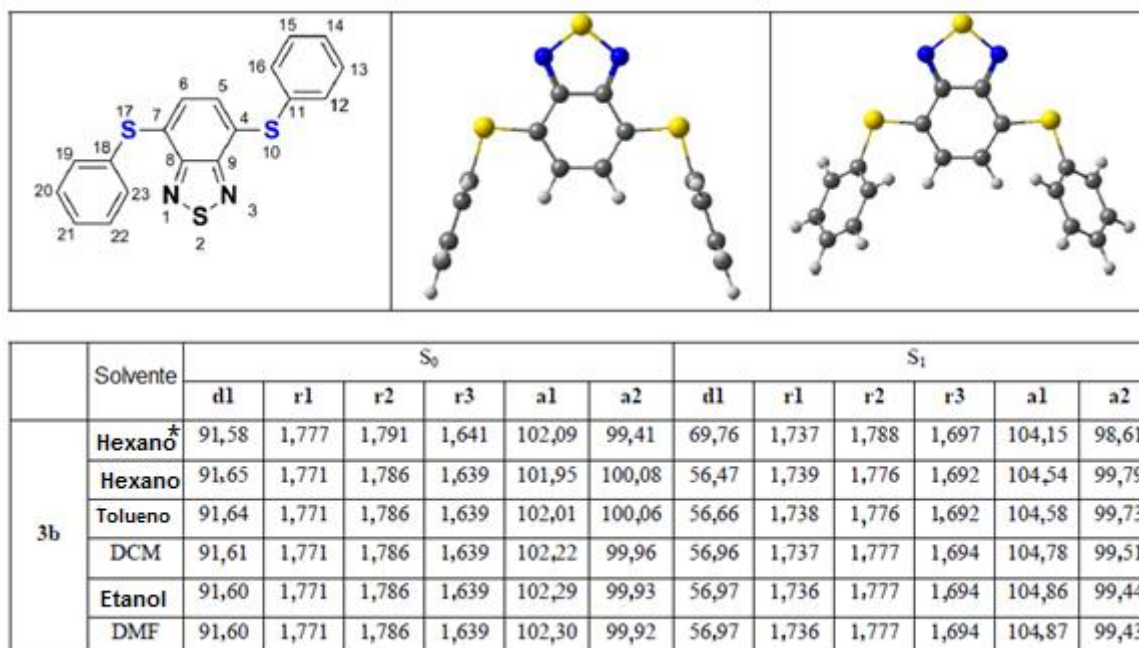
$$E=hc/\lambda \quad (1.1)$$

4.2.1- Mudanças estruturais

Conforme a tabela 1 também mostra, os espectros de absorção e emissão não se alteram significativamente quando o solvente é alterado. Apesar das constantes dielétricas diferentes que o modelo IEF-PCM considera: $\epsilon_{\text{hexano}}=1,88$, $\epsilon_{\text{tolueno}}=2,37$, $\epsilon_{\text{DCM}}=8,93$, $\epsilon_{1,4\text{-dioxano}}=2,21$; o solvente teve pouca influência na estrutura das moléculas frente à análise fotofísica. A figura 7 mostra os dados referentes ao comprimento de ligação e ângulos da estrutura 3b, onde pode ser vista a pequena influência do solvente nas características dessa molécula. As mesmas características das demais estruturas se encontram no Apêndice B e apresentam resultados análogos a estrutura 3b.

Na figura 7, “r” representa o comprimento da ligação em Å, “a” o ângulo medido em graus e “d” o ângulo diedro em graus, o “*” indica que o cálculo foi feito com CAM-B3LYP e os números na frente de cada letra significam: d1= C7-S17-C18-C19 (ângulo diedro referente aos quatro átomos indicados); r1= C7-S17, r2 = S17-C18 e r3 = N1-S2 (comprimento de ligação entre os átomos indicados); a1 = C7-S17-C18, a2 =N1-S2-N3 (ângulo entre os átomos indicados).

Figura 7: Influência do solvente nos comprimentos de ligação e ângulos na molécula 3b.



Como mostra a figura 7, para a descrição das propriedades apresentadas, o funcional PBE1PBE foi bastante efetivo, pois não mostrou muita diferença na descrição da maioria das propriedades intrínsecas das moléculas em comparação com o CAM-B3LYP, por isso foi usado para obtenção dessas propriedades nas moléculas, sempre comparando os resultados obtidos com a mesma estrutura do outro funcional em hexano, a fim de confirmar a boa proximidade entre os resultados dos dois funcionais.

A maior diferença observada entre todas as estruturas ao realizar a transição do S_0 para o S_1 foi a mudança no ângulo diedro d1 onde, a exceção da estrutura 3f – onde d1 é próximo a 82 graus –, os ângulos diedros foram próximos a 91 graus no estado fundamental. Embora no S_0 os dois funcionais descrevam bem os sistemas, no estado excitado começam a haver divergências entre os ângulos diedros d1 utilizando esses funcionais. Com o funcional PBE1PBE os valores obtidos são menores: entre 50 e 57 graus para as estruturas de 3a a 3e, aproximadamente 78 graus para 3f e entre 57 e 61 graus para as estruturas 5a a 5d. Outra coisa que se observa ao comparar a transição de S_0 para S_1 das moléculas, é que r3 aumenta no estado excitado enquanto o r1 diminui. No estado fundamental a geometria das moléculas são muito semelhantes, mas no estado excitado a influência do grupo R e dos átomos de S e Se se reflete no ângulo d1. Essa é a diferença mais significativa observada entre os dois funcionais no que se refere a comprimento e ângulo de

ligação, pois os outros parâmetros não se alteram de modo significativo com a alteração do solvente, nem mostram muita diferença ao alterar a metodologia utilizada.

4.2.2- Análise dos resultados

Após verificar que o método CAM-B3LYP fornece uma descrição fotofísica apropriada para os sistemas apresentados, os resultados obtidos com esse funcional podem ser analisados. A tabela 3 mostra os valores obtidos de λ_{abs} , λ_{em} , μ , f_e para a estrutura 5a e os valores obtidos para as demais estruturas são mostrados no apêndice C, as demais estruturas apresentam comportamento análogo a 5a, apenas com valores numéricos diferentes.

Tabela 3: Dados obtidos para a estrutura 5a no estado fundamental e no estado excitado.

	Solvente	S ₀			S ₁		
		λ_{abs}	f_e	μ	λ_{em}	f_e	μ
5a	Hexano	419,06	0,188	5,3	543,59	0,164	10,7
	1,4-Dioxano	419,43	0,192	5,5	545,82	0,172	11,0
	Tolueno	420,01	0,197	5,5	546,78	0,175	10,6
	DCM	418,69	0,189	6,2	559,55	0,220	12,5

O máximo de absorção da classe de moléculas Bis-arilsulfenil-BTDs que foi calculado apresentou os resultados gerais em torno de 410 nm, enquanto que para as Bis-arilselenil-BTDs se encontra em torno de 417 nm. A força do oscilador está diretamente relacionada com a intensidade da banda de absorção, ou seja, moléculas planares possuirão, devido a uma melhor distribuição da densidade eletrônica ao longo da estrutura, força do oscilador elevada, resultando em uma banda intensa. Assim, a baixa força do oscilador confirma a falta de planaridade do sistema.

O λ_{abs} apresentou pouca alteração com os diferentes grupamentos ligados ao anel benzênico em R. O mesmo foi observado com a troca do átomo de S por Se (no ligante R) na molécula, isso também foi comprovado experimentalmente, mas as moléculas contendo Se apresentam um máximo de absorção deslocado para

maiores comprimentos de onda. A pouca alteração do λ_{abs} de todas as estruturas ao trocar o solvente do sistema indica que não há um efeito solvatocrômico significativo, conforme mostram os resultados obtidos.

O comprimento de onda máximo de absorção para os compostos de 3a a 3e resultou entre 530 e 564 nm, para o 3f resultou entre 536 e 553 nm e para as estruturas restantes ficou entre 536 e 562 nm. O espectro de emissão, assim como o de absorção, teve pouca influência do substituinte R ligado ao anel benzênico, mas a presença de um halogênio nesse grupamento fez diminuir de maneira pouco significativa os valores de λ_{abs} e λ_{em} .

A influência do halogênio pode ser explicada através do efeito indutivo, que se refere a efeitos eletrostáticos que ocorrem no sistema quando ocorrem mudanças em sua distribuição de cargas, ou seja, quando um átomo bastante eletronegativo (halogênio) é utilizado como substituinte, ele produz um efeito indutivo retirador de densidade eletrônica no sistema, diminuindo seu comprimento de onda. Em especial, o efeito indutivo do átomo de flúor é conhecido por diminuir o comprimento de onda dos sistemas, quando se encontra próximo a um grupo cromóforo sem estar conjugado com ele ^[57]; a magnitude desse efeito depende do grau de excitação e difere no S_0 e no S_1 . Quando ocorre um *overlap* grande entre os orbitais de mais alta energia e o grupo substituinte, podem ser observadas mudanças na energia dos orbitais no estado excitado, isso leva a um comportamento anormal da banda de excitação frente à substituição.

Ao contrário do espectro de absorção, em que a dependência do solvente é baixa, o espectro de emissão de fluorescência depende fortemente do solvente utilizado. Nesse tipo de espectro, o aumento da polaridade do solvente leva a um efeito batocrômico no λ_{em} máximo: se observa que quando o solvente passa de hexano para DCM uma mudança de aproximadamente 18 nm ocorre no máximo de emissão dos compostos de 3a a 3e e, para os outros compostos ela é de aproximadamente 16 nm.

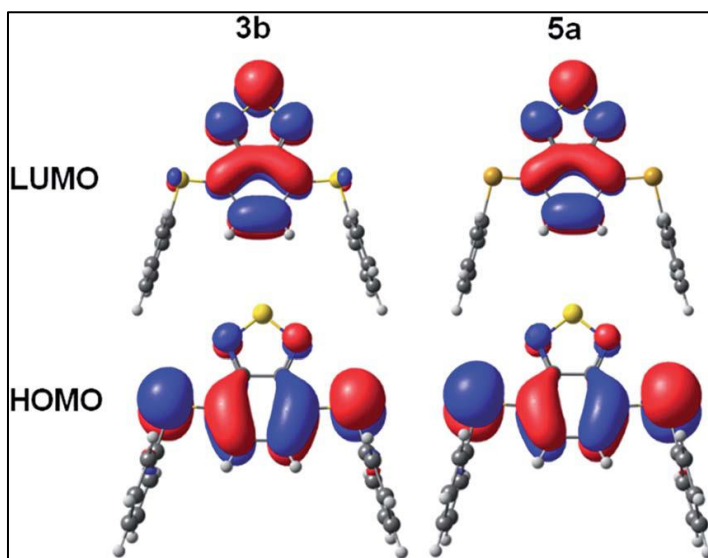
Isso pode ser observado no momento de dipolo dos sistemas, pois ocorre uma grande alteração no seu valor ao passar do S_0 para o S_1 . Como as moléculas são mais polares no estado excitado, os solventes mais polares vão estabilizar melhor esse estado, o que implica em uma emissão com energias menores conforme a polaridade do solvente aumenta e, como consequência, também se observa um aumento da força do oscilador no estado excitado. O espectro de

absorção tem pouca influência da polaridade do solvente, pois a molécula é exposta ao mesmo ambiente no estado fundamental e no excitado.

4.3 – Análise dos Orbitais

A figura 8 mostra a forma obtida para os orbitais HOMO e LUMO das moléculas 3b e 5a. Os orbitais não tiveram uma mudança relevante na sua forma em nenhuma das estruturas, todos apresentaram forma análoga a da figura 8, onde os dois orbitais são do tipo π . Enquanto os orbitais do tipo LUMO se mostraram mais centrados no anel BTB, o HOMO é mais centrado na porção fenila do anel BTB, e estende sua conjugação para o átomo calcogênio ligado a ele. Essa orientação dos orbitais, junto com outros fatores, possibilita prever se há transferência de carga intramolecular no estado excitado.

Figura 8: Forma dos orbitais HOMO e LUMO das moléculas 3b e 5a.



A absorção vertical que ocorre quando o sistema realiza a transição $S_0 \rightarrow S_1$ é uma transição eletrônica do tipo $\pi-\pi^*$, que pode ser observada na forma dos orbitais HOMO-LUMO. Os valores para o coeficiente de absorvidade molar e a constante de velocidade foram obtidos experimentalmente e eles estão de acordo com as afirmativas teóricas sobre a transição observada nos orbitais.^[38] Mudando o átomo de S para Se, a forma dos orbitais não é alterada de maneira significativa, mas, ao realizar essa alteração, os pequenos lóbulos orbitales que se encontravam em torno do átomo de S desaparecem no orbital LUMO quando o átomo é Se. A forma

dos orbitais anteriores ao HOMO e posteriores ao LUMO são mostradas no apêndice D, isso demonstra que os orbitais de fronteira são os únicos possíveis de realizar a transição sugerida.

Foi observado um grande deslocamento de Stokes no S_1 , assim como um aumento considerável do momento de dipolo nesse estado, junto com o efeito solvatocrômico e a separação observada nos orbitais HOMO e LUMO dos sistemas. Essas evidências caracterizam uma possível transferência de carga intramolecular dos estados excitados nos sistemas apresentados, conforme já foi estudado e consolidado em diversos trabalhos que visam o estudo de compostos para aplicação em sistemas fotovoltaicos. [58, 59, 60, 61, 62, 65]

A intensidade e a região onde se observa a posição da banda de transferência de carga vão depender das características do sistema, assim como dos ligantes que podem vir a influenciar o caráter doador e aceptor do mesmo. Estudos feitos nessa área mostram: sistemas π conjugados planares ligados com substituintes de caráter π contendo uma boa separação entre os orbitais HOMO e LUMO indicam uma transferência de carga intramolecular, e essa transferência é de alta estabilidade.

Nos sistemas estudados, há uma conjugação π entre o átomo de calcogênio e o anel fenila do sistema BTM, mas essa conjugação não se mostrou tão eficiente quanto se esperava, pois os ligantes R não estão planares no sistema, logo, não há conjugação entre eles e o sistema BTM. Isso também afeta a distribuição de carga do sistema, conforme pode ser visto nos orbitais LUMO das estruturas, que se encontram deslocalizadas no anel BTM.

Isso indica que quando o sistema realiza a transição do orbital HOMO para o LUMO, a carga que se encontrava no centro da estrutura majoritariamente e se distribuía em parte ao longo dos átomos de S/Se (de R) e N passou a ocupar a parte BTM do sistema, enquanto praticamente pouco se distribuiu para os ligantes R, o que pode vir a afetar a banda de transferência de carga intramolecular. Outros detalhes sobre a transferência de carga serão discutidos no tópico sobre superfície de potencial eletrostático.

Em todos os cálculos teóricos foi observada a presença de uma banda intensa. Observou-se que nas moléculas de 3a até 3e essa banda se encontra em torno de 278 nm, para a molécula 3f em torno de 281 nm e para as moléculas de 5a até 5d foi observada próxima a 273 nm. Essa banda pode estar relacionada à

excitação local π - π^* no centro da estrutura BTB e está relacionada com um orbital molecular ocupado com energia menor que o orbital HOMO, o qual tem simetria p e se deslocaliza pelo centro do anel BTB quando realiza a transição para LUMO. Observou-se também que essa banda diminui de intensidade quando a polaridade do solvente é aumentada. Estudos relacionados à excitação local tentam prever sua ocorrência nos diferentes sistemas, sempre propondo novos métodos para identificá-la, esse tipo de excitação é de fundamental importância em fotoquímica. [45, 63, 64]

4.4 – Superfícies de potencial eletrostático

As superfícies de potencial eletrostático auxiliam a visualizar a distribuição de cargas nas moléculas através de mapas em três dimensões. Como toda e qualquer molécula é tridimensional, esse tipo de mapeamento é útil para entender moléculas complexas. A convenção de cores utilizada nos sistemas aqui apresentados é: vermelho para as regiões de maior densidade eletrônica e azul para as regiões de menor densidade eletrônica, qualquer coloração entre essas duas indica um comportamento intermediário.

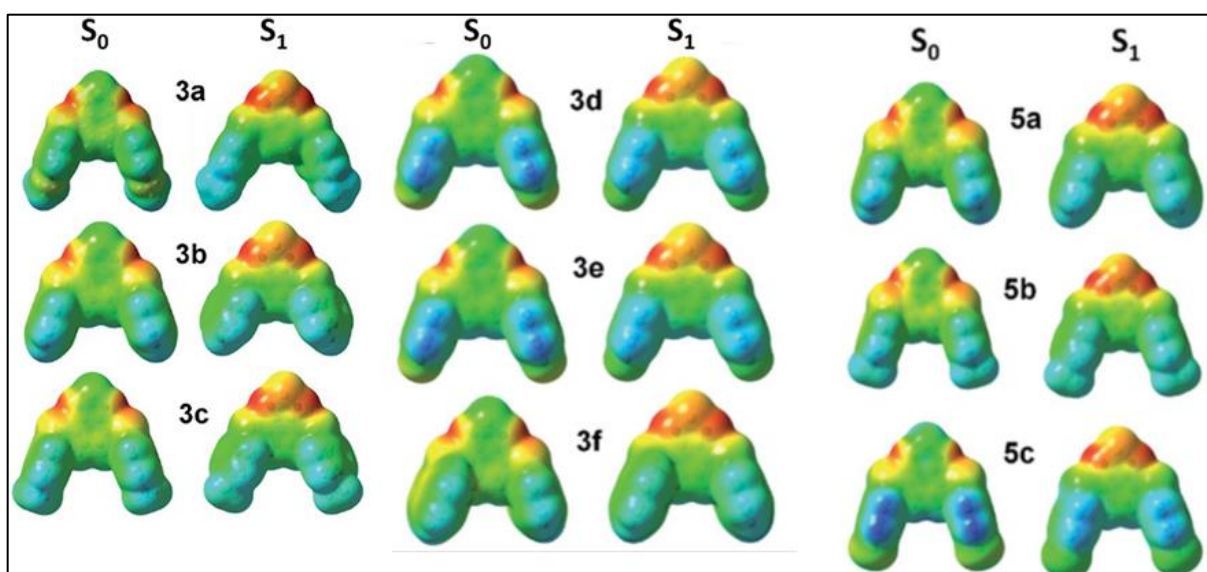
A figura 9 mostra as superfícies de potencial eletrostático mapeadas para todas as estruturas, onde pode ser visto a mudança que ocorre na distribuição de cargas do sistema frente à excitação. Todos os sistemas apresentaram um comportamento análogo onde ocorre uma distribuição de carga e um aumento considerável no momento de dipolo das diversas estruturas e, conforme discutido anteriormente, o momento de dipolo no S_1 é maior. Com o aumento da polaridade do solvente (constante dielétrica) espera-se um aumento do momento de dipolo das estruturas devido a maior estabilização do estado S_1 , que realmente é observado, conforme mostra a Tabela 3.

A mudança na distribuição de cargas reflete no aumento do momento de dipolo, pois – conforme pode ser observado na figura 9 – a parte da molécula de coloração azul no estado fundamental se torna menos intensa no estado excitado, o que mostra uma maior distribuição da densidade de carga no anel central da molécula no S_1 . É necessário um destaque para as moléculas dos compostos que contém S no ligante R, onde um aumento do potencial eletrostático ao redor desse átomo foi observado no S_1 , proporcionando um aumento da densidade eletrônica local. Ainda sobre esses compostos foi visto que apresentaram maiores momentos

de dipolo tanto no estado fundamental quanto no excitado em comparação aos mesmos contendo Se.

A presença dos átomos de Cl ou F no ligante R fez com que a densidade eletrônica ao redor do anel benzênico em R diminuísse. O que já era esperado desse tipo de ligante, visto que eles apresentam um forte caráter retirador de densidade eletrônica (conforme discutido anteriormente no tópico de efeito indutivo), portanto, pôde ser observado explicitamente nas superfícies mapeadas. Nenhuma diferença foi vista no comportamento das superfícies ao alterar o átomo (S/Se) do ligante R, e a mudança do solvente também não teve um papel representativo no comportamento dessas superfícies. O mapeamento dessas superfícies auxiliou a explicar as características que haviam sido propostas para o comportamento das estruturas frente à excitação.

Figura 9: Superfícies de potencial eletrostático obtidas para todas as estruturas no estado fundamental e excitado.



5 – CONCLUSÕES

Moléculas da classe Bis-arilsulfenil-BTD e Bis-arilselenil-BTD foram estudadas e suas propriedades fotofísicas caracterizadas através de cálculos teóricos DFT utilizando os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP.

Ao comparar os dados obtidos com dados experimentais, verificou-se que o método CAM-B3LYP descreveu melhor todos os sistemas,

A característica que obteve grande destaque nesse estudo foi a falta de planaridade de todas as moléculas estudadas, devido a forte repulsão eletrostática gerada pelos ligantes R e, por causa disso, a conjugação π no sistema fica reduzida ao centro da molécula, ao contrário do que se esperava.

Foi observada uma baixa força do oscilador devido à falta de planaridade das estruturas, além disso, os λ_{abs} e λ_{em} não se alteraram de modo significativo ao mudar o solvente, o ligante R ou ao efetuar a troca do átomo de S por Se em R, o que sugere um efeito solvatocrômico praticamente inexistente: λ_{abs} é levemente deslocado para o vermelho enquanto o λ_{em} para o azul. Observou-se uma clara redução dos valores de λ quando o ligante R contém um halogênio, e uma grande alteração do momento de dipolo quando a molécula passa do estado fundamental para o excitado.

Ao analisar os orbitais HOMO e LUMO foi observada uma transição do tipo π - π^* , um aumento no *gap* de energia HOMO-LUMO e uma possível transferência de carga nas estruturas estudadas.

Analisando as superfícies de potencial eletrostático, foi possível observar mudanças nas distribuições de cargas dos sistemas durante a transição $S_0 \rightarrow S_1$.

REFERÊNCIAS

- [1]- a) Base de dados de Referência padrão do NIST, acessível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, acessado 19/11/2016 as 21:00h. b) Haynes, W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th edition, Editor-in-Chief William M. Haynes, ISBN 1-4987-5428-7.
- [2]- CHELUCCI, G. Metal-catalyzed dehydrogenative synthesis of pyrroles and indoles from alcohols, *Coordination Chemistry Reviews*, vol 331, 37–53, 2017.
- [3]- BELETSKAYA, I.P; ANANIKOV, V.P; Transition-Metal-Catalyzed C-S, C-Se, and C-Te Bond Formation via Cross-Coupling and Atom-Economic Addition Reactions, *Chemical reviews*, vol 111, p. 1596 -1636, 2011.
- [4]- WANG, H. et al. Fe-catalysed oxidative C–H functionalization/C–S bond formation, *Chem. Commun.*, vol 48, p. 76–78, 2012.
- [5]- BANERJEE, A.; SANTRA, S.K.; ROUT, S.K; PATEL, B.K; A ligand free copper(II) catalyst is as effective as a ligand assisted Pd(II) catalyst towards intramolecular C-S bond formation via C-H functionalization.
- [6]- (a) MASSARI,S.;DAELEMANS, D.; BARRECA, M.L.; KNEZEVICH, A.; SABATINI, S.; CECCHETTI, V.; MARCELLO, A.; PANNECOUQUE, C.; TABARRINI, O., A 1,8-Naphthyridone Derivative Targets the HIV-1 Tat-Mediated Transcription and Potently Inhibits the HIV-1 Replication, *J. Med. Chem.*, vol 53, 641-648, 2010; (b) AIELLO,S.; WELLS,G.; STONE, E.L.; KADRI, H.; BAZZI,R.; BELL,D.R; STEVENS, M.F.G; MATTHEWS, C.S; BRADSHAW,T.D; WESTWELL, A.D. Synthesis and Biological Properties of Benzothiazole, Benzoxazole, and Chromen-4-one Analogues of the Potent Antitumor Agent 2-(3,4 Dimethoxyphenyl)-5-fluorobenzothiazole (PMX 610, NSC 721648), *J. Med. Chem*, vol 51, p. 5135–5139, 2008.
- [7]- KONDO,T.; MITSUDO,T.-A. Metal-Catalyzed Carbon-Sulfur Bond Formation, *Chem. Rev.*, vol 100, p. 3205-3220, 2000.
- [8]- a) DANGERFIELD, E.M.; PLUNKETT, C.H.; WIN-MASON, A.L.; STOCKER, B.L.; TIMMER, M.S.M. Protecting-Group-Free Synthesis of Amines: Synthesis of Primary Amines from Aldehydes via Reductive Amination, *J. Org. Chem.*,vol 75, p. 5470–5477, 2010. b) GUÉRIN, C.; BELLOSTA, V.; GUILLAMOT, G.; COSSY, J. Synthesis of Amines from Alcohols in a Nonpimerizing One-Pot Sequence – Synthesis of Bioactive Compounds: Cinacalcet and Dexoxadrol, *Eur. J. Org. Chem.*, vol 2012, p. 2990–3000, 2012. c) MAGRO, A.A.N.; EASTHAM, G.R.; COLE-HAMILTON, D.J. The synthesis of amines by the homogeneous hydrogenation of secondary and primary amides *Chem. Commun.*, p. 3154–3156, 2007.
- [9]- a) GNANAPRAKASAM, B.; MILSTEIN, D. Synthesis of Amides from Esters and Amines with Liberation of H₂ under Neutral Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, vol 133, p. 1682–1685, 2011. b) GHAFFARZADEH, M.; JOGHAN, S.S.; FARAJI, F. A new method for the synthesis of amides from imines, *Tetrahedron Letters*, vol 53, p. 203–206, 2012. c) JIANG, H.; LIU, B.; LI, Y.; WANG, A.; HUANG, H. Synthesis of Amides via Palladium-Catalyzed Amidation of Aryl Halides, *Org. Lett.*, Vol. 13, No. 5, p. 1028-1031, 2011.

- [10]- CABALLERO, A.; DIEZ-BARRA, E.; JALÓN, F.A.; MERINO,S.; TEJEDA, J. 1,1'-(Pyridine-2,6-diyl)bis(3-benzyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidene), a new multidentate *N*-heterocyclic biscarbene and its silver(I) complex derivative, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol 617–618, p. 395–398, 2001.
- [11]- a) METZNER, P.; THUILLIER, A.; KATRITZKY, A.R.; METH-COHN, O.; REES, C.S. *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1994. b) LEY, S.V.; THOMAS, A.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol 42, p. 5400-5449, 2003.
- [12]- NETO, B.A.D.; LAPIS, A.A.M.; DA SILVA JÚNIOR, E.N.; DUPONT, J. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules, *Eur. J. Org. Chem.*, vol 2013, p. 228–255, 2013.
- [13]- LOPES, T. O.; DA SILVA FILHO, D. A.; LAPIS, A. A. M.; DE OLIVEIRA, H. C. B.; NETO, B. A. D. *J. Phys. Org. Chem.*, vol 27, p. 303–309, 2014.
- [14]- KAYI, H. *J Mol Model*, vol 20, p. 2269 1-7, 2014.
- [15]- TANG, T.; LIN, T.; WANG, F.; HE, C. Regiospecific protonation of organic Chromophores, *Phys. Chem. Chem. Phys.* , vol 18, p. 18758-18766, 2016.
- [16]- WANG, J.; GU, J.; LESZCZYNSKI, J. Theoretical study of absorption and emission spectra of the monomer of PFBT, *Chemical Physics Letters*, vol 456, p. 206–210, 2008.
- [17]- YANG, Z.-D.; FENG, J.-K.; REN, A.-M. Theoretical study of one-photon and two-photon absorption properties for 2,1,3-benzothiadiazole-based red-fluorescent dyes, *Journal of Molecular Structure*, THEOCHEM, vol 848, p. 24–33, 2008.
- [18]- BHATTA, S.R.; TSIGE, M. Structural Dependence of Electronic Properties in A-A-D-A-A-Type Organic Solar Cell Material, *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, p. 7-7, 2015.
- [19]- WOO, H.Y.; LEE, W.; HWANG, S. Density Functional Theoretical Study on the Interchain Packing in Thiophene-Benzothiadiazole Based Polymers, *Bull. Korean Chem. Soc.* , vol. 34, p. 306-308, 2013.
- [20]- YIGIT, M. Z. ; BILGILI, H. ; SEFER, E. ; DEMIC, S. ; ZAFER, C. ; CAN, M.; KOYUNCU, S. Effect of a pi-bridging unit in triphenylamine-benzothiadiazole based donor acceptor chromophores for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, vol 147, p. 617–625, 2014.
- [21]- TANG, T. ; CHI, H. ; LIN, T. ; WANG, F. ; HE, C. Protonation induced shifting of electron-accepting centers in intramolecular charge transfer chromophores: a theoretical study, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, vol. 16, p. 20221-20227, 2014.
- [22]- OPERAMOLLA, A.; COLELLA, S.; MUSIO, R.; LOIUDICE, A.; OMAR, O.H.; MELCARNE, G.; MAZZEO, M.; GIGLI, G.; FARINOLA, G.M.; BABUDRI, F. Low band gap poly(1,4-arylene-2,5-thienylene)s with benzothiadiazole units: Synthesis, characterization and application in polymer solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol 95, p. 3490–3503, 2011.
- [23]- CHEN, L.; LI, X.; YING, W.; ZHANG, X.; GUO, F.; LI, J.; HUA, J. 5,6-Bis(octyloxy)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole-Bridged Dyes for Dye Sensitized Solar Cells with High Open-Circuit Voltage Performance, *Eur. J. Org. Chem.*, vol 2013, p. 1770–1780 , 2013.

- [24]- CHEN, S.; LI, Y.; LIU, C.; YANG, W.; LI, Y. Strong Charge-Transfer Chromophores from [2+2] Cycloadditions of TCNE and TCNQ to Peripheral Donor-Substituted Alkynes, *Eur. J. Org. Chem.*, vol 2011, p. 6445–6451, 2011.
- [25]- STRASSNER, T.; FABIAN J. DFT- and post-HF-study on structure and electronic excitation of acyclic and cyclic sulfur diimides, *J. Phys. Org. Chem.*, vol 10, 33-41, 1997.
- [26]- GARCIA-BASABE, Y.; MARCHIORI, C.F.N.; BORGES, B.G.A.L.; YAMAMOTO, N.A.D.; MACEDO, A.G.; KOEHLER, M.; ROMAN, L.S.; ROCCO, M.L.M. Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches, *J. Appl. Phys.*, vol 115, p. 134901 1-7, 2014.
- [27]- YANG, L.; FENG, J.-K.; REN, A.-M. Theoretical study on electronic structure and optical properties of novel donor–acceptor conjugated copolymers derived from benzothiadiazole and benzoselenadiazole, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol 816, p. 161–170, 2007.
- [28]- (a) THOMAS, K.R.J.; VELUSAMY, M.; LIN, J.T.; SUN, S.-S.; TAO, Y.-T.; CHUEN, C.-H.; *Chem. Commun.*, 2004, 2328 – 2329; (b) THOMAS, K.R.J.; LIN, J.T.; VELUSAMY, M.; TAO, Y.-T.; CHUEN, C.-H. Color Tuning in Benzo[1,2,5]thiadiazole-Based Small Molecules by Amino Conjugation/Deconjugation: Bright Red-Light-Emitting Diodes, *Adv. Funct. Mater.*, vol 14, p. 83-90 , 2004.
- [29]- NETO, B.A.D.; CARVALHO, P.H.P.R.; CORREA, J.R. Benzothiadiazole Derivatives as Fluorescence Imaging Probes: Beyond Classical Scaffolds, *Acc. Chem. Res.*, vol 48, p. 1560–1569, 2015.
- [30]- a) HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.*, vol 136 (3B), p. 864-871, 1964. b) KOHN,W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev*, vol 140 (4A), p. 1133-1138, 1965.
- [31]- BECKE, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, vol 38, p. 3098-3100, 1988.
- [32]- a) PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, vol 77, p. 3865-3868, 1996. b) PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Errata: Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, vol 78, p. 1396, 1997.
- [33]- a) 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*, vol 37, p. 785-789, 1988. b) MIEHLICH, B.; SAVIN, A.; STOLL, H.; PREUSS, H. Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, *Chem. Phys. Lett.*, vol 157, p. 200-206, 1989.
- [34]- a) PERDEW, J.P. *Electronic Structure of Solids '91*, Edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991). b) PERDEW, J.P.; CHEVARY, J.A.; VOSKO, S.H.; JACKSON, K.A.; PEDERSON, M.R.; SINGH, D.J.; FIOalhaIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*, vol 46, p. 6671-6687, 1992. c) PERDEW, J.P.; CHEVARY, J.A.; VOSKO, S.H.; JACKSON, K.A.; PEDERSON, M.R.; SINGH, D.J.; FIOalhaIS, C., Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces - Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*, vol 48, p. 4978, 1993. d) PERDEW, J.P.; Burke, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-

- correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B*, vol 54, p. 16533-16539, 1996. e) BURKE, K.; PERDEW, J.P.; WANG, Y. *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Edited by J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum, 1998).
- [35]- BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, vol 98, p. 5648-5652, 1993.
- [36]- ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.*, vol 110, p. 6158-6170, 1999.
- [37]- CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol 10, p. 6615–6620, 2008.
- [38]- BALAGUEZ, R.A.; RICORDI, V.G.; DUARTE, R.C.; TOLDO, J.M.; SANTOS, C.M.; SCHNEIDER, P.H.; GONÇALVES, P.F.B; RODEMBUSCH, F.S; ALVES, D. Bis-arylsulfenyl- and bis-arylselanylbenzo-2,1,3- thiadiazoles: synthesis and photophysical characterization, *RSC Adv.*, vol 6, p. 49613-49624, 2016.
- [39]- CRAMER, C.J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. 2nd. ed. England: Wiley, 2004. 618 p.
- [40]- Os funcionais DFT do Gaussian 09 estão disponíveis em: www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_dft.htm, acessado em 19/11/2016 as 15:00h.
- [41]- YANAI, T.; TEW, D.P.; HANDY, N.C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.*, vol 393, p. 51-57, 2004.
- [42]- MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, *Chemical Physics*, vol 55, p. 117-129, 1981.
- [43]- CANCEÈS, E.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics, *J. Chem. Phys.*, vol 107, p. 3032-3041, 1997.
- [44]- TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CANCEÈS, E. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* , vol 464, p. 211–226, 1999.
- [45]- LIU, J.; HERBERT, J.M. Local Excitation Approximations to Time-Dependent Density Functional Theory for Excitation Energies in Solution, *J. Chem. Theory Comput.* , vol 12, p. 157–166, 2016.
- [46]- BOLISSETTY, M.N.K.P.; LI, C.-T.; THOMAS, K.R.J.; BODEDLA, G.B.; HO, K.-C. Benzothiadiazole-based organic dyes with pyridine anchors for dye-sensitized solar cells: effect of donor on optical properties, *Tetrahedron*, vol 71, p. 4203-4212, 2015.
- [47]- LI, H.; PAN, S.; WANG, X.; LI, Z.; TANG, H.; ZHENG, R.; A study on photo-induced intramolecular electron-transfer in fullerene-benzothiadiazole-triphenylamine using time-dependent density functional theory, *Organic Electronics* , vol 14, p. 105–114, 2013.
- [48]- MOTA, A.A.R.; CARVALHO, P.H.P.R.; GUIDO, B.C.; DE OLIVEIRA, H.C.B.; SOARES, T.A.; CORRÊA, J.R.; NETO, B.A.D. Bioimaging, cellular uptake and dynamics in living cells of a lipophilic fluorescent benzothiadiazole at low temperature (4 °C), *Chem. Sci.*, vol 5, p. 3995-4003, 2014.

- [49]- a) POP, F.; AMACHER, A.; AVARVARI, N.; DING, J.; DAKU, L.M.L.; HAUSER, A.; KOCH, M.; HAUSER, J.; LIU, S.-X.; Silvio DECURTINS, S. Tetrathiafulvalene-Benzothiadiazoles as Redox-Tunable Donor–Acceptor Systems: Synthesis and Photophysical Study, *Chem. Eur. J.*, vol 19, p. 2504-2514, 2013. b) DA CRUZ, E.H.G. ; CARVALHO, P.H.P.R. ; CORRÊA, J.R.; SILVA, D.A.C.; DIOGO, E.B.T.; DE SOUZA FILHO, J.D.; CAVALCANTI, B.C.; PESSOA, C.; DE OLIVEIRA, H.C.B.; GUIDO, B.C. ; DA SILVA FILHO, D.A.; Neto, B.A.D ; DA SILVA JUNIOR, E.N. Design, synthesis and application of fluorescent 2,1,3 benzothiadiazole-triazole-linked biologically active lapachone derivatives, *NewJ.Chem.*, vol 38, 2569-2580, 2014. c) FONSECA, T.L.; DE OLIVEIRA, H.C.B.; CASTRO, M.A. Theoretical study of the lowest electronic transitions of sulfur-bearing mesoionic compounds in gas-phase and in dimethyl sulfoxide, *Chemical Physics Letters*, vol 457, p. 119–123, 2008.
- [50]- a) BARNESLEY, J.E.; SHILLITO, G.E.; LARSEN, C.B.; VAN DER SALM, H.; WANG, L.E.; LUCAS, N.T.; GORDON, K.C Benzo[c][1,2,5]thiadiazole Donor–Acceptor Dyes: A Synthetic, Spectroscopic, and Computational Study, *J. Phys. Chem. A*, vol 120, p. 1853–1866, 2016. b) GIBSON, G.L.; MCCORMICK, T.M.; SEFEROS, D.S. Effect of Group-14 and Group-16 Substitution on the Photophysics of Structurally Related Donor–Acceptor Polymers, *J. Phys. Chem. C*, vol 117, p. 16606–16615, 2013. c) ZHANG, J.-Z.; ZHANG, J.; LI, H.-B.; WU, Y.; XU, H.-L.; ZHANG, M.; GENG, Y.; SU, Z.M. Modulation on charge recombination and light harvesting toward high-performance benzothiadiazole-based sensitizers in dye-sensitized solar cells: A theoretical investigation, *Journal of Power Sources*, vol 267, p. 300-308, 2014.
- [51]- STEWART, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, *J Mol Model*, vol 13, p.1173–1213, 2007.
- [52]- DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *Chem. Phys.*, vol 90, p. 1007-1023, 1989.
- [53]-PAPAJAK, E.; ZHENG, J.; XU, X.; LEVERENTZ, H.R.; TRUHLAR, D.G. Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions, *J. Chem. Theory Comput.*, vol 7, p. 3027–3034, 2011.
- [54]- BRENNEMAN, C.M.; WIBERG, K.B., Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis , *J. Comp. Chem.*, vol 11, p. 361-373, 1990.
- [55]- Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz,

J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[56]- <http://www.chemcraftprog.com/>

[57]- BRALSFORD, R.; HARRIS, P.V.; PRICE, W.C. The Effect of Fluorine on the Electronic Spectra and Ionization Potentials of Molecules, *Proc. R. Soc. Lond.*, vol 258, p. 459-469, 1960.

[58]- ZHAO, G.; HE, Y.; HE, C.; FAN, H.; ZHAO, Y.; LI, Y. Photovoltaic properties of poly(benzothiadiazole-thiophene-co-bithiophene) as donor in polymer solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol 95, p. 704–711, 2011.

[59]- HINTZ, H.; PEISERT, H.; AYGÜL, U.; LATTEYER, F.; BISWAS, I.; NAGEL, P.; MERZ, M.; SCHUPPLER, S.; BREUSOV, D.; ALLARD, S.; SCHERF, U.; CHASSÉ, T. Electronic Structure and Interface Properties of a Model Molecule for Organic Solar Cells, *ChemPhysChem*, vol 11, p. 269 – 275, 2010.

[60]- KULKARNI, A.P.; WU, P.-T.; KWON, T.W.; JENEKHE, S.A. Phenothiazine-Phenylquinoline Donor-Acceptor Molecules: Effects of Structural Isomerism on Charge Transfer Photophysics and Electroluminescence, *J. Phys. Chem. B*, vol 109, p. 19584-19594, 2005.

[61]- ZHANG, Z.-G.; YANG, Y.; ZHANG, S.; MIN, J.; ZHANG, J.; ZHANG, M.; GUO, X.; LI, Y. Effect of acceptor substituents on photophysical and photovoltaic properties of triphenylamine–carbazole alternating copolymers, *Synthetic Metals*, vol 161, p. 1383– 1389, 2011.

[62]- PINA, J.; DE MELO, J.S.; BREUSOV, D.; SCHERF, U. Donor–acceptor–donor thienyl/bithienyl-benzothiadiazole/ quinoxaline model oligomers: experimental and theoretical studies, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, vol 15, p. 15204-15213, 2013.

[63]- LI, Q.; LI, Q.; SHUAI, Z. Local configuration interaction single excitation approach: Application to singlet and triplet excited states structure for conjugated chains, *Synthetic Metals*, vol 158, p. 330– 335, 2008.

[64]- ZHANG, C.; YUAN, D.; GUO, Y.; LI, S. Efficient Implementation of Local Excitation Approximation for Treating Excited States of Molecules in Condensed Phase, *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol.10, p.5308-5317, 2014.

[65]- LAURENT, A.D.; HOUARI, Y.; CARVALHO, P.H.P.R.; NETO, B.A.D.; JACQUEMIN, D. ES IPT or not ES IPT? Revisiting recent results on 2,1,3-benzothiadiazole under the TD-DFT light, *RSC Adv.*, vol 4, 14189–14192, 2014.

[66]- ZHANG, L.; PEI, K.; YU, M.; HUANG, Y.; ZHAO, H.; ZENG, M.; WANG, Y.; GAO, J. Theoretical Investigations on Donor–Acceptor Conjugated Copolymers Based on Naphtho[1,2-c:5,6-c']bis[1,2,5]thiadiazole for Organic Solar Cell Applications, *J. Phys. Chem. C*, vol 116, p. 26154–26161, 2012.

Apêndice A

Comprimentos de onda de absorção (λ_{abs}) e de emissão (λ_{em}), em nanômetros, obtidos a) com o funcional CAM-B3LYP, b) com o funcional PBE1PBE, c) Experimentalmente.

a)

		S_0		S_1				S_0		S_1	
		λ_{abs}		λ_{em}				λ_{abs}		λ_{em}	
Solvente						Solvente					
3b	Hexano	410,96		541,05		5a	Hexano	419,06		543,59	
	1,4-dioxano	411,58		544,10			1,4-dioxano	419,43		545,82	
	Tolueno	412,23		544,74			Tolueno	420,01		546,78	
	DCM	411,83		558,72			DCM	418,69		559,55	
3c	Hexano	413,11		545,19		5b	Hexano	420,96		546,93	
	1,4-dioxano	413,68		547,80			1,4-dioxano	421,89		550,11	
	Tolueno	414,32		548,91			Tolueno	421,31		549,15	
	DCM	413,82		562,85			DCM	420,45		562,50	
3d	Hexano	406,24		534,79		5c	Hexano	414,53		536,27	
	1,4-dioxano	406,86		537,14			1,4-dioxano	414,91		538,49	
	Tolueno	407,50		538,16			Tolueno	415,49		539,45	
	DCM	407,55		551,84			DCM	414,67		552,55	
3e	Hexano	407,27		530,07		5d	Hexano	415,46		537,60	
	1,4-dioxano	407,93		532,67			1,4-dioxano	415,87		539,82	
	Tolueno	408,59		533,79			Tolueno	416,47		540,88	
	DCM	408,71		549,02			DCM	415,70		554,42	
3f	Hexano	411,69		536,81							
	1,4-dioxano	411,91		539,20							
	Tolueno	412,49		540,22							
	DCM	411,63		553,04							

b)

		S_0		S_1				S_0		S_1	
		λ_{abs}		λ_{em}				λ_{abs}		λ_{em}	
Solvente						Solvente					
3b	Hexano	482,58		638,03		5a	Hexano	501,71		654,68	
	Tolueno	484,10		641,65			Tolueno	502,96		657,27	
	DCM	484,16		655,65			DCM	501,66		668,33	
	Etanol	483,59		660,23			Etanol	500,67		672,41	
	DMF	484,27		661,17			DMF	501,33		673,24	
3c	Hexano	485,63		649,01		5b	Hexano	504,54		665,06	
	Tolueno	487,17		653,34			Tolueno	505,79		668,13	
	DCM	487,12		667,69			DCM	504,37		679,98	
	Etanol	486,46		672,60			Etanol	503,28		683,68	
	DMF	487,12		673,59			DMF	503,92		684,45	
3d	Hexano	476,02		631,31		5c	Hexano	495,22		648,25	
	Tolueno	477,52		634,54			Tolueno	496,48		650,93	
	DCM	478,09		648,03			DCM	495,77		661,92	
	Etanol	477,83		652,77			Etanol	495,10		665,61	
	DMF	478,55		653,77			DMF	495,80		666,35	
3e	Hexano	477,65		634,28		5d	Hexano	496,74		649,36	
	Tolueno	479,23		637,88			Tolueno	498,07		651,96	
	DCM	479,95		652,47			DCM	497,47		663,73	
	Etanol	479,69		657,44			Etanol	496,80		668,44	
	DMF	480,43		658,47			DMF	497,52		669,74	
3f	Hexano	482,55		622,34							
	Tolueno	483,86		625,78							
	DCM	483,27		638,20							
	Etanol	482,43		641,89							
	DMF	491,90		642,63							

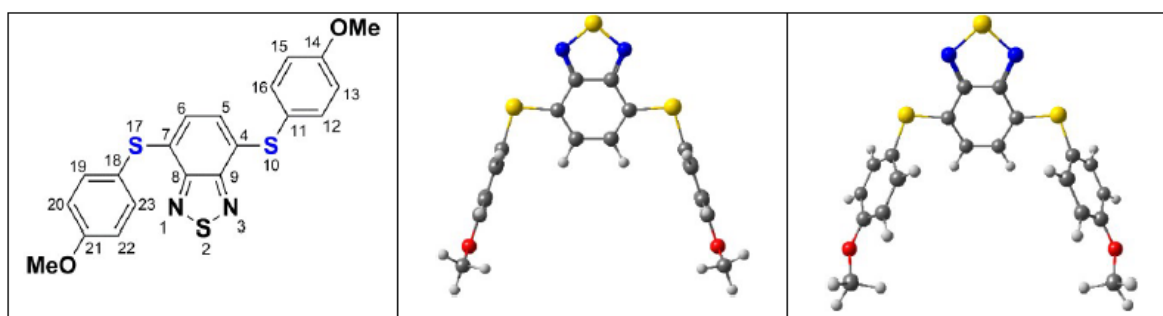
c)

		S_0		S_1	
Solvente		λ_{abs}		λ_{em}	
3b	Hexano	416		515	
	Tolueno	420		541	
	1,4-Dioxano	415		554	
	DCM	418		561	
3c	Hexano	423		521	
	Tolueno	426		547	
	1,4-Dioxano	423		551	
	DCM	425		566	
3d	Hexano	412		516	
	Tolueno	417		535	
	1,4-Dioxano	417		542	
	DCM	414		555	
3e	Hexano	415		512	
	Tolueno	421		537	
	1,4-Dioxano	417		545	
	DCM	416		557	
3f	Hexano	422		519	
	Tolueno	430		546	
	1,4-Dioxano	422		553	
	DCM	420		564	

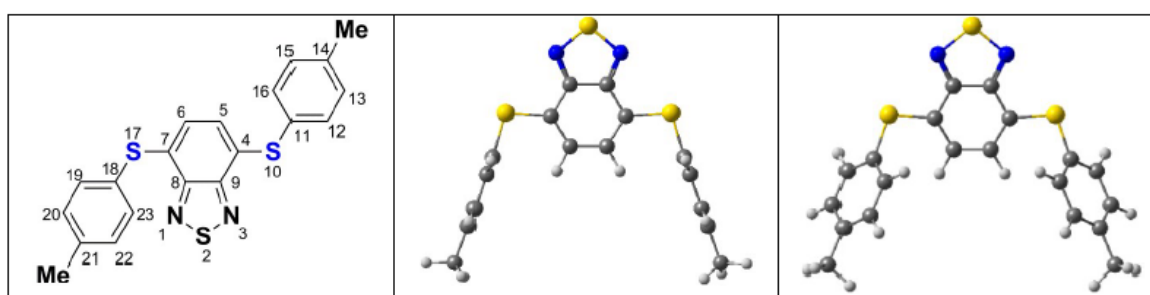
		S_0		S_1	
Solvente		λ_{abs}		λ_{em}	
5a	Hexano	416		517	
	Tolueno	429		546	
	1,4-Dioxano	423		552	
	DCM	421		564	
5b	Hexano	421		514	
	Tolueno	434		550	
	1,4-Dioxano	419		550	
	DCM	420		559	
5c	Hexano	422		512	
	Tolueno	428		542	
	1,4-Dioxano	422		550	
	DCM	423		560	
5d	Hexano	427		518	
	Tolueno	429		544	
	1,4-Dioxano	424		554	
	DCM	424		562	

Apêndice B

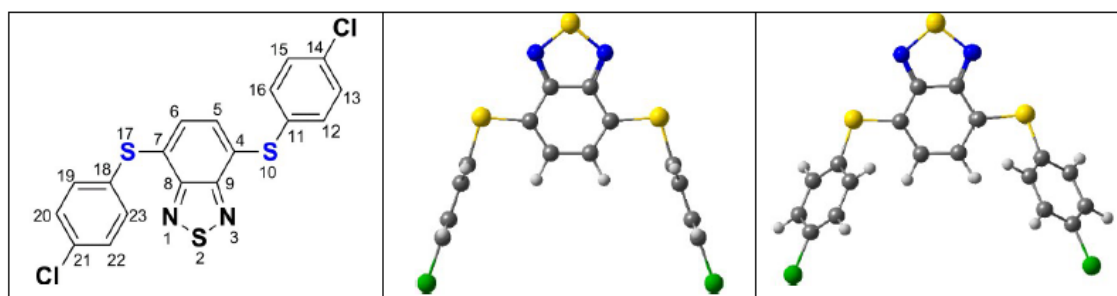
Dados obtidos para as estruturas em diferentes solventes, o comprimento de ligação (r) é dado em angstroms, os ângulos diedro (d) e de ligação (a) são dados em graus. A primeira linha da tabela de cada estrutura corresponde aos dados obtidos com o método CAM-B3LYP, enquanto as demais foram obtidas com o método PBE1PBE, os conjuntos de base utilizados foram cc-pVDZ e jun-cc-pVTZ para os dois métodos. Para todas as estruturas: $d1 = C7-S17-C18-C19$ / $r1 = C7-S17$ / $r2 = S17-C18$ / $r3 = N1-S2$ / $a1 = C7-S17-C18$ / $a2 = N1-S2-N3$, a exceção da 3f, onde $d1 = C7-S21-C22-C23$ / $r1 = C7-S21$ / $r2 = S21-C22$ / $r3 = N1-S2$ / $a1 = C7-S21-C22$ / $a3 = N1-S2-N3$.



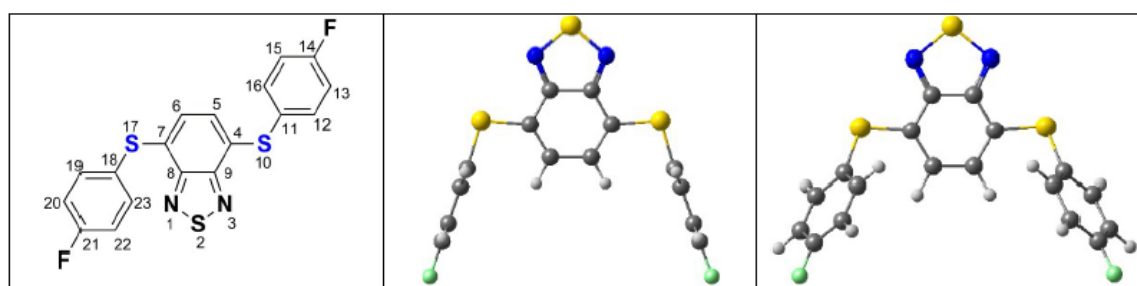
	Solvente	S_0						S_1					
		d1	r1	r2	r3	a1	a2	d1	r1	r2	r3	a1	a2
3a	Hexano	92,67	1,778	1,786	1,641	102,31	99,43	68,90	1,737	1,783	1,697	104,37	98,64
	Hexano	92,32	1,772	1,781	1,639	102,16	100,09	49,22	1,745	1,766	1,690	104,63	99,80
	Tolueno	92,17	1,772	1,781	1,639	102,21	100,07	49,35	1,745	1,766	1,691	104,68	99,74
	DCM	91,94	1,772	1,781	1,639	102,44	99,97	49,39	1,743	1,766	1,693	104,92	99,52
	Etanol	91,54	1,773	1,781	1,639	102,51	99,94	49,31	1,743	1,766	1,693	105,00	99,45
	DMF	91,51	1,773	1,781	1,639	102,53	99,93	49,30	1,742	1,766	1,693	105,02	99,43



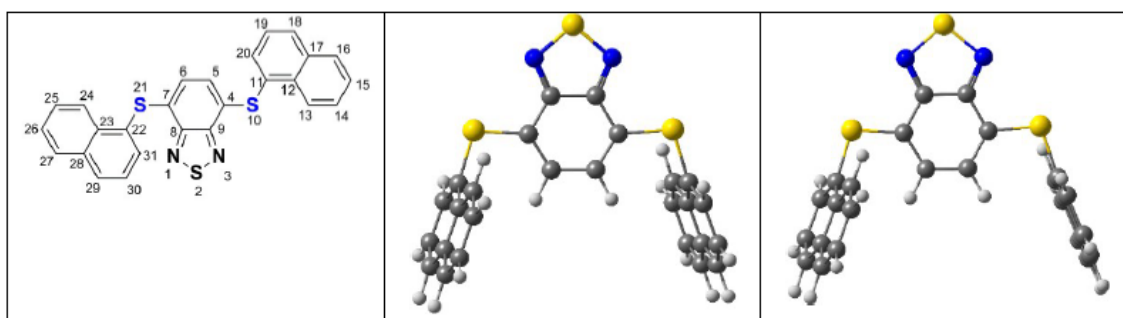
	Solvente	S_0						S_1					
		d1	r1	r2	r3	a1	a2	d1	r1	r2	r3	a1	a2
3c	Hexano	91,18	1,778	1,789	1,641	102,21	99,42	69,50	1,737	1,786	1,697	104,24	98,63
	Hexano	91,79	1,771	1,784	1,639	102,09	100,09	54,41	1,740	1,773	1,691	104,61	99,80
	Tolueno	91,78	1,771	1,784	1,639	102,15	100,06	54,56	1,740	1,773	1,692	104,66	99,74
	DCM	91,79	1,771	1,784	1,639	102,36	99,96	54,87	1,738	1,773	1,694	104,87	99,52
	Etanol	92,32	1,772	1,784	1,639	102,42	99,93	54,80	1,738	1,773	1,694	104,95	99,45
	DMF	92,33	1,772	1,784	1,639	102,44	99,93	54,80	1,738	1,773	1,694	104,97	99,43



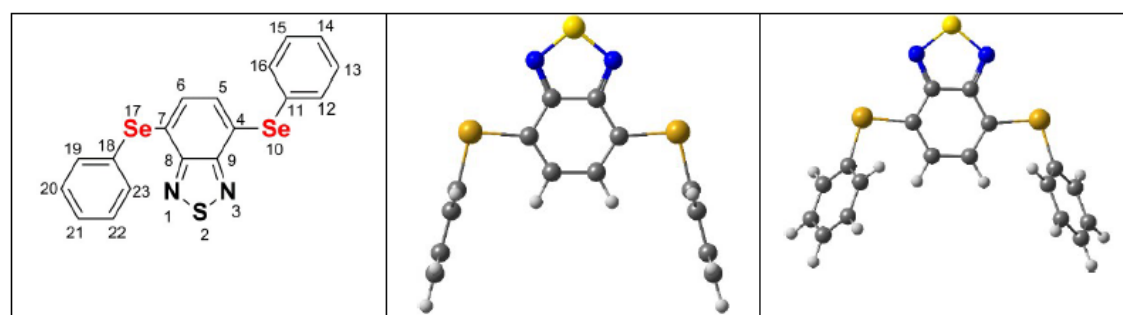
	Solvente	S ₀						S ₁					
		d1	r1	r2	r3	a1	a2	d1	r1	r2	r3	a1	a2
3d	Hexano	91,67	1,778	1,789	1,641	102,07	99,41	66,84	1,737	1,786	1,696	104,21	98,56
	Hexano	91,73	1,771	1,784	1,639	101,93	100,07	52,71	1,740	1,772	1,690	104,53	99,72
	Tolueno	91,73	1,771	1,784	1,639	101,98	100,05	53,01	1,740	1,772	1,691	104,56	99,65
	DCM	91,69	1,772	1,784	1,639	102,16	99,96	53,70	1,738	1,773	1,693	104,75	99,46
	Etanol	91,68	1,772	1,784	1,639	102,22	99,93	53,77	1,737	1,773	1,693	104,82	99,39
	DMF	91,68	1,772	1,784	1,639	102,23	99,92	53,78	1,737	1,773	1,693	104,83	99,38



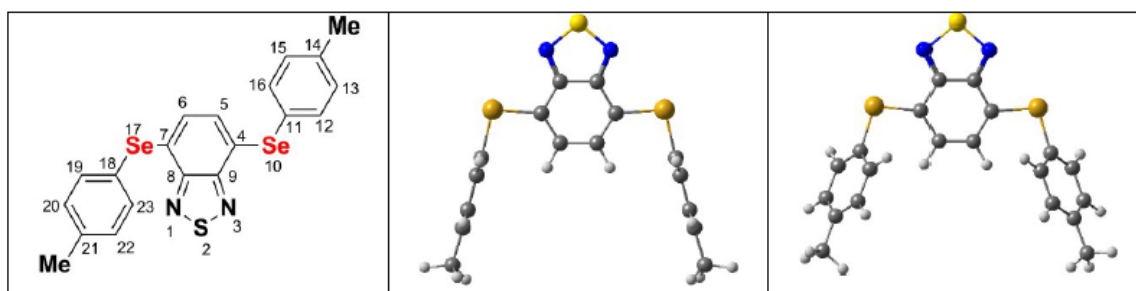
	Solvente	S ₀						S ₁					
		d1	r1	r2	r3	a1	a2	d1	r1	r2	r3	a1	a2
3e	Hexano	91,67	1,778	1,788	1,641	102,18	99,41	92,04	1,737	1,789	1,698	103,86	98,61
	Hexano	91,75	1,771	1,783	1,639	102,05	100,08	56,39	1,740	1,774	1,692	104,42	99,77
	Tolueno	91,74	1,771	1,783	1,639	102,10	100,06	56,58	1,739	1,774	1,692	104,47	99,72
	DCM	91,69	1,772	1,783	1,639	102,28	99,96	57,04	1,738	1,774	1,694	104,67	99,50
	Etanol	91,68	1,772	1,783	1,639	102,28	99,93	57,11	1,737	1,774	1,694	104,73	99,43
	DMF	91,67	1,772	1,783	1,639	102,36	99,92	57,12	1,737	1,774	1,694	104,75	99,42



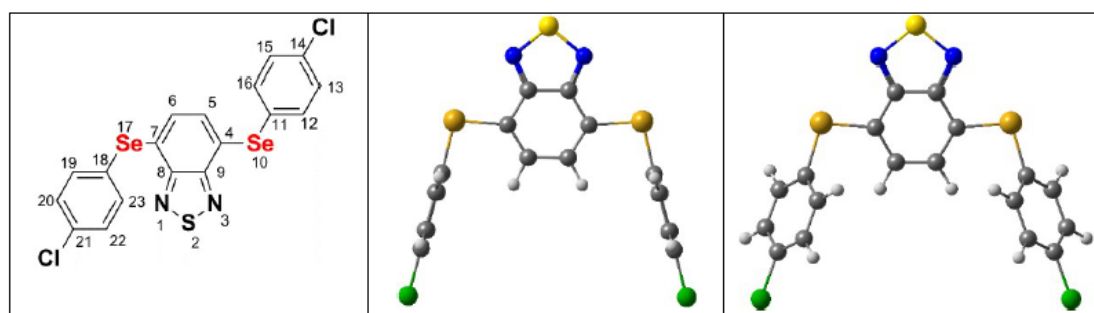
	Solvente	S ₀						S ₁					
		d1	r1	r2	r3	a1	a2	d1	r1	r2	r3	a1	a2
3f	Hexano	82,44	1,778	1,792	1,641	102,38	99,42	83,66	1,737	1,792	1,698	104,05	98,63
	Hexano	81,08	1,772	1,786	1,639	102,24	100,09	77,99	1,736	1,787	1,695	103,74	99,87
	Tolueno	81,04	1,772	1,786	1,639	102,28	100,07	78,23	1,736	1,787	1,695	103,77	99,81
	DCM	80,61	1,772	1,786	1,639	102,47	99,97	78,61	1,735	1,787	1,697	103,93	99,59
	Etanol	80,39	1,772	1,786	1,639	102,53	99,95	78,65	1,734	1,786	1,697	103,99	99,51
	DMF	80,35	1,772	1,786	1,639	102,54	99,94	78,66	1,734	1,786	1,697	104,00	99,50



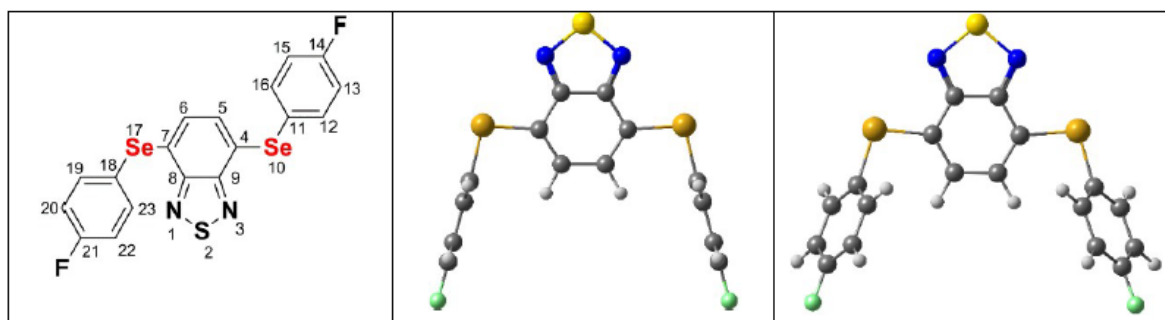
	Solvente	S ₀						S ₁					
		d1	r1	r2	r3	a1	a2	d1	r1	r2	r3	a1	a2
5a	Hexano	91,31	1,915	1,926	1,641	99,23	99,38	84,46	1,871	1,926	1,698	100,89	98,62
	Hexano	91,24	1,908	1,922	1,640	98,91	100,05	61,09	1,875	1,915	1,693	101,48	99,80
	Tolueno	91,23	1,908	1,922	1,640	98,95	100,03	61,53	1,874	1,915	1,693	101,50	99,75
	DCM	91,22	1,909	1,921	1,640	99,13	99,94	61,94	1,872	1,915	1,695	101,68	99,52
	Etanol	91,21	1,909	1,922	1,640	99,20	99,92	61,46	1,872	1,915	1,695	101,76	99,44
	DMF	91,21	1,909	1,922	1,639	99,21	99,91	61,42	1,872	1,915	1,695	101,78	99,43



	Solvente	S ₀						S ₁					
		d1	r1	r2	r3	a1	a2	d1	r1	r2	r3	a1	a2
5b	Hexano	91,72	1,915	1,924	1,640	99,35	99,39	82,09	1,871	1,924	1,698	101,04	98,63
	Hexano	91,59	1,909	1,920	1,640	99,04	100,06	58,17	1,876	1,912	1,692	101,63	99,81
	Tolueno	91,61	1,909	1,920	1,640	99,09	100,03	58,24	1,875	1,911	1,693	101,69	99,75
	DCM	92,07	1,909	1,920	1,640	99,27	99,95	58,10	1,874	1,911	1,694	101,90	99,52
	Etanol	92,07	1,910	1,920	1,640	99,33	99,92	58,26	1,873	1,911	1,695	101,97	99,45
	DMF	92,12	1,910	1,920	1,640	99,34	99,91	58,32	1,873	1,911	1,695	101,99	99,44



	Solvente	S ₀						S ₁					
		d1	r1	r2	r3	a1	a2	d1	r1	r2	r3	a1	a2
5c	Hexano	91,40	1,915	1,924	1,641	99,21	99,38	86,96	1,871	1,925	1,698	100,82	98,58
	Hexano	91,33	1,909	1,920	1,640	98,89	100,04	57,25	1,875	1,911	1,692	101,51	99,74
	Tolueno	91,32	1,909	1,920	1,640	98,92	100,02	57,30	1,875	1,911	1,692	101,51	99,69
	DCM	91,31	1,909	1,920	1,639	99,08	99,94	57,70	1,873	1,911	1,694	101,71	99,47
	Etanol	91,30	1,910	1,920	1,639	99,14	99,91	58,07	1,873	1,911	1,694	101,75	99,40
	DMF	91,30	1,910	1,920	1,639	99,15	99,91	58,16	1,872	1,912	1,694	101,76	99,39



Dye	Solvente	S_0						S_1					
		d1	r1	r2	r3	a1	a2	d1	r1	r2	r3	a1	a2
5d	Hexano	91,40	1,915	1,923	1,641	99,33	99,38	91,69	1,871	1,924	1,698	100,96	98,60
	Hexano	91,33	1,909	1,919	1,640	99,00	100,05	61,54	1,875	1,913	1,693	101,35	99,79
	Tolueno	91,32	1,909	1,919	1,640	99,04	100,03	61,90	1,875	1,913	1,693	101,38	99,73
	DCM	91,29	1,910	1,919	1,640	99,20	99,94	61,32	1,873	1,912	1,695	101,56	99,51
	Etanol	91,28	1,910	1,919	1,639	99,26	99,92	61,83	1,872	1,912	1,695	101,64	99,44
	DMF	91,28	1,910	1,919	1,639	99,27	99,91	61,71	1,872	1,912	1,695	101,66	99,42

Apêndice C:

Dados fotofísicos obtidos com o método CAM-B3LYP e os conjuntos de base cc-pVDZ e jun-cc-pVTZ para todas as moléculas, a exceção dos dados referentes à estrutura 5a, que se encontram no trabalho original.

	Solvente	S ₀			S ₁				Solvente	S ₀			S ₁		
		λ_{abs}	f_e	μ	λ_{em}	f_e	μ			λ_{abs}	f_e	μ	λ_{em}	f_e	μ
3a	Hexano	413,43	0,187	7,7	547,71	0,170	13,0	5b	Hexano	420,96	0,190	6,5	546,93	0,165	12,0
	1,4-Dioxano	413,97	0,190	7,9	550,25	0,177	13,3		1,4-Dioxano	421,89	0,198	6,7	550,11	0,176	12,4
	Tolueno	414,60	0,195	8,0	551,42	0,180	13,4		Tolueno	421,31	0,193	6,7	549,15	0,173	12,3
	DCM	414,03	0,187	8,9	564,03	0,217	15,1		DCM	420,45	0,190	7,6	562,50	0,22	13,9
3b	Hexano	410,96	0,184	5,6	541,05	0,166	11,3	5c	Hexano	414,53	0,196	1,4	536,27	0,171	6,9
	1,4-Dioxano	411,58	0,187	5,8	544,10	0,173	11,3		1,4-Dioxano	414,91	0,199	1,4	538,49	0,178	7,1
	Tolueno	412,23	0,192	5,8	544,74	0,176	11,4		Tolueno	415,49	0,204	1,4	539,45	0,182	7,2
	DCM	411,83	0,184	6,6	558,72	0,216	12,9		DCM	414,67	0,196	1,8	552,55	0,225	8,2
3c	Hexano	413,11	0,186	6,8	545,19	0,168	12,3	5d	Hexano	415,46	0,191	1,9	537,60	0,166	7,3
	1,4-Dioxano	413,68	0,189	6,9	547,80	0,175	12,6		1,4-Dioxano	415,87	0,194	1,9	539,82	0,173	7,5
	Tolueno	414,32	0,194	7,0	548,91	0,178	12,7		Tolueno	416,47	0,199	2,0	540,88	0,177	7,6
	DCM	413,82	0,186	7,9	562,85	0,216	14,3		DCM	415,70	0,190	2,4	554,42	0,221	8,7
3d	Hexano	406,24	0,193	1,8	534,79	0,180	7,3								
	1,4-Dioxano	406,86	0,196	1,9	537,14	0,187	7,5								
	Tolueno	407,50	0,201	1,9	538,16	0,189	7,6								
	DCM	407,55	0,192	2,3	551,84	0,226	8,7								
3e	Hexano	407,27	0,186	2,3	530,07	0,159	7,9								
	1,4-Dioxano	407,93	0,189	2,3	532,67	0,166	8,2								
	Tolueno	408,59	0,194	2,4	533,79	0,169	8,3								
	DCM	408,71	0,185	2,9	549,02	0,208	9,4								
3f	Hexano	411.69	0.190	5.5	536.81	0.161	10.9								
	1,4-Dioxano	411.91	0.195	5.6	539.20	0.168	11.6								
	Tolueno	412.49	0.200	5.7	540.22	0.171	11.7								
	DCM	411.63	0.193	6.5	553.04	0.210	13.3								

Apêndice D

Orbitais moleculares (MO) envolvidos nas transições verticais de menor energia, utilizando a geometria otimizada do estado fundamental (S_0) e a do estado excitado (S_1). As formas a) foram obtidas utilizando o funcional CAM-B3LYP com hexano como solvente, já as formas b) foram obtidas com o funcional PBE1PBE e o solvente hexano.

