

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOSENE MARIA TOLDO

**ESTUDO FOTOFÍSICO COMPUTACIONAL  
DA TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO  
EXCITADO DE DERIVADOS DE BENZAZÓIS**

Porto Alegre, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOSENE MARIA TOLDO

**ESTUDO FOTOFÍSICO COMPUTACIONAL  
DA TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO  
EXCITADO DE DERIVADOS DE BENZAZÓIS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves  
Orientador

Porto Alegre, 2016

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo auxílio concedido durante o período de realização deste trabalho; ao Centro Nacional de Supercomputação (CESUP) e ao Grupo de Química Teórica pelos recursos computacionais; ao Professor Paulo F. B. Gonçalves pela orientação; ao Professor Fabiano S. Rodembusch pelas discussões e concessão dos dados experimentais e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

## RESUMO

A transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) caracteriza-se pela transferência de um próton, presente na estrutura do estado excitado, de um grupo doador para um grupo aceptor de elétrons, a partir de uma ligação de hidrogênio intramolecular. O aumento do interesse no estudo de moléculas que apresentam ESIPT é um reflexo de suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas únicas, que as tornam atrativas do ponto de vista sintético e tecnológico. Nesse trabalho, a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo foi utilizada para investigar o processo de ESIPT e as propriedades fotofísicas de dois derivados de benzazóis substituídos por grupos aceptores e doadores de elétrons, denominados NAHBI e NAHBO. Os funcionais utilizados foram o CAM-B3LYP e o PBE1PBE, juntamente com o conjunto de base cc-pVDZ para as otimizações das geometrias e jun-cc-pVTZ para os cálculos de energias e propriedades moleculares. Os efeitos do solvente foram incluídos através do modelo PCM com os solventes 1,4-dioxano, diclorometano, etanol e acetonitrila. Os resultados obtidos com os dois funcionais foram comparados à dados experimentais e à cálculos RI-CC2. Observou-se que no estado fundamental não há a possibilidade de transferência do próton devido à grande instabilidade do tautômero ceto frente ao enol. No primeiro estado excitado os dois tautômeros são estáveis, porém o ESIPT nem sempre é favorecido. O funcional PBE1PBE aponta para a forma ceto como sendo a mais estável somente para o NAHBI em 1,4-dioxano e diclorometano e para o NAHBO em dioxano. Já com o funcional CAM-B3LYP, a forma enol é sempre observada como a mais estável. Porém, os valores de comprimentos de onda de máxima absorção e emissão calculados com esse funcional são comparáveis aos experimentais e aos calculados com RI-CC2. Ambos, o solvente e os grupos substituintes influenciam no processo de transferência do próton. A inclusão dos substituintes nas posições específicas implica em uma grande separação de cargas e em um significativo aumento no momento do dipolo no estado excitado. Como resultado, o processo de transferência de carga é favorecido em relação à transferência do próton e deve ocorrer antes dos ESIPT. Isso implica em uma grande influência da polarização causada pelo solvente, refletida no desfavorecimento do ESIPT em solventes polares.

**Palavras-chave:** ESIPT, TD-DFT, RI-CC2, transferência de carga.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Estruturas dos benzazóis estudados nesse trabalho. ....	9
Figura 2 – Processo fotofísico de quatro níveis onde está representado o ESIPT para os benzazóis. ....	11
Figura 3 – Possíveis conformações obtidas para os benzazóis estudados. ....	17
Figura 4 – Confôrmeros do NAHBI otimizados no estado fundamental e no estado excitado utilizando CAM-B3LYP/cc-pVDZ e PCM/1,4-dioxano. ....	19
Figura 5 – Estruturas encontradas para os mínimos de energia no estado fundamental e excitado para o NAHBI utilizando PCM e 1,4-dioxano como solvente. ....	21
Figura 6 – Estruturas encontradas para os mínimos de energia no estado fundamental e excitado para o NAHBO utilizando PCM e 1,4-dioxano como solvente. ....	22
Figura 7 – Curvas de energia potencial para a transferência do próton no primeiro estado excitado para o HBO, NAHBI e NAHBO. ....	29
Figura 8 – Superfícies de potencial eletrostático calculadas para o HBO, NAHBI e NAHBO. ....	32
Figura 9 – Orbitais moleculares de fronteira calculados para o NAHBI e NAHBO com CAM-B3LYP/cc-pVDZ. ....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias obtidas para todos os confôrmeros encontrados para o NAHBI, em dioxano, no estado fundamental e primeiro estado excitado singlete .....	18
Tabela 2 –Valores dos comprimentos de onda dos máximos de absorção e de emissão, respectivas forças dos osciladores e diferenças de energias entre a forma ceto e enol, nos correspondentes solventes, calculadas para o NAHBI. ....	23
Tabela 3 – Valores dos comprimentos de onda dos máximos de absorção e de emissão, respectivas forças dos osciladores e diferenças de energias entre a forma ceto e enol, nos correspondentes solventes, calculadas para o NAHBO.....	24
Tabela 4 –Resultados experimentais de absorção de UV-Vis e de emissão de fluorescência obtidos por Wiethaus.....	24
Tabela 5 – Comparação entre as energias dos máximos de absorção e de emissão e respectivas forças dos osciladores calculadas com PBE1PBE/jun-cc-pVTZ, CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ e RI-CC2/aug-cc-pVDZ na molécula isolada. ....	28
Tabela 6 – Cargas parciais e momentos de dipolo calculadas para o HBO, NAHBI e NAHBO, utilizando CAM-B3LYP e PBE1PBE. ....	31

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

B3LYP	Funcional de Becke, Lee, Yang e Parr
CAM-B3LYP	<i>Coulomb-attenuating Method</i>
CHELPG	<i>Electrostatic Potential using a Grid based Method</i>
DCM	Diclorometano
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
ESIPT	Transferência intramolecular do próton no estado excitado
HBI	2-(2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol
HBO	2-(2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol
HBT	2-(2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzotiazol
HF	Hartree-Fock
HOMO	Orbital molecular de mais baixa energia ocupado
ICT	Transferência de carga intramolecular
IEF-PCM	Formalismo de Equação integral do PCM
LUMO	Orbital molecular de mais baixa energia desocupado
NAHBI	2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol
NAHBO	2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol
PBE1PBE	Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
PES	Superfície de Energia Potencial
RI-CC2	<i>Second-order approximate coupled cluster with resolution of the identity approximation for 2-electron integrals</i>
TD-DFT	Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
1.1	OBJETIVOS .....	9
1.1.1	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>10</b>
2.1	TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO (ESIPT) .....	10
2.2	METODOLOGIAS COMPUTACIONAIS APLICADAS AO ESTUDO DO ESIPT.....	13
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>17</b>
4.1	ANÁLISE CONFORMACIONAL .....	17
4.2	ENERGIAS .....	23
4.3	O EFEITO DO SOLVENTE .....	26
4.4	ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS OBTIDOS COM TD-DFT .....	27
4.4.1	<b>Comparação entre TD-DFT e RI-CC2 .....</b>	<b>27</b>
4.4.2	<b>Comparação entre o HBO, NAHBI e NAHBO .....</b>	<b>28</b>
4.4.2.1	Curvas de energia potencial para a transferência do próton .....	28
4.4.2.2	Análise das cargas atômicas e superfícies de potencial eletrostático .....	30
4.5	ANÁLISE DOS ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA .....	33
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>35</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>36</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>43</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As reações de transferência de próton intra ou intermolecular podem ser consideradas como um dos processos mais fundamentais e importantes na química e biologia. Dependendo das características estruturais, a transferência do próton pode ocorrer no estado fundamental ou excitado. Entre os processos que ocorrem no estado excitado estão a transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT – *Excited State Intramolecular Proton Transfer*). Além de serem importantes rotas de desativação em sistemas biológicos, as moléculas que apresentam ESIPT são altamente atrativas do ponto de vista sintético e tecnológico, devido as suas características fotoquímicas e fotofísicas únicas que lhe conferem importantes aplicações.

Entre as inúmeras classes de compostos que apresentam ESIPT estão os benzazóis. Estes, quando devidamente funcionalizados, apresentam aplicações muito interessantes do ponto de vista da óptica não-linear, pois são termo e fotoestáveis, além de possuírem uma rigidez estrutural proveniente da conjugação entre os grupamentos e da ligação de hidrogênio intramolecular. Essas características, somadas ao grande deslocamento de Stokes observado permitem que essas moléculas tenham inúmeras aplicações tecnológicas, tais como o desenvolvimento de sondas moleculares fluorescentes, corantes para laser, marcadores de proteínas, na armazenagem de informações e como estabilizadores de radiação ultravioleta.

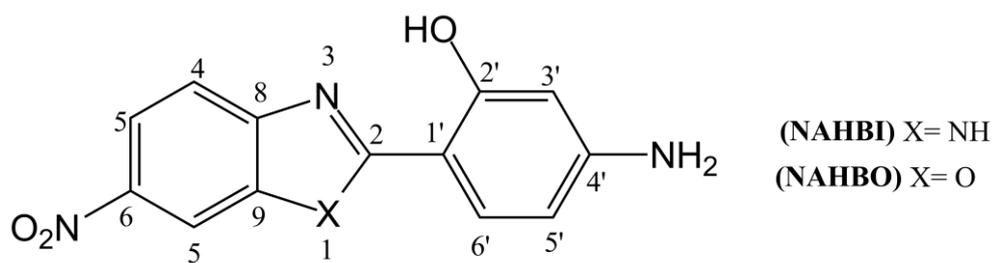
A natureza dos estados e mecanismo da fototautomerização, bem como as energias envolvidas na troca do próton e outras informações experimentalmente inacessíveis podem ser evidenciados por meio da química quântica computacional. Os primeiros estudos computacionais de ESIPT em benzazóis remontam à década de 90, com a utilização de métodos semi-empíricos e Hartree-Fock (HF). Atualmente, inúmeros trabalhos teóricos ou teórico-experimentais têm sido publicados. Grande parte deles utilizam a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo (TD-DFT) em conjunto com modelos contínuos de solvatação e obtém resultados comparáveis aos experimentais e à outras metodologias de mais alto nível e custo computacional.

Embora existam técnicas espectroscópicas capazes de investigar os processos de transferência do próton no estado excitado, algumas questões permanecem em aberto. Neste trabalho, DFT e TDDFT serão utilizadas para entender melhor o processo de transferência do próton em dois derivados de benzazóis substituídos por grupos doadores e aceptores de elétrons. Além disso, o efeito do solvente no espectro eletrônico dessas moléculas também será avaliado.

## 1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo a aplicação de métodos de estrutura eletrônica no estudo fotofísico dos derivados de benzazóis apresentados na Figura 1, o 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol (NAHBI) e o 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol (NAHBO). Para tal, serão utilizadas a Teoria do Funcional da Densidade dependente e independente do tempo, juntamente com modelo de contínuo polarizável (PCM). Além disso, a influência no ESIPT dos grupos acceptor e doador ligados, respectivamente, nas posições 6 e 4' será avaliada utilizando dois funcionais, PBE1PBE e CAM-B3LYP.

Figura 1 — Estruturas dos benzazóis estudados nesse trabalho.



### 1.1.1 Objetivos específicos

- Análise conformacional e caracterização dos mínimos de energia no estado fundamental e primeiro estado excitado singlete utilizando PBE1PBE e CAM-B3LYP;
- Cálculos das energias de absorção e emissão e análise da ocorrência de ESIPT nos dois sistemas, com os dois funcionais;
- Influência do solvente nos espectros de emissão de fluorescência e absorção de UV-Vis;
- Comparação dos resultados obtidos computacionalmente com os dados experimentais;
- Análise da descrição dos funcionais a partir de comparações feitas com o método RI-CC2 na molécula isolada;
- Influência dos grupos substituintes nas posições 6 e 4' através da comparação com resultados obtidos para o 2-(2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol (HBO);
- Análise das curvas de energia potencial;
- Análise das cargas atômicas, superfícies de potencial eletrostático e orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO (ESIPT)

A transferência de próton intramolecular no estado excitado (ESIPT) é um processo fotoinduzido em que um hidrogênio ligado a um grupo doador é transferido a um grupo aceptor de próton, no estado excitado. [1] Isso ocorre, pois as relações de acidez e basicidade em uma ligação de hidrogênio intramolecular podem ser significativamente alteradas no estado excitado. [2] Na maioria dos casos, o próton doador é um grupo hidroxila e o grupo aceptor é um átomo de nitrogênio ou uma carbonila. [2] Assim, o ESIPT é um processo de fototautomerização, onde uma estrutura enol-excitada ( $E^*$ ) é convertida em uma ceto-excitada ( $K^*$ ) ao longo de uma ligação de hidrogênio intramolecular já existente no estado fundamental.

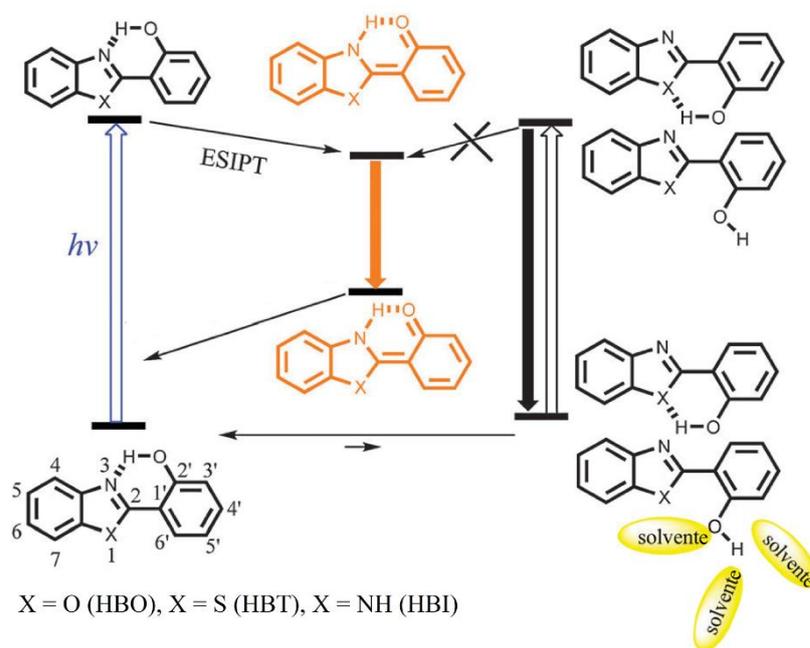
O tautômero ceto produzido pelo ESIPT mostra diferenças significativas na geometria e na configuração eletrônica, em comparação com a espécie enol original. Como consequência, um grande deslocamento de Stokes é observado (entre 6000 e 12000  $\text{cm}^{-1}$ ), bem como a inversão da população na transferência de próton para a forma ceto. [3] Essa separação anômala entre os picos de absorção e emissão fornece uma grande janela espectral, conveniente para medidas espectroscópicas. [3] Devido a essas características, esses sistemas são muito atrativos do ponto de vista sintético e tecnológico. [4-18]

Desde que a primeira observação de ESIPT, no ácido salicílico, foi reportada por Weller na década de 50, [19,20] um grande número de moléculas que apresentam ESIPT foram desenvolvidas e investigadas. Entre essas moléculas, estão os derivados de benzofenonas, flavonas, antraquinonas, quinolinas, azóis, diazóis, triazóis e benzazóis. [3,4] Estes últimos são uma conhecida classe de corantes orgânicos, como os exemplificados na Figura 2, que podem apresentar um átomo de oxigênio, nitrogênio, enxofre ou selênio no anel heterocíclico e são denotados por HBX (se  $X=O$  tem-se o 2-(2'-hidroxifenil)-benzoxazol (HBO); para  $X=N$ , o 2-(2'-hidroxifenil)-benzimidazol (HBI) e se  $X=S$ , o 2-(2'-hidroxifenil)-benzotiazol (HBT)). [3]

O processo de ESIPT em corantes benzazóis é exemplificado na Figura 2. O mecanismo de transferência protônica inicia com a absorção da radiação por um conformero enol cis, que em meios não polares e apróticos é a forma mais estável no estado fundamental. Após a excitação vertical, esse conformero sofre ESIPT originando o tautômero ceto cis ( $K^*$ ), geralmente a forma mais estável no estado excitado, que é a espécie responsável pelas bandas

de emissão de fluorescência deslocados para maiores comprimentos de onda. Eventualmente, a estrutura  $K^*$  decai para o estado fundamental, seja por um processo radiativo (emissão de fluorescência) ou não radiativo (conversão interna), que pode ser seguido por uma transferência de próton reversa, onde a molécula retorna à forma enol original, completando o fotociclo de quatro níveis. [2] Em muitos casos, a transferência do próton é um processo ultra rápido, ocorrendo na escala de sub picosegundo,[21-23] mesmo em temperaturas baixas. [4] No caso do HBT, por exemplo, esse tempo é da ordem de dezenas de femtosegundos. [2,24]

Figura 2 — Processo fotofísico de quatro níveis onde está representado o ESIPT para os benzazóis.  
Fonte: DEMCHENKO *et al.*, 2013.



A existência de outros conformêros está diretamente associada à polaridade do meio. Em solventes polares próticos, por exemplo, as estruturas correspondentes ao enol *anti-close* e ao rotâmero *open* (exemplificados no lado direito da Figura 2) são estabilizadas. Nesse tipo de solvente existe uma competição envolvendo a ligação de hidrogênio intramolecular e intermolecular. As ligações de hidrogênio com o solvente dão origem ao conformêro *open*, inibindo o processo ESIPT, uma vez que não possuem a ligação de hidrogênio intramolecular e devido à distância significativa entre os sítios aceptores e doadores. [3] Esses conformêros são os responsáveis pelas bandas normais de emissão observadas em comprimentos de onda menores, em solventes polares próticos. [3,25] Evidências de um equilíbrio conformacional em solução, no estado fundamental, são constatadas pela visualização de dupla emissão de fluorescência. [3,26]

A dinâmica do ESIPT também pode competir com os efeitos de polarização do solvente, podendo ser sequencial ou acoplada à processos de transferência de carga no estado excitado (ICT). O ICT é responsável pelo forte solvatocromismo apresentado por esse tipo de moléculas na fluorescência [27,28] e é dependente da natureza e da posição dos grupos substituintes ligados à estrutura. [3,29,30] Isso acontece porque esses substituintes podem apresentar diferentes conjugações com o anel benzazol, alterando assim a distribuição de cargas no estado excitado [2,31] e as propriedades espectroscópicas das moléculas. [26,32]

Em moléculas onde grupos substituintes doadores de densidade eletrônica ( $D_e$ ) são inseridos na posição 4' do núcleo fenólico, por exemplo, a transferência de carga deve ocorrer antes da transferência do próton. Como consequência, o ESIPT está sujeito à barreiras induzidas pela polaridade do solvente, já que o aumento na polaridade do mesmo deve estabilizar os estados de transferência de carga, desfavorecendo o ESIPT. [3,30] Nesse sentido, moléculas onde o ESIPT ocorre antes da transferência de carga são de grande interesse, já que devem ser independentes dos efeitos de relaxação do solvente.

Tendo isso em vista, grupos aceptores de elétrons  $\pi$ -conjugados com a hidroxila são estrategicamente inseridos nas moléculas. Nesse caso, porém, a transferência do próton pode estar simultaneamente acoplada à transferência de elétrons. Isso ocorre porque, apesar do nitrogênio do benzazol ter um efeito negligenciável na transferência de elétrons, uma vez que o próton é transferido, o ânion gerado ( $O^-$ ) torna-se um forte grupo doador, transferindo carga para o grupo acceptor via conjugação  $\pi$ . [3]

Existem diversos trabalhos que discutem a influência dos grupos funcionais ligados aos benzazóis nos processos de ESIPT. [26,32,33] Em geral, observa-se que derivados de benzazóis contendo grupos retiradores de elétrons na posição 6 do anel benzazol apresentam ESIPT seguido de ICT. [27,30,34,35] Nos casos onde grupos doadores de densidade eletrônica são inseridos nesta mesma posição, o ESIPT é, em geral, precedido pelo ICT.[35-39]

Tomin *et al.* discutem a influência do solvente *versus* o controle cinético ou termodinâmico do ESIPT. [28] Segundo os autores, se a reação é de controle termodinâmico, a polaridade do solvente influencia na estabilidade dos estados de transferência de cargas, causando deslocamentos no espectro, vinculados ao momentos dipolar dos tautômeros. Tais estados podem ser facilmente reconhecidos e correlacionados com a diferença nas intensidades relativas entre as bandas de emissão do enol e do ceto. Porém, se a transferência do próton for de controle cinético, o solvente deve influenciar apenas na altura dessas barreiras. Como consequência da falta de estabilização pelo dielétrico, o deslocamentos das bandas correspondentes não seria observado.

## 2.2 METODOLOGIAS COMPUTACIONAIS APLICADAS AO ESTUDO DO ESIPT

A Teoria do Funcional da densidade é um dos métodos mais populares para cálculos de estrutura eletrônica no estado fundamental. A partir da utilização da densidade como variável básica para o cálculo da função de onda, o DFT surgiu como uma alternativa para a incorporação do efeito da correlação eletrônica, aliando baixo custo à resultados comparáveis aos experimentais e à outros métodos altamente correlacionados. [40]

A premissa básica do DFT é que as propriedades de um sistema multieletrônico, descrito por  $3N$  coordenadas espaciais e 1 coordenada de spin, podem ser unicamente descritas pela densidade eletrônica do sistema, que é função de apenas 3 coordenadas espaciais. [41] Dessa forma, a energia e, por consequência todas as propriedades do sistema, podem ser determinadas por funcionais que são funções da densidade eletrônica que, por sua vez, é função das coordenadas. [42] A grande limitação desta teoria reside no termo de troca-correlação, que integra a parte que trata da repulsão intereletrônica, cuja forma exata não é conhecida. Esse termo é o responsável pelas aproximações feitas no DFT e a grande quantidade de funcionais existentes resulta das inúmeras abordagens para equacionar o termo de troca-correlação. [43]

Atualmente existem centenas de funcionais de troca-correlação que, de modo geral, apresentam alguns parâmetros que são otimizados para reproduzir determinadas características moleculares ou são ajustados para reproduzir a energia de troca-correlação obtidas por outros métodos quânticos. [44] Entre os funcionais mais amplamente utilizados na descrição fotofísica dos sistemas estão o B3LYP [45,46], o PBE1PBE [47], o CAM-B3LYP [48] e o  $\omega$ B97XD. [49]

A DFT é estritamente limitada ao estado fundamental, o que exclui sua aplicação em fotoquímica. No entanto, a sua extensão para o domínio dependente do tempo, a TD-DFT (do inglês *Time Dependent Density Functional Theory*), é um dos métodos mais populares para obter energias, estruturas e propriedades dos estados eletronicamente excitados. [50,51] A premissa básica do TD-DFT é que as energias de excitação podem ser obtidas sem a construção explícita da função de onda no estado excitado, a partir da dependência da frequência na polarizabilidade do estado fundamental. [52] Assim, quando não apresentam caráter multieletrônico, os estados excitados de mais baixa energia são, em geral, bem descritas pela TD-DFT, mostrando resultados satisfatórios a um custo computacional relativamente baixo. [51-56]

Tal como seu predecessor, o DFT, o TD-DFT é formalmente uma teoria exata, mas a sua implementação requer a seleção de um funcional de troca-correlação, que concentra as aproximações do modelo. Adicionalmente, o estudo das transições verticais, ou seja, as

transições energéticas que ocorrem a partir de uma dada geometria do estado fundamental ou excitado, introduz algumas complicações nos sistemas solvatados. Grandes esforços tem sido feitos para modelar adequadamente os efeitos do solvente durante o TD-DFT, já que os elétrons e os núcleos tem diferentes tempos de respostas frente às mudanças provocadas pela solvatação. [57]

Geralmente, os efeitos do meio são incluídos através de modelos de solvatação implícita, como o PCM (do inglês *Polarizable Continuum Model*) originalmente desenvolvido por Tomasi *et al.* [58] Nesse modelo, o solvente é descrito como um dielétrico polarizável caracterizado por sua constante dielétrica,  $\epsilon$ . Uma cavidade com a forma molecular do soluto é construída e a polarização do solvente é representada por cargas superficiais aparentes na superfície dessa cavidade. A distribuição de cargas do soluto é responsável pela polarização do solvente que, por sua vez, polariza o soluto até que a solução auto-consistente seja alcançada. [52]

Além do TD-DFT, alguns métodos pós-HF altamente correlacionados, como o RI-CC2 (*second-order approximate coupled cluster with the resolution of the identity approximation for 2-electron integrals*), [59,60] podem ser utilizados para estudar os estados excitados. O CC2 é uma alternativa interessante para tratar esses estados via teoria *coupled cluster* que, essencialmente, é uma maneira bastante eficaz de considerar a correlação eletrônica. Nele as excitações duplas são aproximadas, enquanto todas as excitações simples são consideradas. Sua grande vantagem, especialmente com a aproximação de resolução de identidade (RI), é permitir computar os estados excitados de forma eficiente e em uma escala de tempo acessível computacionalmente. [2,61]

Estudos teóricos de ESIPT em sistemas grandes são computacionalmente custosos. Assim, devido ao seu custo-benefício, o TD-DFT tem sido utilizado na maioria dos trabalhos encontrados na literatura. [7,35,36,38,39,62-66] Adicionalmente, trabalhos utilizando RI-CC2, [2,24,67,68] métodos multireferência [69-72] e mesmo dinâmica *on-the-fly* [2,24,61,68] também são reportados. Cabe ressaltar que, tanto o TD-DFT quanto o RI-CC2 não são apropriados para o tratar regiões que possuam caráter fortemente multiconfiguracional, como intersecções cônicas, que são particularmente relevantes para moléculas que possuem conversão interna após o ESIPT. [51]

### 3 METODOLOGIA

Os cálculos computacionais foram realizados utilizando DFT e TD-DFT e os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP. O primeiro foi escolhido com base nos bons resultados em sistemas com ESIPT, apresentados em diversos trabalhos. [5,73,74] O segundo é menos popular para o cálculo desse tipo de sistema, [74] mas contém correções de longa distância, sendo um dos mais indicados para descrever transferências de carga no estado excitado. [48,53,54] Todos os cálculos DFT e TD-DFT foram realizados no programa Gaussian 09, revisão D.01. [75]

Primeiramente, realizou-se as otimizações das geometrias no estado fundamental das estruturas apresentadas na Figura 1. Para isso, utilizou-se os dois funcionais mencionados acima em conjunto com a função de base cc-pVDZ. Todos os confôrmeros encontrados para o NAHBI e NAHBO foram confirmados por análise vibracional, não apresentando nenhuma frequência imaginária. Cabe ressaltar que, como o tautômero ceto no estado fundamental não é estável, foi necessário utilizar a opção OPT=Modredundant no Gaussian para congelar o comprimento de ligação entre o N<sub>3</sub> e o H e otimizar somente as demais coordenadas.

A partir dessas estruturas otimizadas procedeu-se os cálculos de energias, utilizando TD-DFT para obtenção dos comprimentos de onda dos máximos de absorção, forças dos osciladores e demais propriedades correspondentes às transições eletrônicas. Para isso, utilizou-se os mesmos funcionais, mas um conjunto de base maior, o jun-cc-pVTZ. [76] As bases do tipo jun-cc-pVXZ, conhecidas como bases calendário,\* são recomendadas por Truhlar *et al.* devido à sua melhor relação custo-benefício do que as bases do tipo aug-cc-pVXZ, que contém muitas funções difusas, o que aumenta muito o tempo computacional. O conjunto de base do tipo calendário é construído removendo funções difusas das bases do tipo *aug*. Em especial nas base jun-cc-pVTZ, são removidas as funções difusas do H e He e as funções difusas de mais alto momento angular dos outros átomos.

A partir das geometrias e função de onda calculadas na região de Frank-Condon, as estruturas no primeiro estado excitado singlete foram otimizadas utilizando o formalismo do TD-DFT com a base cc-pVDZ. Novamente, as análises vibracionais confirmaram que as estruturas eram mínimos na superfície de energia potencial. Os comprimentos de ondas de emissão, forças dos osciladores e respectivas propriedades das moléculas no primeiro estado excitado foram obtidos posteriormente com a função de base jun-cc-pVTZ.

---

\* A sigla *aug* é relativa à *augmented*, mas como também é a sigla que representa o mês de Agosto em inglês, as bases derivadas da *aug* pela exclusão de funções difusas foram nomeadas com as siglas correspondentes aos meses do ano Julho (jul), Junho (jun) e Maio (may), com o número de funções difusas decrescendo nesta ordem.

Os efeitos de solventes foram considerados em todos os cálculos utilizando o formalismo integral do PCM (IEF-PCM). [58,77] Os solventes descritos nesse modelo foram o 1,4-dioxano, diclorometano, etanol e acetonitrila. As superfícies de potencial eletrostático (PES) e momentos dipolares foram obtidos a partir da análise populacional utilizando as cargas derivadas de potenciais ChelpG (do inglês *Charges from Electrostatic Potential using a Grid based Method*). [78] As PES foram visualizadas com o Programa Gaussview. [79] Todas as geometrias e os orbitais de Kohn-Sham foram *renderizadas* com o programa Chemcraft. [80]

Para comparação com os resultados obtidos pelos dois funcionais, cálculos RI-CC2 foram feitos utilizando o software Turbomole. [81] Como não é possível incluir efeito de solvente com esse método no Turbomole, todos os cálculos foram feitos na molécula isolada, sem efeito do solvente. Para comparação, cálculos nas moléculas isoladas foram realizados também no programa Gaussian, utilizando os mesmos funcionais e funções de base descritos acima. As otimizações da geometria e análise vibracional foram feitas com RI-CC2 no estado fundamental com a função de base cc-pVDZ. Os cálculos das energias envolvidas na absorção foram feitos no nível RI-CC2/aug-cc-pVDZ. Como não foi possível obter as geometrias RI-CC2 otimizadas no primeiro estado excitado singlete, as correspondentes geometrias calculadas com PBE1PBE e CAM-B3LYP foram utilizadas para os cálculos das energias de emissão com RI-CC2/aug-cc-pVDZ.

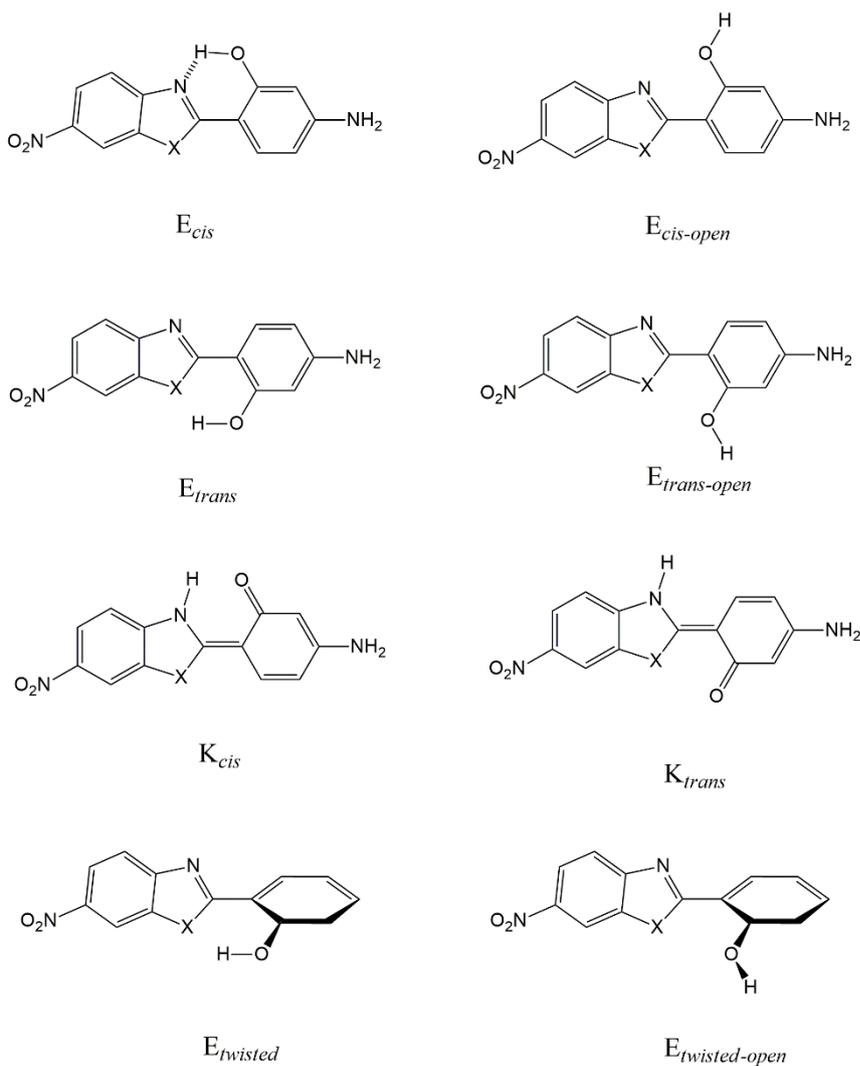
Os dados experimentais foram obtidos a partir da Dissertação de Mestrado do aluno Guilherme Wiethaus, sob orientação do professor Dr. Fabiano Severo Rodembush. [82] O trabalho intitulado “Síntese e caracterização de novas iminas com aplicação em óptica não-linear” foi desenvolvido junto ao Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO), atualmente denominado Grupo de Pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Maiores detalhes sobre a obtenção dos dados experimentais podem ser encontrados na referência 82.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISE CONFORMACIONAL

Conforme trabalhos anteriores, podem existir nove conformações possíveis para HBI e o HBO, que são as estruturas base para as moléculas que são analisadas nesse estudo. [83,84] Entre elas estão três formas cetônicas (2 planares,  $K_{cis}$  e  $K_{trans}$  e uma torcida,  $K_{twisted}$ ) e 6 formas enólicas, sendo quatro delas planares ( $E_{cis}$ ,  $E_{trans}$ ,  $E_{cis-open}$  e  $E_{trans-open}$ ) e duas torcidas ( $E_{twisted}$  e  $E_{twisted-open}$ ), conforme representado na Figura 3. Anteriormente, Iglesias calculou as energias correspondentes aos mínimos do HBO e HBI utilizando os métodos semi-empíricos AM1, MNDO-PM3 e o método *ab initio* RHF. [83,85]

Figura 3 – Possíveis conformações obtidas para os benzazóis estudados.



Partindo das possíveis conformações para o HBO e o HBI, fez-se a análise conformacional para o NAHBI e para o NAHBO, utilizando os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP e 1,4-dioxano como solvente. As geometrias correspondentes aos mínimos nos estados fundamental e excitado encontrados para o NAHBI podem ser vistas na Figura 4 e os valores das energias correspondentes na Tabela 1. As energias encontradas para os confôrmeros do NAHBO são apresentadas no APÊNDICE A. Para o NAHBO somente formas planares foram encontradas. Todos os cálculos partindo das estruturas torcidas (*twisted*) resultaram nas respectivas formas planares. Isso está de acordo com os resultados apresentados por Iglesias, [83] que aponta para o favorecimento das formas planares para o HBO. Já para o NAHBI, foi encontrada uma forma torcida ( $E_{twisted}$ ) e as demais ( $E_{twisted-open}$  e  $K_{twisted}$ ) resultaram nas respectivas formas planares, devido à maior repulsão eletrônica promovida pelo NH. [83] Por simplicidade, somente as conformações de menor energia encontradas para as formas ceto e enol serão discutidas no decorrer do trabalho.

Tabela 1 – Energias (em Hartree) obtidas para todos os confôrmeros encontrados para o NAHBI, em 1,4-dioxano, no estado fundamental ( $E_{S0min}$ ) e primeiro estado excitado singlete ( $E_{S1min}$ ). As diferenças de energias são dadas em eV e foram calculadas com jun-cc-pVTZ nas geometrias cc-pVDZ, com os correspondentes funcionais.

NAHBI	FUNC	$E_{S0min}$ (Hartree)	$E_{S1min}$ (Hartree)	$\Delta E_{m-m}$ (eV)	$E_{abs}$ (eV)	$E_{em}$ (eV)	$\Delta E_{rel-S0}$ (eV)	$\Delta E_{rel-S1}$ (eV)
$E_{cis}$	<b>PBE0</b>	-945,3280	-945,2226	2,87	3,07	2,66	0,00	0,00
	<b>CAM</b>	-945,9472	-945,8224	3,39	3,63	3,17	0,00	0,00
$E_{cis-open}$	<b>PBE0</b>	-945,3089	-945,1988	2,99	3,22	2,80	0,52	0,65
	<b>CAM</b>	-945,9288	-945,8018	3,46	3,80	3,17	0,50	0,56
$K_{cis}$	<b>PBE0</b>	-945,3121	-945,2298	2,24	2,61	1,83	0,43	-0,20
	<b>CAM</b>	-945,9313	-945,8178	3,09	3,26	2,88	0,43	0,13
$E_{trans}$	<b>PBE0</b>	-945,3274	-945,2244	280	3,11	2,51	0,02	-0,05
	<b>CAM</b>	-945,9468	-945,8179	3,51	3,81	3,19	0,01	0,12
$E_{trans-open}$	<b>PBE0</b>	-945,3189	-945,2083	3,01	3,21	2,84	0,25	0,39
	<b>CAM</b>	-945,9392	-945,8124	3,45	3,72	3,21	0,22	0,27
$K_{trans}$	<b>PBE0</b>	-945,3115	-945,2286	2,26	2,64	1,84	0,45	-0,16
	<b>CAM</b>	-945,9307	-945,8146	3,16	3,33	2,94	0,45	0,21
$E_{twisted}$	<b>PBE0</b>	-945,3110	-945,2038	2,93	3,18	2,69	0,46	0,51
	<b>CAM</b>	-945,9314	-945,7936	3,46	3,75	3,18	0,43	0,49

PBE0 = PBE1PBE ; CAM = CAM-B3LYP

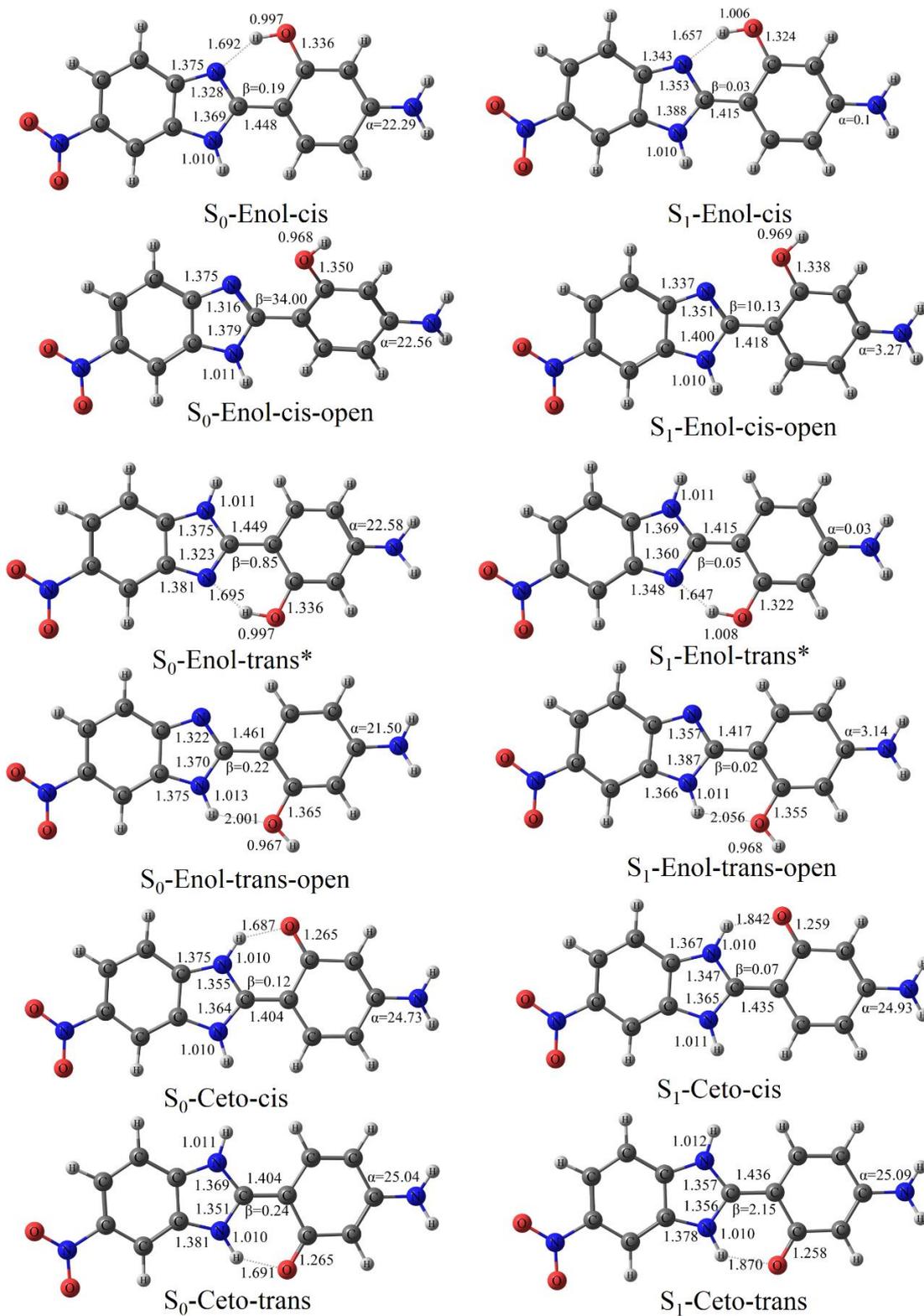
$\Delta E_{m-m}$  = diferença de energia entre o  $S_1$  e o  $S_0$ ;

$E_{abs}$  = energia de absorção vertical;  $E_{em}$  = energia de emissão vertical;

$\Delta E_{rel-S0}$  = diferença relativa de energia entre o confôrmero e o  $E_{cis}$  no  $S_0$ ;

$\Delta E_{rel-S1}$  = diferença relativa de energia entre o confôrmero e o  $E_{cis}$  no  $S_1$ .

Figura 4 – Conformêros do NAHBI otimizados no estado fundamental ( $S_0$ ) e no estado excitado ( $S_1$ ) utilizando CAM-B3LYP/cc-pVDZ e PCM/1,4-dioxano. Os comprimentos de ligações são dados em angstroms e os ângulos diedros em graus. ( $\alpha = C_5-C_4'-N-H$ ;  $\beta = N_3-C_2-C_1-C_2'$ ).



Tanto para o NAHBO, quanto para o NAHBI as conformações mais estáveis para os dois tautômeros são a enol-cis ( $E_{cis}$ ) e a ceto-cis ( $K_{cis}$ ), o que está de acordo com o esperado. Para o NAHBI, em dioxano, no estado fundamental a forma  $K_{cis}$  é desfavorecida por 0,43 eV (o que equivale a aproximadamente 10 kcal/mol). Já quando compara-se os dois tautômeros no primeiro estado excitado, essa diferença de energia diminui consideravelmente, sendo equivalente a 0,20 eV (4,57 kcal/mol) em favor da forma ceto utilizando PBE1PBE e 0,13 eV (2,89 kcal/mol) em favor da forma enol utilizando CAM-B3LYP.

Para o NAHBO, a diferença de energia entre as formas  $E_{cis}$  e  $K_{cis}$ , em 1,4-dioxano, no estado fundamental, é ainda maior (0,55 eV), enquanto essa diferença no  $S_1$  é bem menos pronunciada. Utilizando o PBE1PBE, a forma ceto é favorecida por apenas 0,04 eV (que corresponde a 1,00 kcal/mol), enquanto utilizando o CAM-B3LYP a forma ceto é novamente desfavorecida, mas por um valor duas vezes superior ao NAHBI (0,30 eV).

É importante destacar que somente a forma enol é encontrada como ponto de equilíbrio no estado fundamental. No  $S_0$ , a busca por um mínimo para a forma ceto invariavelmente leva à forma enol, devido à grande diferença de energia entre os dois tautômeros e à ausência de barreira energética para essa conversão. [2,5] Dessa forma, a obtenção dos mínimos de energia calculados para as formas ceto no estado fundamental somente são obtidos fixando a distância entre o  $N_3$  e o H da hidroxila e otimizando as demais coordenadas.

As estruturas correspondentes àquelas de menor energia encontradas para os dois tautômeros no estado fundamental e primeiro estado excitado, para o NAHBI e o NAHBO são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 5 e 6. Nelas, podem ser vistos alguns ângulos diedros e comprimentos de ligações selecionados e as principais diferenças nas geometrias obtidas com os funcionais CAM-B3LYP e PBE1PBE. Estas foram obtidas utilizando o modelo de solvatação implícita com a constante dielétrica correspondente ao 1,4-dioxano, mas são representativas para os demais solventes.

Observa-se que, em ambos os casos, as geometrias de menor energia para a forma ceto e enol são aproximadamente planares no estado fundamental ( $S_0$ ) e no primeiro estado excitado ( $S_1$ ). Essa é uma característica estrutural importante para promover o ESIPT, pois permite uma eficiente conjugação  $\pi$ , além da ligação de hidrogênio entre o átomo aceptor ( $N_1$ ) e o átomo doador (O da hidroxila). [3] A principal diferença observada é a planaridade apresentada pelo grupo amino no tautômero enol, no primeiro estado excitado, enquanto na forma ceto e no estado fundamental o  $NH_2$  apresenta uma estrutura piramidalizada (representada pelo ângulo  $\alpha$ ). A única exceção é para o NAHBO- $S_1$ -ceto calculado com PBE1PBE, cujo ângulo  $\alpha$  é próximo a zero para o dioxano, mas aumenta com o aumento da constante dielétrica do solvente.

Para o NAHBN, as estruturas ceto planares possuem uma frequência imaginária, característica da inversão dos hidrogênios para cima e para baixo do plano.

Figura 5 – Estruturas encontradas para os mínimos de energia no estado fundamental (à esquerda) e excitado (à direita) para o NAHBI utilizando PCM e 1,4-dioxano como solvente. Os comprimentos de ligações (em Angstroms) e ângulos (em graus) selecionados são apresentados e foram calculados utilizando CAM-B3LYP e PBE1PBE com o conjunto de base cc-pVDZ.

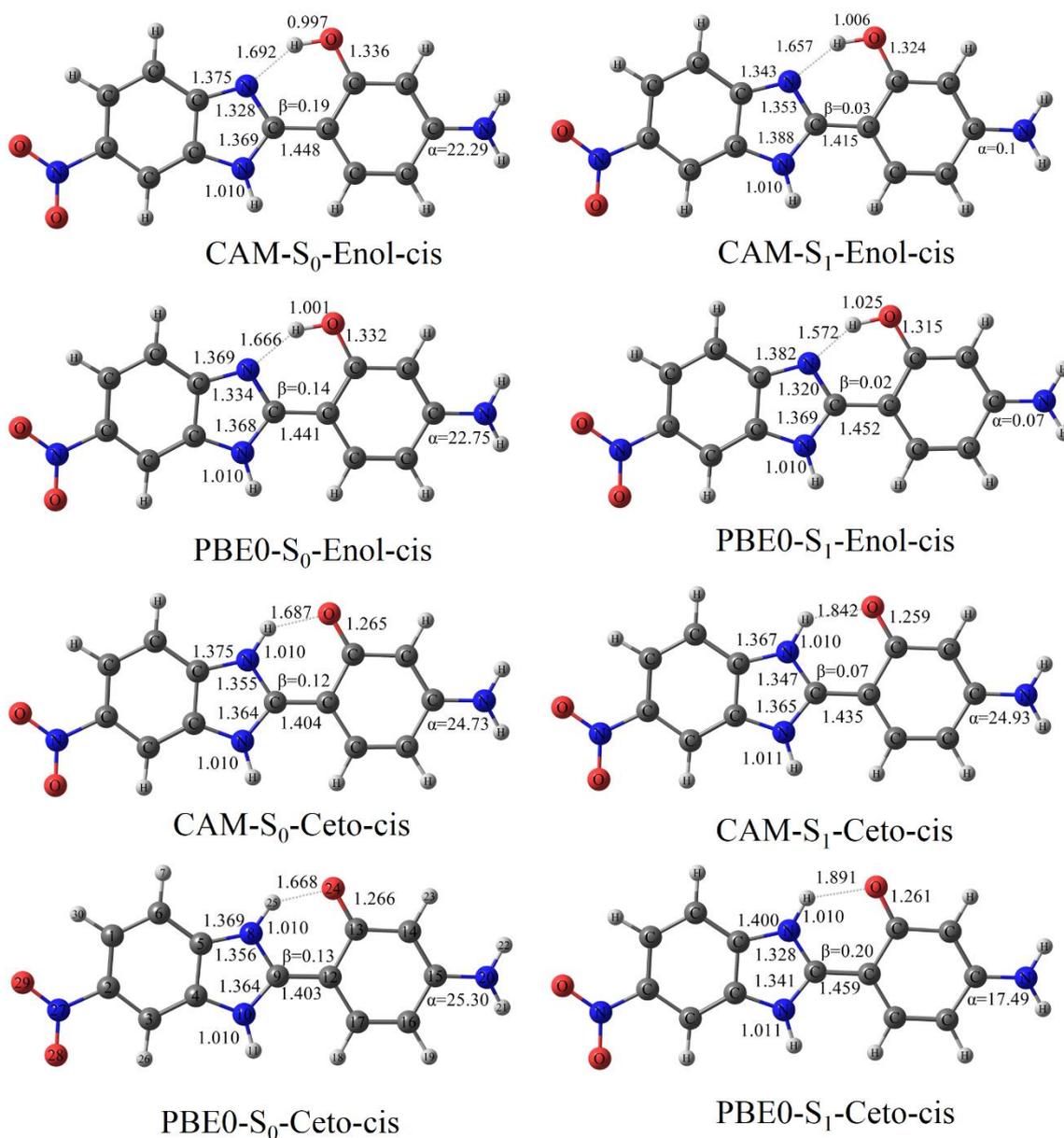
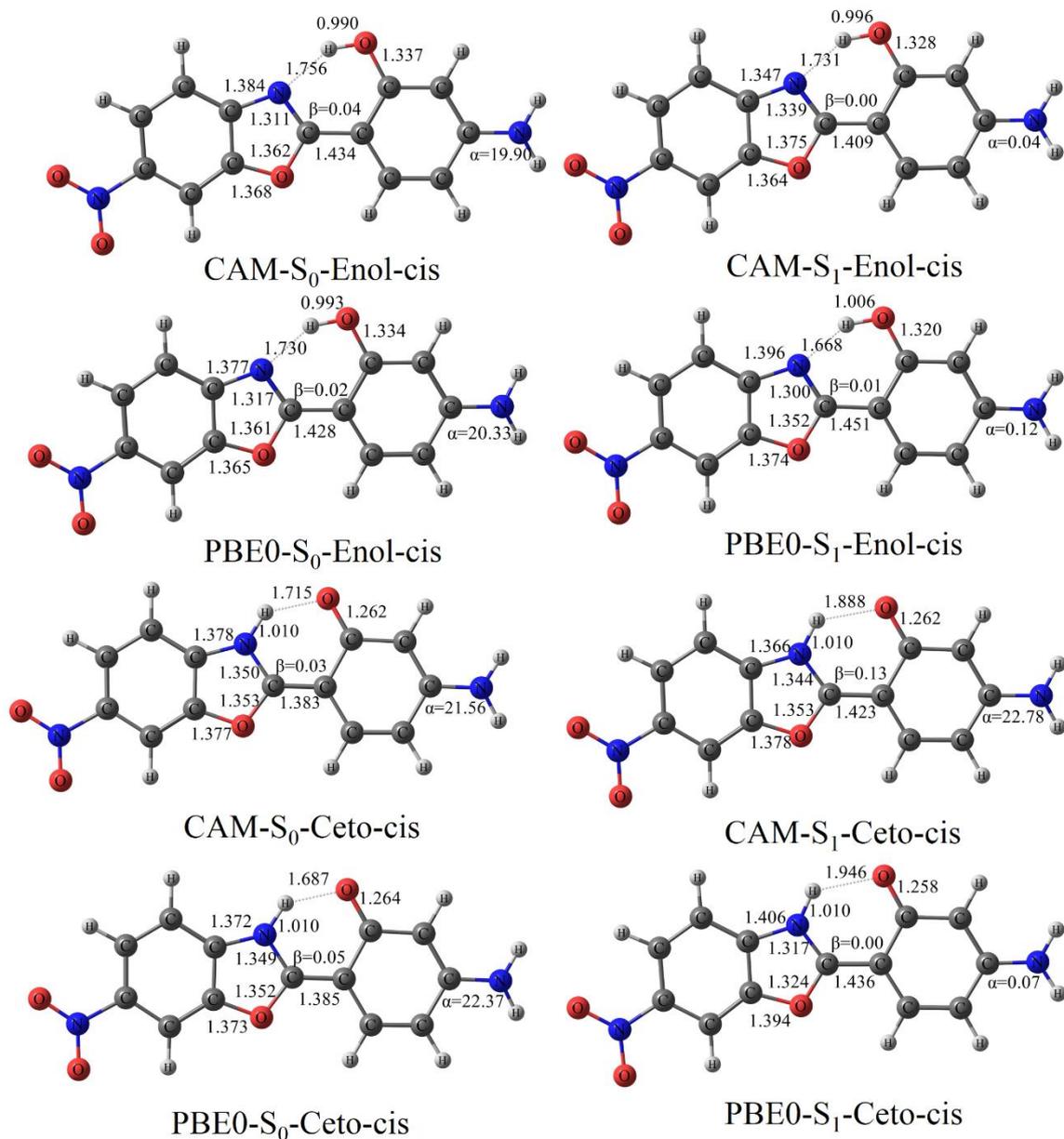


Figura 6 – Estruturas encontradas para os mínimos de energia no estado fundamental (à esquerda) e excitado (à direita) para o NAHBO utilizando PCM e 1,4-dioxano como solvente. Os principais comprimentos de ligações (em Angstroms) e ângulos (em graus) são apresentados e foram calculados utilizando CAM-B3LYP e PBE1PBE com o conjunto de base cc-pVDZ.



Outra característica marcante ao passar da forma enol no estado fundamental para o estado excitado é a diminuição da distância de ligação entre o N<sub>3</sub> e o hidrogênio da hidroxila e a consequente diminuição no comprimento de ligação C<sub>2</sub>—O. Ao passar para a forma ceto, no estado excitado, observa-se uma variação em todos os comprimentos de ligações apresentados, mas esta é dependente do funcional utilizado.

Em relação à mudança do funcional, percebe-se uma diferença mais significativa nas propriedades geométricas calculadas no  $S_1$ . Para ambas as estruturas, a tendência na variação dos comprimentos de ligação passando do  $S_0$  para o  $S_1$  varia, aumentando com um funcional, mas diminuindo com o outro. Essas variações podem estar relacionadas com as diferenças energéticas entre as formas ceto e enol calculadas com PBE1PBE e CAM-B3LYP.

## 4.2 ENERGIAS

As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores dos comprimentos de onda dos máximos de absorção ( $\lambda_{\text{ABS}}$ ) e de emissão ( $\lambda_{\text{EM}}$ ) para as formas ceto e enol e respectivas forças dos osciladores ( $f$ ) calculados com TD-DFT para o NAHBI e NAHBO, respectivamente. Além disso, são apresentados os valores correspondentes às diferenças de energia entre os dois tautômeros,  $E_{\text{cis}}$  e  $K_{\text{cis}}$  ( $\Delta E = E_{\text{ceto}} - E_{\text{enol}}$ ), otimizadas no primeiro estado excitado singlete. Nos APÊNDICES B e C estão listados  $\lambda_{\text{ABS}}$ ,  $\lambda_{\text{EM}}$  e forças dos osciladores calculados para os demais confôrmeros. Os valores obtidos experimentalmente por Wiethaus são apresentados na Tabela 4. [82]

Tabela 2 – Valores dos comprimentos de onda dos máximos de absorção ( $\lambda_{\text{ABS}}$ ) e de emissão ( $\lambda_{\text{EM}}$ ), em nm, respectivas forças dos osciladores ( $f$ ) e diferenças de energias entre a forma ceto e enol (em eV), nos correspondentes solventes, calculadas para o NAHBI. As energias foram calculadas com o conjunto de base jun-cc-pVTZ.

		PBE1PBE					CAM-B3LYP				
	SOLV	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$f$	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$f$	$\Delta E^*$ (eV)	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$f$	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$f$	$\Delta E^*$ (eV)
$E_{\text{cis}}$	DIOX	403,87	0,688	465,38	0,559	–	341,58	1,038	390,60	1,172	–
	DCM	422,14	0,633	507,12	0,715	–	349,53	0,994	427,17	1,341	–
	EtOH	425,86	0,602	520,28	0,757	–	350,59	0,960	438,59	1,383	–
	MeCN	426,39	0,595	522,75	0,765	–	350,67	0,951	440,67	1,390	–
$K_{\text{cis}}$	DIOX	475,13	0,299	678,32	0,103	-0,20	380,71	0,764	430,33	0,612	0,13
	DCM	478,26	0,315	646,95	0,217	-0,03	379,50	0,776	440,97	0,898	0,20
	EtOH	477,55	0,309	641,41	0,262	0,01	377,78	0,758	446,47	0,966	0,21
	MeCN	477,29	0,306	640,60	0,271	0,02	377,34	0,752	447,58	0,978	0,21

DIOX=1,4-dioxano; DCM=diclorometano; EtOH=etanol; MeCN=acetoneitrila;

\* $\Delta E = E_{\text{ceto}} - E_{\text{enol}}$ ; 1 eV = 23,0609 kcal.mol<sup>-1</sup>

Tabela 3 – Valores dos comprimentos de onda dos máximos de absorção ( $\lambda_{\text{ABS}}$ ) e de emissão ( $\lambda_{\text{EM}}$ ), em nm, respectivas forças dos osciladores ( $f$ ) e diferenças de energias entre a forma ceto e enol (em eV), nos correspondentes solventes, calculadas para o NAHBO. As energias foram calculadas com o conjunto de base jun-cc-pVTZ.

	SOLV	PBE1PBE				$\Delta E^*$ (eV)	CAM-B3LYP				$\Delta E^*$ (eV)
		$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$f$	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$f$		$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$f$	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$f$	
$E_{\text{cis}}$	DIOX	402,75	0,754	459,33	0,591	–	342,48	1,117	386,85	1,263	–
	DCM	419,90	0,711	496,04	0,777	–	349,95	1,095	421,95	1,448	–
	EtOH	423,38	0,682	507,63	0,827	–	350,82	1,067	432,82	1,494	–
	MeCN	423,86	0,676	509,84	0,837	–	350,85	1,060	434,86	1,502	–
$K_{\text{cis}}$	DIOX	453,99	0,288	677,26	0,059	-0,04	371,02	0,781	428,81	0,497	0,30
	DCM	455,44	0,329	635,99	0,144	0,15	370,94	0,840	429,64	0,857	0,41
	EtOH	454,54	0,329	626,24	0,196	0,19	369,68	0,835	432,16	0,959	0,42
	MeCN	454,27	0,328	624,66	0,207	0,20	369,33	0,832	432,77	0,977	0,43

DIOX=1,4-dioxano; DCM=diclorometano; EtOH=etanol; MeCN=acetona nitrila;

\* $\Delta E = E_{\text{ceto}} - E_{\text{enol}}$ ; 1 eV = 23,0609 kcal.mol<sup>-1</sup>

Tabela 4 – Resultados experimentais dos máximos de absorção de UV-Vis e de emissão de fluorescência obtidos por Wiethaus. [82]

Corante	Solvente	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$\epsilon \times 10^4$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{EM ENOL}}$ (nm)	$\lambda_{\text{EM CETO}}$ (nm)	$\Delta \lambda_{\text{ST}}$ (nm)
NAHBI	DIOX	378	2,17	-	499	121
	DCM	373	1,18	444	-	71
	EtOH	380	1,68	435	-	55
	MeCN	377	1,70	441	-	64
NAHBO	DIOX	386	3,36	-	505	119
	DCM	383	5,26	-	535	202
	EtOH	394	2,15	-	516	122
	MeCN <sup>a</sup>	386	3,61	440	573	54/187
	MeCN <sup>b</sup>	386	3,61	437	563	51/177

DIOX=1,4-dioxano; DCM=diclorometano; EtOH=etanol; MeCN=acetona nitrila.

<sup>a</sup> $\lambda_{\text{ex}}$ =388 nm; <sup>b</sup> $\lambda_{\text{ex}}$ =352nm

Conforme discutido anteriormente, a forma ceto não é estável no estado fundamental. Logo, o tautômero enol ( $E_{\text{cis}}$ ) é quem absorve energia, promovendo um elétron do estado fundamental para o estado excitado. Após a excitação vertical, o  $E_{\text{cis}}^*$  (forma enol-cis no estado excitado, mas com a geometria do estado fundamental) pode relaxar os níveis de energia vibracionais e eletrônicos emitindo energia a partir do primeiro estado excitado singlete, de acordo com a regra de Kasha, [86] e retornando ao estado fundamental através de emissão de fluorescência ( $\lambda_{\text{EM}}$ ). Alternativamente, a forma  $E_{\text{cis}}^*$  pode ter um próton transferido

intramolecularmente do doador (OH) para o aceptor ( $N_3$ ), resultando no tautômero ceto, sendo este, por sua vez, o responsável pela emissão de fluorescência. Como consequência da mudança na geometria no  $S_1$ , uma maior variação na energia de emissão de fluorescência é observada, o que resulta em um grande deslocamento de Stokes.

A transferência do próton da forma enol para a ceto no estado excitado irá depender da diferença de energia encontrada entre esses dois tautômeros. Se no  $S_1$  o tautômero ceto tiver uma energia menor que o enol, a emissão deve ocorrer a partir da forma ceto. De acordo com as diferenças de energias calculadas, apresentadas nas Tabelas 2 e 3, isso deve ocorrer somente para o NAHBI em 1,4-dioxano e diclorometano e para o NAHBO em 1,4-dioxano, quando o funcional utilizado é o PBE1PBE. Por outro lado, com o CAM-B3LYP a forma enol possui uma energia inferior à forma ceto em todos os solventes utilizados. Essas diferenças variam de acordo com o solvente e vão de 0,13 a 0,21 eV para o NAHBI e de 0,30 a 0,43 eV para o NAHBO. Como consequência, o funcional CAM-B3LYP indica que o ESIPT, em princípio, não deveria ocorrer em nenhum dos solventes utilizados com o modelo de solvatação implícito.

Contudo, resultados experimentais obtidos por Wiethaus [82], indicam a emissão a partir do tautômero ceto para o NAHBI em dioxano e em todos os solventes para o NAHBO, em desacordo com os resultados obtidos computacionalmente. Além disso, ambos os funcionais apresentam um desvio em relação aos valores experimentais de  $\lambda_{ABS}$  e uma diferença ainda mais significativa em relação aos valores de  $\lambda_{EM}$ .

O funcional PBE1PBE subestima as energias de excitação, resultando em desvios para cima nos comprimentos de onda de absorção (entre 17 a 50 nm). Já o CAM-B3LYP as superestima, o que reflete em valores de  $\lambda_{ABS}$  inferiores aos observados experimentalmente (entre 23 e 44 nm). Essas diferenças em relação aos resultados experimentais estão de acordo com *benchmarks* feitos com os funcionais acima citados, para diversos sistemas. [54]

Observa-se também que os dois funcionais apresentam erros relativos similares na absorção, mas nos cálculos de emissão essa diferença é muito mais pronunciada. Os valores de  $\lambda_{EM}$  calculados para o tautômero enol são bem descritos pelo CAM-B3LYP, enquanto o PBE1PBE os superestima em cerca de 80 nm. Já para o tautômero ceto, ambos os funcionais apresentam erros relativos consideráveis, que vão desde 52 até 179 nm. Assim, de maneira geral, o CAM-B3LYP se aproxima mais dos valores experimentais nos solventes com baixa constante dielétrica e o PBE1PBE em acetonitrila.

### 4.3 O EFEITO DO SOLVENTE

Nas Tabelas 2 e 3 os solventes estão dispostos por ordem crescente de constante dielétrica (1,4-Dioxano:  $\epsilon=2,21$ ; diclorometano:  $\epsilon=8,93$ ; etanol:  $\epsilon=24,852$ ; acetonitrila:  $\epsilon=35,69$ ). Percebe-se um pequeno aumento no  $\lambda_{\text{ABS}}$ , tanto para o NAHBI quanto para o NAHBO conforme a constante dielétrica do solvente aumenta, sendo a variação mais significativa quando passando do 1,4-dioxano para os demais solventes. Isso indica que não deve haver solvatocromismo na absorção, exceto comparando o 1,4-dioxano com os demais solventes. Todavia, esse fato não é observado nos experimentos. Os APÊNDICES B e C apresentam a variação de  $\lambda_{\text{ABS}}$  e  $\lambda_{\text{EM}}$ , em função da modificação no solvente, para os demais confômeros das duas moléculas.

No caso dos comprimentos de onda de emissão, o efeito do solvente é mais pronunciado, especialmente ao passar de dioxano para diclorometano e deste para etanol ou acetonitrila. No tautômero enol,  $\lambda_{\text{EM}}$  sempre aumenta com a constante dielétrica do solvente, indicando que essas estruturas são mais polares no estado excitado do que no estado fundamental. Como consequência, solventes mais polares devem as estabilizar melhor, diminuindo suas energias e, consequentemente, resultando em desvios batocrômicos. [86] Os cálculos com CAM-B3LYP mostram um desvio para o vermelho também para o tautômero ceto, porém menos significativo. O contrário é observado utilizando PBE1PBE, onde há um desvio hipsocrômico especialmente grande para o para o  $K_{\text{cis}}$ , entre os solventes de menor constante dielétrica. Isto está em desacordo com os resultados experimentais, que claramente indicam desvios para o vermelho na emissão do ceto, ao passar de um solvente menos polar para outro mais polar.

Cabe ressaltar que o modelo de solvatação implícita não permite obter informações sobre interações específicas com o solvente, como ligações de hidrogênio, já que o solvente é descrito como um meio dielétrico contínuo, caracterizado apenas por sua constante dielétrica. [58] Dessa forma, os resultados experimentais em etanol não são descritos de maneira inteiramente apropriada pelos cálculos teóricos. As ligações de hidrogênio podem ser as responsáveis pelos desvios nas tendências observadas experimentalmente, justificadas pela existência de outros confômeros, que formam ligações de hidrogênio com o solvente, como as formas  $E_{\text{open}}$ . [3]

Apesar das divergências entre os resultados teóricos e experimentais, ambos indicam a preferência de ocorrência do ESIPT em solventes de menor constante dielétrica, em conformidade com o apresentado na literatura. De acordo com Demchenko *et al.* [3] quando substituintes fortemente doadores de elétrons estão presentes na posição 4', estados de transferência de carga são rapidamente formados, aumentando a densidade eletrônica no nitrogênio do benzazol. Com o aumento da basicidade no N, a transferência do próton deveria

ser facilitada, porém fica sujeita a uma barreira induzida pela polaridade do solvente. Como os estados de transferência de carga são estabilizados por solventes com altas constantes dielétricas, a taxa de transferência do próton (que deve ocorrer após a transferência de elétrons) diminui com a polaridade do solvente. Como consequência, isso é refletido nos espectros de fluorescência, que apresentam dupla emissão, onde solventes não polares favorecem a emissão a partir do tautômero ceto, enquanto emissões de transferência de carga são favorecidas em solventes polares.

#### 4.4 ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS OBTIDOS COM TD-DFT

Em função da discrepância dos resultados obtidos com os dois funcionais em relação aos experimentais, foram realizados alguns cálculos comparativos utilizando o RI-CC2 como parâmetro. Os valores de energias de absorção e emissão, bem como as energias obtidas para os dois tautômeros foram comparados ao CAM-B3LYP e ao PBE1PBE. Adicionalmente, comparações entre as barreiras para a transferência do próton foram feitas entre o HBO, NAHBI e NAHBO com os dois funcionais.

##### 4.4.1 Comparação entre TD-DFT e RI-CC2

A Tabela 5 apresenta uma comparação entre os métodos computacionais, na molécula isolada, sem efeito de solvente. Observa-se que o CAM-B3LYP superestima as energias de absorção, enquanto o PBE1PBE as subestima, em relação ao RI-CC2. No entanto, os valores das energias e forças dos osciladores calculados com CAM-B3LYP são muito mais próximos aos calculados com RI-CC2

Já as energias de emissão e respectivas forças dos osciladores são descritas de maneira muito mais apropriada pelo CAM-B3LYP, mesmo partindo de uma geometria otimizada com PBE1PBE. Este apresenta um desvio superior a 0,6 eV para a forma enol, em relação ao RI-CC2, e de quase 1,0 eV para as formas ceto. Além disso, as forças dos osciladores calculadas com PBE1PBE são muito inferiores às calculadas pelo RI-CC2.

Tabela 5 – Comparação entre as energias de absorção e emissão (em eV) e respectivas forças dos osciladores calculadas com PBE1PBE/jun-cc-pVTZ, CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ e RI-CC2/aug-cc-pVDZ na molécula isolada. Todas as geometrias foram obtidas com a função de base cc-pVDZ. As geometrias para os cálculos de emissão com RI-CC2 foram calculadas com TD-DFT.

		NAHBI				NAHBO			
	MÉTODO	E <sub>ABS</sub> (eV)	<i>f</i>	E <sub>EM</sub> (eV)	<i>f</i>	E <sub>ABS</sub> (eV)	<i>f</i>	E <sub>EM</sub> (eV)	<i>f</i>
<b>E<sub>cis</sub></b>	PBE1PBE	3,293	0,581	2,855	0,392	3,297	0,631	2,872	0,405
	CAMB3LYP	3,813	0,871	3,453	0,968	3,806	0,939	3,478	1,044
	RI-CC2 <sup>a)</sup>	3,704	0,928	3,392	1,090	3,694	0,985	3,449	1,140
	RI-CC2 <sup>b)</sup>	3,704	0,928	3,488	0,888	3,694	0,985	3,549	0,867
<b>K<sub>cis</sub></b>	PBE1PBE	–	–	1,738	0,05	–	–	1,719	0,032
	CAMB3LYP	–	–	2,865	0,337	–	–	2,854	0,252
	RI-CC2 <sup>a)</sup>	–	–	2,728	0,468	–	–	2,691	0,326
	RI-CC2 <sup>b)</sup>	–	–	2,563	0,313	–	–	2,570	0,223

a) Energias de emissão calculadas a partir da geometria obtida com CAM-B3LYP para o S<sub>1</sub>.

b) Energias de emissão calculadas a partir da geometria obtida com PBe1PBE para o S<sub>1</sub>.

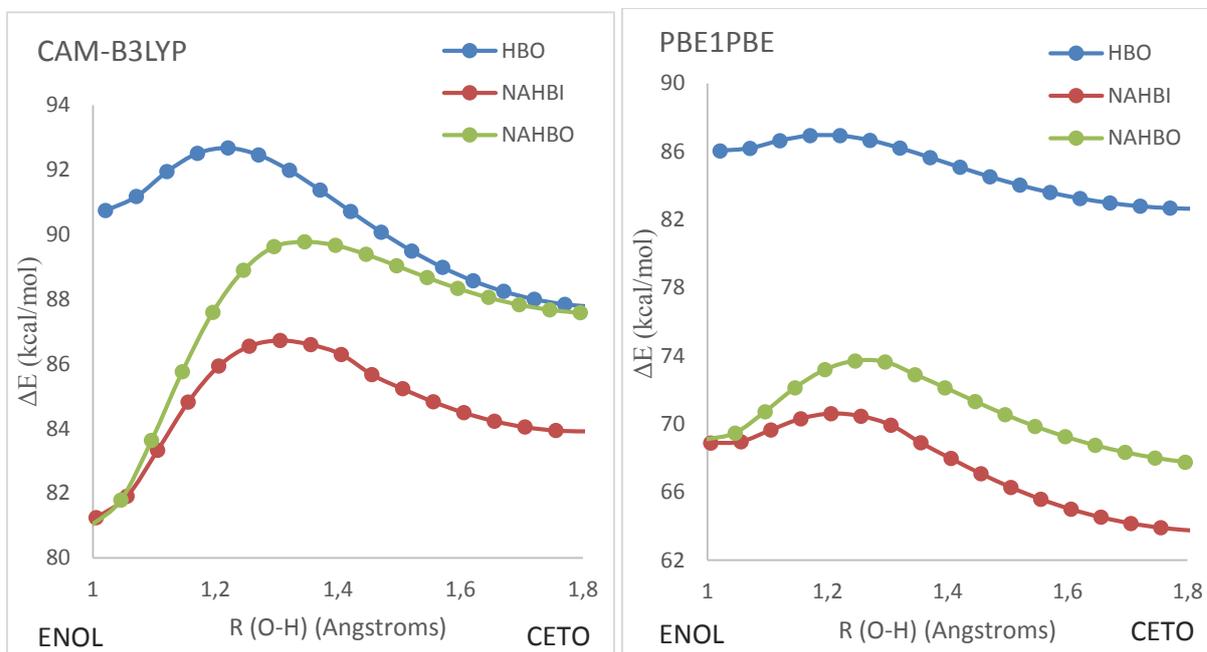
Em geral, os resultados RI-CC2 concordam bem com os experimentais e obtidos com CASPT2. [2] Dessa forma, utilizando esse método como parâmetro de escolha para o funcional, pode-se dizer que o CAM-B3LYP descreve melhor o sistema, já que apresenta desvios relativos menores.

#### 4.4.2 Comparação entre o HBO, NAHBI e NAHBO

##### 4.4.2.1 Curvas de energia potencial para a transferência do próton

A Figura 7 mostra as curvas de energia potencial para a transferência do próton no estado excitado, em função da distância de ligação entre o oxigênio e o hidrogênio, para o HBO, NAHBI e NAHBO. Essas curvas foram computadas utilizando o conjunto de base cc-pVDZ e o 1,4-dioxano como solvente. As diferenças de energias foram calculadas em relação ao mínimo da forma enol no estado fundamental.

Figura 7 — Curvas de energia potencial para a transferência do próton no primeiro estado excitado para o HBO, NAHBI e NAHBO calculadas com CAM-B3LYP (à esquerda) e PBE1PBE (à direita). As diferenças de energia,  $\Delta E$ , são dadas em relação ao  $E_{cis}$  otimizado no estado fundamental. Todas as energias foram calculadas empregando o conjunto de base cc-pVDZ e o 1,4-dioxano como solvente.



Pode-se observar que, em todos os casos, existe uma barreira separando os dois tautômeros, porém a estabilidade relativa entre eles é alterada. Para o HBO a forma ceto é sempre a mais estável com a diferença de energia entre os dois tautômeros próxima a 3,0 kcal/mol. No entanto, apesar da pouca variação na diferença de energia calculada entre as formas ceto e enol, as barreiras para o ESIPT são mais afetadas pela escolha do funcional, sendo iguais a 1,93 kcal/mol utilizando o CAM-B3LYP e apenas de 0,89 kcal/mol utilizando o PBE1PBE. Os resultados encontrados com este último são compatíveis com os encontrados por Roohi *et al.*, utilizando o conjunto de base 6-311++G(2d,p). [5,73]

De modo geral, as curvas para o HBO são menos afetadas pela escolha do funcional do que as curvas calculadas para o NAHBI e para o NAHBO. De acordo com o apresentado anteriormente, o PBE1PBE favorece a forma ceto, enquanto o CAM-B3LYP favorece a enol. Além da inversão no tautômero menos energético, as barreiras para a transferência do próton no  $S_1$  apresentam variações significativas com o funcional. Utilizando o CAM-B3LYP, essas barreiras são iguais a 5,48 kcal/mol e 8,79 kcal/mol para o NAHBI e NAHBO, respectivamente, enquanto que utilizando o PBE1PBE elas diminuem para 1,73 e 4,63 kcal/mol, respectivamente. Com isso, observa-se também que a transferência do próton é dificultada no caso do NAHBO devido ao aumento nas barreiras de energia.

Adicionalmente, percebe-se que a energia necessária para a transição vertical ( $\Delta E_{\text{vert}}$ ) calculada para o HBO não varia muito entre os dois funcionais. O mesmo não acontece com o NAHBI e o NAHBO, onde  $\Delta E_{\text{vert}}$  é próximo a 81 kcal/mol utilizando o CAM-B3LYP e próxima a 69 kcal/mol utilizando o PBE1PBE. Essa diferença aumenta ao longo da coordenada para a transferência do próton.

De acordo com esses resultados, a diminuição da preferência da forma ceto no estado excitado está associada à inclusão dos grupos substituintes no benzoxazol e no benzimidazol. A inclusão de grupos aceptores e doadores de elétrons inseridos em posições opostas na molécula podem dar origem à estruturas do tipo *push-pull*. Dependendo da geometria molecular, isso pode originar estados de transferência de carga entre as unidades ligadas, através do sistema  $\pi$  conjugado. Como consequência, esse processo de transferência de carga pode competir com o ESIPT, favorecendo a transferência de elétrons em detrimento à transferência do próton, especialmente em solventes mais polares. [3,68]

Como a inclusão os grupos  $\text{NH}_2$  e  $\text{NO}_2$  nas posições 6 e 4', afeta a distribuição de cargas nos grupos doador e acceptor do próton, uma análise das cargas atômicas nas moléculas no estado excitado é substancial para entender como os sistemas são afetados por esses substituintes. A próxima seção discute a distribuição de cargas no NAHBI e NAHBO.

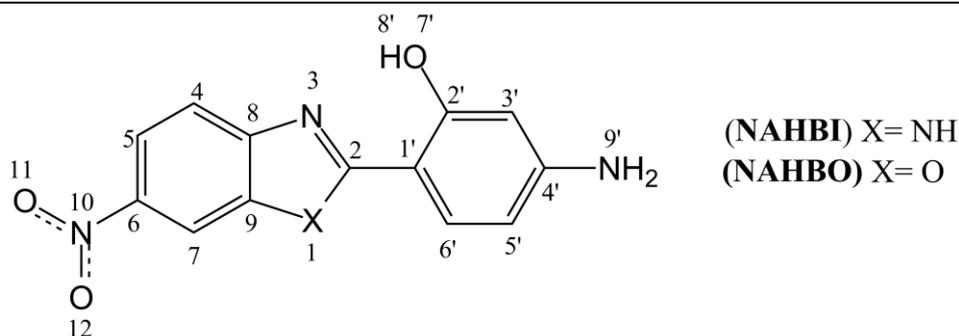
#### 4.4.2.2 Análise das cargas atômicas e superfícies de potencial eletrostático

O fototautomerismo está associado à mudanças nas densidades eletrônicas, com uma certa quantidade de carga transferida entre o acceptor de próton e o doador de próton, após a excitação eletrônica. [5,19] No entanto, a redistribuição de cargas após a excitação não é somente a força motriz para o ESIPT, mas também dá origem a outras interações intermoleculares, que podem alterar drasticamente a cinética e termodinâmica da reação. [28] Quando a molécula é eletronicamente excitada na região de Frank-Condon, sua distribuição de carga elétrica pode provocar um grande aumento no momento de dipolo. Essa distribuição de cargas polariza fortemente o solvente, levando a estados eletronicamente estabilizados por solventes com altas constantes dielétricas, dando origem a estados com substancial caráter de transferência de carga intramolecular. [3]

As cargas parciais e momentos de dipolo calculados para o HBO, NAHBI e NAHBO são apresentadas na Tabela 6 e as superfícies de potencial eletrostático correspondentes são apresentadas na Figura 8. Como não houve diferença significativa (qualitativa) entre as

superfícies de potencial eletrostático calculadas pelos dois funcionais, a figura apresenta somente os resultados com CAM-B3LYP, mas é representativa para o PBE1PBE.

Tabela 6 – Cargas parciais (em ua) e momentos de dipolo (em debye) calculadas para o HBO, NAHBI e NAHBO, utilizando CAM-B3LYP e PBE1PBE (valores em *itálico*), a base jun-cc-pVTZ e dioxano como solvente. A análise populacional foi feita utilizando ChelpG.

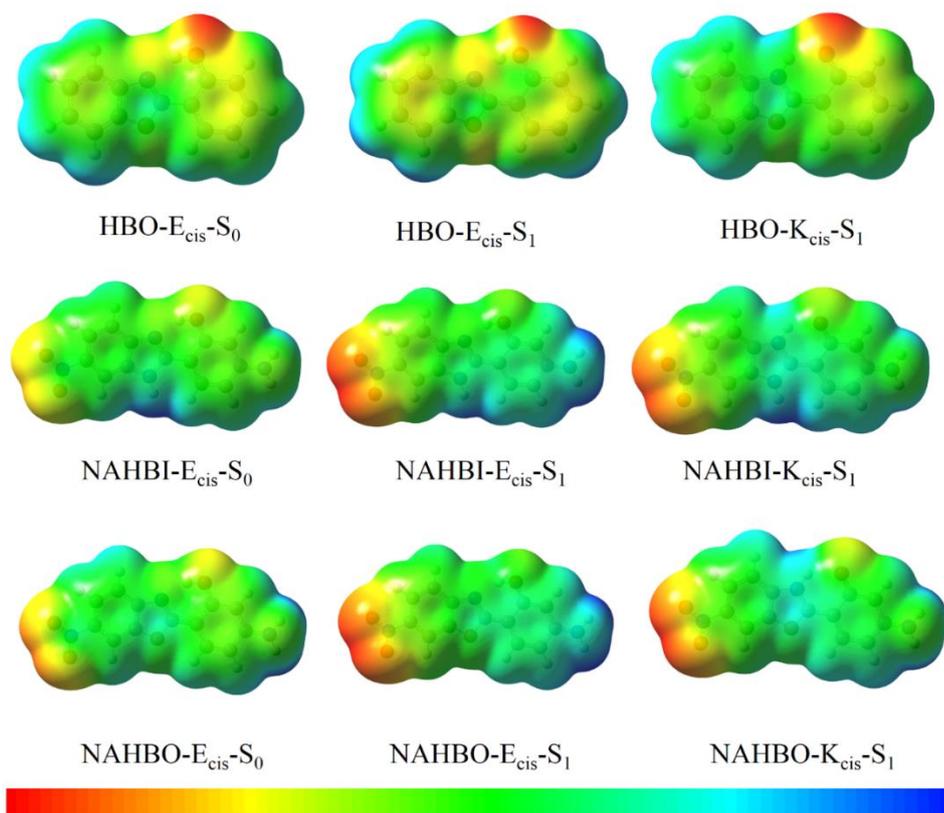


Estrutura	$\mu$	N <sub>3</sub>	O <sub>7'</sub>	H <sub>8'</sub>	X <sub>1</sub>	N <sub>9'</sub>	N <sub>10</sub>	O <sub>11</sub>	O <sub>12</sub>
<b>HBO-S<sub>0</sub></b>	2,6	-0,508	-0,567	0,345	-0,290				
	<i>2,5</i>	<i>-0,479</i>	<i>-0,536</i>	<i>0,337</i>	<i>-0,264</i>				
<b>HBO-S<sub>1</sub>-E</b>	1,6	-0,545	-0,528	0,373	-0,303				
	<i>1,4</i>	<i>-0,526</i>	<i>-0,499</i>	<i>0,373</i>	<i>-0,276</i>				
<b>HBO-S<sub>1</sub>-K</b>	3,7	-0,466	-0,655	0,420	-0,275				
	<i>2,7</i>	<i>-0,459</i>	<i>-0,630</i>	<i>0,427</i>	<i>-0,253</i>				
<b>NAHBI-S<sub>0</sub></b>	8,6	-0,562	-0,592	0,365	-0,598	-0,794	0,739	-0,457	-0,472
	<i>9,2</i>	<i>-0,533</i>	<i>-0,558</i>	<i>0,355</i>	<i>-0,574</i>	<i>-0,752</i>	<i>0,703</i>	<i>-0,444</i>	<i>-0,457</i>
<b>NAHBI-S<sub>1</sub>-E</b>	20,8	-0,528	-0,551	0,368	-0,583	-0,898	0,661	-0,565	-0,570
	<i>28,0</i>	<i>-0,484</i>	<i>-0,509</i>	<i>0,357</i>	<i>-0,544</i>	<i>-0,805</i>	<i>0,597</i>	<i>-0,580</i>	<i>-0,596</i>
<b>NAHBI-S<sub>1</sub>-K</b>	16,3	-0,467	-0,638	0,434	-0,504	-0,769	0,672	-0,557	-0,557
	<i>24,4</i>	<i>-0,473</i>	<i>-0,581</i>	<i>0,44</i>	<i>-0,522</i>	<i>-0,761</i>	<i>0,585</i>	<i>-0,584</i>	<i>-0,598</i>
<b>NAHBO-S<sub>0</sub></b>	7,8	-0,533	-0,569	0,352	-0,287	-0,798	0,740	-0,454	-0,463
	<i>8,5</i>	<i>-0,503</i>	<i>-0,537</i>	<i>0,342</i>	<i>-0,254</i>	<i>-0,760</i>	<i>0,705</i>	<i>-0,440</i>	<i>-0,449</i>
<b>NAHBO-S<sub>1</sub>-E</b>	19,6	-0,489	-0,539	0,358	-0,300	-0,899	0,690	-0,556	-0,558
	<i>27,8</i>	<i>-0,442</i>	<i>-0,487</i>	<i>0,340</i>	<i>-0,265</i>	<i>-0,789</i>	<i>0,617</i>	<i>-0,579</i>	<i>-0,589</i>
<b>NAHBO-S<sub>1</sub>-K</b>	12,7	-0,491	-0,637	0,447	-0,262	-0,779	0,699	-0,519	-0,519
	<i>25,5</i>	<i>-0,510</i>	<i>-0,577</i>	<i>0,454</i>	<i>-0,239</i>	<i>-0,903</i>	<i>0,594</i>	<i>-0,581</i>	<i>-0,591</i>

Em todos os casos, percebe-se uma diminuição na carga sobre o O<sub>7'</sub>, o que aumenta a acidez do próton ligado a ele, favorecendo sua transferência. A variação nas cargas no átomo O<sub>7'</sub> do enol do S<sub>1</sub> para o S<sub>0</sub> calculadas com CAM-B3LYP no HBO, NAHBI e NAHBO são iguais a 0,039, 0,041 e 0,030 au, respectivamente. Isso significa que houve um aumento na acidez do mesmo, o que favorece a transferência do próton. Porém, no HBO, observa-se também um aumento na densidade eletrônica sobre o N<sub>3</sub> (-0,037) tornando-o mais básico, o que facilita o ESIPT. O mesmo não ocorre no NAHBI e NAHBO, onde a variação da carga sobre o N<sub>3</sub> é igual a 0,034 e 0,044, respectivamente.

Comparando as cargas atômicas no NAHBI e no NAHBO percebe-se que no primeiro a diminuição da carga sobre o O7 é maior em módulo, enquanto a diminuição na carga sobre o N3 é menos pronunciada. A soma desses dois fatores pode explicar o porquê o ESIPT é mais favorecido no NAHBI do que no NAHBO, nos resultados teóricos.

Figura 8 — Superfícies de potencial eletrostático calculadas para o HBO, NAHBI e NAHBO. Vermelho=densidade eletrônica maior e azul=densidade eletrônica menor.



O fato da carga atômica estar diminuindo no N<sub>3</sub> é um indicativo de que a densidade eletrônica está sendo deslocada para outra região da molécula. Isso é evidenciado pelo grande aumento da carga atômica sobre os oxigênios do grupo nitro, observado tanto na Tabela 6 quanto na Figura 8.

Na Figura 8 observa-se que no HBO a carga negativa está essencialmente localizada no oxigênio doador do próton, tanto no estado fundamental quanto no estado excitado. Porém, após a excitação, percebe-se um aumento na densidade eletrônica do N<sub>3</sub> e diminuição na densidade do O7. Após passar para a forma ceto, essa distribuição de cargas se inverte.

Por outro lado, quando os grupos NH<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> são inseridos na estrutura química do heterociclo, a distribuição de cargas no estado fundamental é mais uniforme, sendo mais

negativa nas regiões correspondentes ao  $O_{7'}$  e ao  $NO_2$ . Ao passar para o estado excitado, percebe-se uma clara diminuição da densidade eletrônica no grupo  $NH_2$  e no  $O_{7'}$  e um grande aumento no grupo  $NO_2$ . Isso está indicando que houve uma transferência da carga entre as duas regiões da molécula, refletida na grande variação do momento de dipolo observada ao passar para o estado excitado.

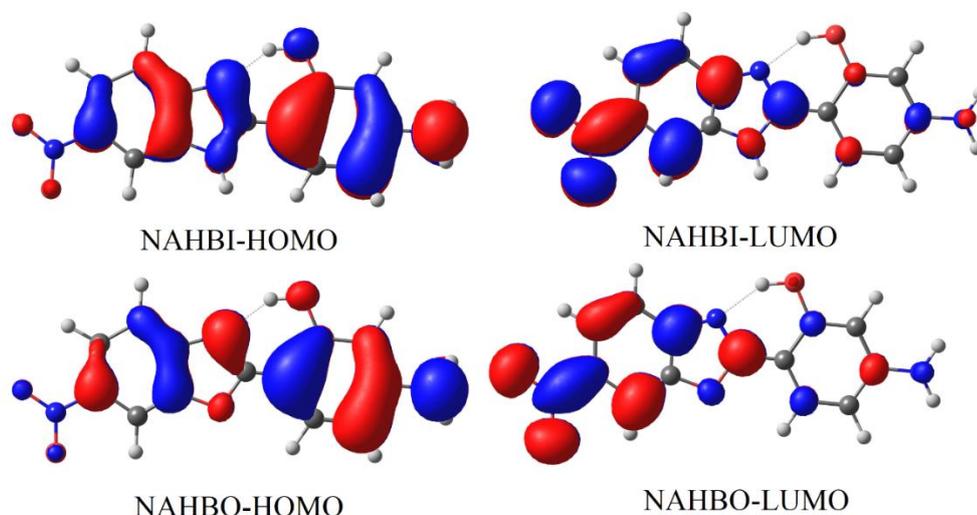
Essa redistribuição de cargas após a excitação implica no favorecimento do ICT em detrimento ao ESIPT e a dependência com os efeitos de polarização do solvente. Devido à grande variação no momento dipolar da molécula, a inclusão de solventes mais polares devem estabilizar mais o estado excitado em relação ao estado fundamental, diminuindo a energia de transição vertical. [86] Como no NAHBI e no NAHBO o tautômero enol apresenta momento dipolar superior ao ceto, ele é mais estabilizado pelo solvente. O mesmo não ocorre no HBO, onde a forma ceto é mais polar que a enol. Como aumentar a polaridade do solvente implica na diminuição da energia de transição na emissão, um efeito batocrômico nos comprimentos de onda de emissão é esperado. Isso, de fato, é observado nas Tabelas 2 e 3.

Esses resultados indicam que o ESIPT está diretamente vinculado ao processo de transferência de carga do tipo *push-pull*, sendo dependente dos efeitos de polarização do solvente. Isso está de acordo com as observações feitas por Hsieh *et al.* [30] Segundo os autores, quando existe uma grande separação de cargas, caracterizadas por grandes variações no momento de dipolo em relação ao estado fundamental, a transferência de carga deve ocorrer antes da transferência do próton. Como resultado, solventes polares devem desfavorecer o ESIPT. Além disso, se houver uma diferença significativa entre os momentos de dipolos entre os dois tautômeros no estado excitado os efeitos de polarização pelo solvente são mais facilmente observados.

#### 4.5 ANÁLISE DOS ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA

Os orbitais moleculares de fronteira (FMO) para o NAHBI e NAHBO calculados com CAM-B3LYP são apresentados na Figura 9. Os FMO calculados com PBE1PBE não são mostrados pois são qualitativamente idênticos, mas são apresentados nos APÊNDICES D a G, juntamente com as transições eletrônicas de maior energia, calculadas nas geometrias do estado fundamental ( $E_{cis}$ ) e excitado ( $E_{cis}$  e  $K_{cis}$ ) e os correspondentes coeficientes.

Figura 9 – Orbitais moleculares de fronteira calculados para o NAHBI e NAHBO com CAM-B3LYP/cc-pVDZ.



As figuras mostram que, nas duas estruturas, as transições verticais na região de Frank-Condon,  $S_0 \rightarrow S_1$ , correspondem à excitação do HOMO para o LUMO e são do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A deslocalização dos orbitais moleculares HOMO e LUMO nas moléculas são muito similares no NAHBI e NAHBO. O HOMO está deslocalizado por todo o sistema aromático e inclui a contribuição de um orbital  $p_z$  no oxigênio próton doador e do nitrogênio da amina. Já o orbital LUMO está deslocalizado essencialmente na porção benzazol e possui uma grande contribuição na região do grupo nitro, o que não se observa no HOMO.

A deslocalização dos orbitais moleculares de fronteira corrobora a análise populacional feita previamente. O HOMO e o LUMO estão em diferentes partes da molécula, o que leva a um grande aumento no momento de dipolo e é consistente com a elevada força do oscilador. Percebe-se que houve uma transferência de elétrons, após a excitação, da região do  $\text{NH}_2$  para a região  $\text{NO}_2$  e que a densidade eletrônica no  $\text{O}_7$  foi deslocada também para o grupo nitro. Isso é consistente com o fato do ICT ser preferencial ao ES IPT.

## 5 CONCLUSÕES

O processo de ESIPT foi estudado em dois derivados de benzazóis substituídos por grupos doadores e aceptores de elétrons. Para tal foi utilizada TD-DFT com os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP e o modelo contínuo de solvente, PCM, com quatro solventes diferentes. Os resultados foram comparados aos experimentais e à cálculos RI-CC2.

Observou-se que as energias calculadas para o tautômero enol no estado excitado são, em geral, menores do que as calculadas para o ceto. Existe uma dependência com o funcional, já que o CAM-B3LYP sempre favorece a emissão a partir do tautômero enol. Porém, comparando os comprimentos de onda dos máximos de absorção e emissão com os resultados experimentais e com os fornecidos pelo método RI-CC2, observou-se que o CAM-B3LYP apresenta resultados muito mais próximos a esses valores. Dessa forma, pode-se concluir que o CAM-B3LYP é mais adequado para descrever os sistemas de estudo do que o PBE1PBE.

Além da maior energia apresentada pelas formas ceto em relação à enol, o NAHBI e NAHBO apresentam barreiras para a transferência do próton no estado excitado bastante superiores às barreiras encontradas para o HBO. Isso indica que a inclusão desses grupos funcionais, nas posições especificadas, está desfavorecendo o ESIPT. Pela análise das superfícies de potencial eletrostático, distribuição de cargas e orbitais moleculares de fronteira, pode-se constatar que esse desfavorecimento está relacionado à transferência de carga que ocorre de uma extremidade à outra das moléculas, dando origem à estruturas do tipo *push-pull*.

O aumento da constante dielétrica do solvente favorece a emissão a partir do tautômero enol. Isso é típico de moléculas em que o ICT é anterior ao ESIPT e ocorre devido à maior estabilização dos estados de transferência de cargas (mais polares) frente a solventes polares. Essa estabilização provocada pelo solvente acaba desfavorecendo a transferência do próton.

Assim, observou-se que a inclusão dos grupos NH<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> favorece a transferência de elétrons entre as regiões onde estes grupos estão ligados, originando estados de transferência de carga intramolecular no estado excitado. Essa transferência de carga deve ser anterior ao ESIPT. Como esses estados são estabilizados por solventes polares, quanto maior a constante dielétrica do solvente, menos provável que ocorra a transferência do próton no estado excitado.

## REFERÊNCIAS

1. TURRO, N. J. **Modern Molecular Photochemistry**. Sausalito: University Science Books, 1991. 628 p.
2. AQUINO, A. J. A. *et al.* Ultrafast excited-state proton transfer processes: Energy surfaces and on-the-fly dynamics simulations. **Croatica Chemica Acta**, v. 1, p. 105-114, 2009.
3. DEMCHENKO, A. P.; TANG, K.-C.; CHOU, P.-T. Excited-state proton coupled charge transfer modulated by molecular structure and media polarization. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 1379-1408, 2013.
4. KWON, J. E.; PARK, S. Y. Advanced organic optoelectronic materials: Harnessing Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process. **Advanced Materials**, v. 23, p. 3625-3642, 2011.
5. ROOHI, H. *et al.* Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole and its naphthalene-fused analogs: A TD-DFT quantum chemical study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 228-238, 2014.
6. WANG, R. *et al.* Substituent and solvent effect on excited state intramolecular proton transfer in novel 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 205, p. 61-69, 2009.
7. HUBIN, P. O.; LAURENT, A. D.; VERCAUTEREN, D. P. J. D. Investigation of ESIPT in a panel of chromophores presenting N-H...N intramolecular hydrogen bonds. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 25288-25295, 2014.
8. RODEMBUSCH, F. S. *et al.* New fluorescent monomers and polymers displaying an intramolecular proton-transfer mechanism in the electronically excited state (ESIPT) Part II. Synthesis, spectroscopic characterization and solvatochromism of new benzazolylylvinylene derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 173, p. 81-92, 2005.
9. JIANG, N. *et al.* An ESIPT fluorescent probe sensitive to protein  $\alpha$ -helix structures. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 12, p. 5250-5259, 2014.
10. ZHAO, J. *et al.* Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 8803-8817, 2012.
11. CORBELLINI, V. A. *et al.* A fast and cost-effective methodology for *Fonsecaea pedrosoi* ATCC46428 staining using ESIPT fluorescent dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 99, p. 162-132, 2010.

12. DHANUNJAYARAO, K.; MUKUNDAM, V.; VENKATASUBBAIAH, K. Ratiometric sensing of fluoride anion through selective cleavage of Si O bond. **Sensors and Actuators B**, v. 232, p. 175-180, 2016.
13. LV, H.-M. *et al.* A highly selective ESIPT-based fluorescent probe for cysteine sensing and its bioimaging application in living cells. **Sensors and Actuators B**, v. 233, p. 173-179, 2016.
14. MAITY, A. *et al.* Tuning of multiple luminescence outputs and white-light emission from a single gelator molecule through an ESIPT coupled AIEE process. **Chemical communications**, v. 51, p. 2130-2133, 2015.
15. YADAV, U. N. *et al.* Photophysical and thermal properties of novel solid state fluorescent benzoxazole based styryl dyes from a DFT study. **RSC Advances**, v. 5, p. 42971-42977, 2015.
16. CASTRO, H. P. S. *et al.* Synthesis and characterisation of fluorescent carbon nanodots produced in ionic liquids by laser ablation. **Chemistry - An European Journal**, v. 22, p. 138-143, 2016.
17. SANTOS, F. S. *et al.* Excited state behavior of benzoxazole derivatives in a confined environment afforded by a water soluble octaacid capsule. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 317, p. 175-185, 2016.
18. LUO, M. *et al.* Novel organogel harnessing Excited-State Intramolecular Proton Transfer process with aggregation induced emission and photochromism. **Dyes and pigments**, v. 132, p. 48-57, 2016.
19. SINHA, H. K.; DOGRA, S. K. Ground and excited state prototropic reactions in 2-(o-hydroxyphenyl)benzimidazole). **Chemical physics**, v. 12, p. 337-347, 1986.
20. WELLER, A. **Z. Electrochem.**, v. 42, p. 1144, 1956.
21. ABOU-ZIED, O. K. *et al.* Solvent-dependent photoinduced tautomerization of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, p. 3665-3672, 2002.
22. FREY, W.; ELSAESSER, T. Femtosecond intramolecular proton transfer of vibrationally hot molecules in the electronic ground state. **Chemical Physics Letters**, v. 189, n. 6, p. 565-570, 1992.
23. BARBATTI, M. *et al.* **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, p. 1406-1415, 2009.
24. SCHRIEVER, C. *et al.* The interplay of skeletal deformations and ultrafast excited-state intramolecular proton transfer: Experimental and theoretical investigation of 10-hydroxybenzo[h]quinoline. **Chemical Physics**, v. 347, p. 446-461, 2008.
25. SWINNEY, T. C.; KELLEY, D. F. Proton transfer dynamics in substituted 3-hydroxyflavones: Solvent polarization effects. **Journal of Chemical Physics**, v. 99, p. 211-221, 1993.

26. RODEMBUSCH, F. S. *et al.* Excited state intramolecular proton transfer in amino 2-(20-hydroxyphenyl)benzazole derivatives: Effects of the solvent and the amino group position. **Journal of Luminescence** , v. 126, p. 728-734, 2007.
27. SEO, J.; KIM, S.; PARK, S. Y. Strong Solvatochromic Fluorescence from the Intramolecular Charge-Transfer State Created by Excited-State Intramolecular Proton Transfer. **Journal of the American Chemical Society** , v. 126, n. 34, p. 11154–11155, 2004.
28. TOMIN, V. I.; DEMCHENKO, A. P.; CHOU, P.-T. Thermodynamic vs. kinetic control of excited-state proton transfer. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** , v. 22, p. 1-18, 2015.
29. CHOWDHURY, P. *et al.* Prototropism in 2-acetyl benzimidazole and 2-benzoyl benzimidazole. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 170, p. 131-141, 2005.
30. HSIEH, C.-C. *et al.* Spectroscopy and Femtosecond Dynamics of Excited-State Proton Transfer Induced Charge Transfer Reaction. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 36, p. 8323–8332, 2008.
31. BARBATTI, M. *et al.* Ultrafast internal conversion pathway and mechanism in 2-(20-hydroxyphenyl)benzothiazole: a case study for excited-state intramolecular proton transfer systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 1406-1415, 2008.
32. HILLEBRAND, S. *et al.* First hyperpolarizability in proton-transfer benzoxazoles: computer-aided design, synthesis and study of a new model compound. **Chemical Physics**, v. 273, p. 1-10, 2001.
33. SEO, J. *et al.* Tailoring the Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Fluorescence of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole Derivatives. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 26, n. 11, p. 1706-1710, 2005.
34. KIM, C. H. *et al.* Excited State Intramolecular Proton Transfer and Charge Transfer Dynamics of a 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole Derivative in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 18, p. 5618–5629, 2010.
35. GUTIERREZ, M. *et al.* Switching to a Reversible Proton Motion in a Charge-Transferred Dye. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, p. 552-562, 2015.
36. LI, C. *et al.* Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) of 6-amino-2-(20-hydroxyphenyl)benzoxazole in dichloromethane and methanol: A TD-DFT quantum chemical study. **Journal of Luminescence** , v. 172, p. 29-33, 2016.
37. ALARCOS, N. *et al.* From intra- to inter-molecular hydrogen bonds with the surroundings: steady-state and time-resolved behaviours. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 14, n. 7, p. 1306-1318, 2015.

38. ALARCOS, N. *et al.* An abnormally slow proton transfer reaction in a simple HBO derivative due to ultrafast intramolecular-charge transfer events. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 25, p. 16257-16269, 2015.
39. LI, C. *et al.* Effect of amino group on the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanisms of 2-(20-hydroxyphenyl)benzoxazole and its amino derivatives. **RSC Advanced**, v. 6, p. 5134-5140, 2016.
40. JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, v. 1, 1999.
41. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Reviews B**, v. 136, p. B864-B871, 1964.
42. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.
43. CAPELLE, K. A bird's-eye view of density Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343, 2006.
44. DUARTE, H. A.; ROCHA, W. R. Teoria do Funcional da Densidade. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
45. BECKE, A. D. Density-Functional Exchange-Energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Reviews A**, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
46. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 98, p. 785-789, 1988.
47. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
48. YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, p. 51-57, 2004.
49. CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 6615-6620, 2008.
50. FURCHE, F.; RAPPOPORT, D. Density functional methods for excited states: equilibrium structure and electronic spectra. In: OLIVUCCI, M. **Computational Photochemistry**. Amsterdam: Elsevier, v. 16, 2005. p. 93-128.
51. GONZÁLEZ, L.; ESCUDERO, D.; SERRANO-ANDRÉS, L. Progress and challenges in the calculation of electronic states. **ChemPhysChem**, v. 13, p. 28-51, 2012.

52. CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: Theories and models**. 2nd. ed. England: Wiley, 2004. 618 p.
53. ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 845-856, 2013.
54. LAURENT, A. D.; JACQUEMIN, D. TD-DFT Benchmarks: A review. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, p. 2019–2039, 2013.
55. BURKE, K. Perspective on density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 136, p. 150901, 2012.
56. LAURENT, A.; ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. Dye chemistry with Time-dependent Density Functional Theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 14334-14356, 2014.
57. CARICATO, M. A comparison between state-specific and linear-response formalisms for the calculation of vertical electronic transition energy in solution with the CCSD-PCM model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, p. 044116, 2013.
58. TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum Solvation Models. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 2999-3093, 2005.
59. HÄTTIG, C.; WEIGEND, F. CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, p. 5154-5161, 2000.
60. HÄTTIG, C. Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation. **Journal Of Chemical Physics**, v. 118, p. 7751–7761, 2003.
61. PLASSER, F. **Dynamics simulation of excited state intramolecular proton transfer**. Universität Wien. Viena, p. 64. 2009.
62. HAMMES-SCHIFFER, S.; STUCHEBRUKHOV, A. A. Theory of Coupled Electron and Proton Transfer Reactions. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 12, p. 6939–6960, 2010.
63. LUBER, S. *et al.* Photoinduced Proton Coupled Electron Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)-Benzothiazole. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 25, p. 5269–5279, 2013.
64. IGLESIAS, R. S. *et al.* Time-dependent DFT-PCM investigation of the photophysics of ES IPT-exhibiting benzazole dyes. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 108, p. 2334-2339, 2004.
65. ALARCOS, N. *et al.* Direct observation of breaking of the intramolecular H-bond, and slowing down of the proton motion and tuning its mechanism in an HBO derivative. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 14569-14581, 2015.

66. MUTAI, T. *et al.* Tuning of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Fluorescence of Imidazo[1,2-a]pyridine in Rigid Matrices by Substitution Effect. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 78, p. 2482–2489, 2013.
67. AQUINO, A.; LISCHKA, H.; HÄTTIG, C. Excited-state intramolecular proton transfer: A survey of TDDFT and RI-CC2 excited-state potential energy surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 109, p. 3201-3208, 2005.
68. KUNGWAN, N. *et al.* The effect of hydrogen bonding on the excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole: A TDDFT molecular dynamics study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 9016-9025, 2012.
69. WANG, L. *et al.* **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 294, p. 14-19, 2014.
70. YANG, W.; CHEN, X. Dual fluorescence of excited state intra-molecular proton transfer of HBFO: mechanistic understanding, substituent and solvent effects. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 4242-4250, 2014.
71. ORTIZ-SÁNCHEZ, J. M. *et al.* Electronic-structure and quantum dynamical study of the photochromism of the aromatic Schiff base salicylideneaniline. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, p. 214308, 2008.
72. ANTONIO FERNÁNDEZ-RAMOS, A. F. *et al.* Hydrogen Transfer vs Proton Transfer in 7-Hydroxy-quinoline,(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: A CASSCF/CASPT2 study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, p. 5907-5912, 2007.
73. ROOHI, H.; MOHTAMEDIFAR, N.; HEJAZI, F. Intramolecular photoinduced proton transfer in 2-(20-hydroxyphenyl)benzazole family: A TD-DFT quantum chemical study. **Chemical Physics**, v. 444, p. 66–76, 2014.
74. WILBRAHAM, L. *et al.* Describing Excited State Intramolecular Proton Transfer in Dual Emissive Systems: A Density Functional Theory Based Analysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, p. 2459–2466, 2015.
75. FRISCH, M. *et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Wallingford CT, 2009.
76. PAPAIAK, E. *et al.* Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse basis function. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, p. 3027–3034, 2011.
77. CANCÈS, E.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. **Journal of Chemical Physics**, v. 107, p. 3032-3041, 1997.
78. BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, p. 361-373, 1990.

79. DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, J. **GaussView, Version 5**. Shawnee Mission, 2009.
80. **Chemcraft**. Disponível em: <<http://www.chemcraftprog.com/>>.
81. FURCHE, F. *et al.* Turbomole. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 4, p. 91–100, 2014.
82. WIETHAUS, G. **Síntese e caracterização de novas iminas com aplicação em óptica não-linear**. 2010. 163 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
83. IGLESIAS, R. S. **Estudo teórico-computacional da transferência protônica intramolecular em moléculas do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis**. 1999. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1999.
84. DAS, K. *et al.* Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole and -benzoxazole: Effect of Rotamerism and Hydrogen Bonding. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 9126-9132, 1994.
85. IGLESIAS, R. S.; GONÇALVES, P. F. B.; LIVOTTO, P. R. Semi-empirical study of a set of 2-(2'-hydroxyphenyl )benzazoles using the polarizable continuum model. **Chemical Physics Letters**, v. 327, p. 23-28, 2000.
86. LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. New York: Springer, 954 p.

## APÊNDICE A

Energias (em Hartree) obtidas para todos os confôrmers encontrados para o NAHBO, em dioxano, no estado fundamental ( $E_{S0min}$ ) e primeiro estado excitado singlete ( $E_{S1min}$ ). As diferenças de energias são dadas em eV e foram calculadas com jun-cc-pVTZ nas geometrias cc-pVDZ com os correspondentes funcionais.

NAHBO	FUNC	$E_{S0min}$ (Hartree)	$E_{S1min}$ (Hartree)	$\Delta E_{min-min}$ (eV)	$E_{abs}$ (eV)	$E_{em}$ (eV)	$\Delta E_{rel-S0}$ (eV)	$\Delta E_{rel-S1}$ (eV)
$E_{cis}$	PBE0	-965,1732	-965,0669	2,89	3,08	2,70	0,00	0,00
	CAM	-965,8110	-965,6859	3,40	3,62	3,20	0,00	0,00
$E_{cis-open}$	PBE0	-965,1568	-965,0477	2,97	3,15	2,81	0,45	0,52
	CAM	-965,7951	-965,6693	3,42	3,68	3,18	0,43	0,45
$K_{cis}$	PBE0	-965,1530	-965,0685	2,30	2,73	1,83	0,55	-0,04
	CAM	-965,7908	-965,6747	3,16	3,34	2,89	0,55	0,30
$E_{trans}$	PBE0	-965,1634	-965,0564	2,91	3,09	2,74	0,27	0,29
	CAM	-965,8020	-965,6777	3,38	3,62	3,17	0,24	0,22
$E_{trans-open}$	PBE0	-965,1579	-965,0481	2,99	3,16	2,83	0,42	0,51
	CAM	-965,7961	-965,6702	3,43	3,68	3,19	0,40	0,43
$K_{trans}$	PBE0	-965,1290	-965,0645	1,76	2,60	0,66	1,20	0,07
	CAM	-965,7670	-965,6752	2,50	3,29	1,08	1,20	0,29

PBE0 = PBE1PBE ; CAM = CAM-B3LYP

$\Delta E_{m-m}$  = diferença de energia entre o  $S_1$  e o  $S_0$ ;

$E_{abs}$  = energia de absorção vertical;  $E_{em}$  = energia de emissão vertical;

$\Delta E_{rel-S0}$  = diferença relativa de energia entre o confôrmere e o  $E_{cis}$  no  $S_0$ ;

$\Delta E_{rel-S1}$  = diferença relativa de energia entre o confôrmere e o  $E_{cis}$  no  $S_1$ .

## APÊNCICE B

Comprimentos de onda dos máximos de absorção ( $\lambda_{\text{ABS}}$ ) e emissão ( $\lambda_{\text{EM}}$ ) e respectivas forças dos osciladores encontradas para todas as conformações obtidas para o NAHBI com os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP, variando o solvente utilizado com o PCM. As energias foram calculadas com jun-cc-pVTZ nas geometrias calculadas com cc-pVDZ.

	SOLV	PBE1PBE				CAM-B3LYP			
		$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$f$	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$f$	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$f$	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$f$
<b>ENOL CIS</b>	DIOX	403,87	0,688	465,38	0,559	341,58	1,038	390,60	1,172
	DCM	422,14	0,633	507,12	0,715	349,53	0,994	427,17	1,341
	EtOH	425,86	0,602	520,28	0,757	350,59	0,960	438,59	1,383
	MeCN	426,39	0,595	522,75	0,765	350,67	0,951	440,67	1,390
<b>ENOL CIS OPEN</b>	DIOX	385,42	0,652	443,00	0,609	326,06	0,939	391,40	1,200
	DCM	410,66	0,588	496,09	0,723	337,96	0,898	431,80	1,358
	EtOH	417,01	0,567	512,23	0,754	340,38	0,869	444,36	1,397
	MeCN	418,01	0,562	515,24	0,760	340,73	0,862	446,72	1,404
<b>ENOL TRANS</b>	DIOX	398,39	0,233	494,95	0,162	325,82	0,646	388,13	0,438
	DCM	421,39	0,220	540,75	0,237	336,35	0,534	423,24	0,555
	EtOH	427,14	0,211	554,85	0,263	338,86	0,494	433,97	0,594
	MeCN	428,13	0,209	557,49	0,268	339,26	0,486	436,03	0,601
<b>ENOL TRANS OPEN</b>	DIOX	386,53	0,765	437,11	0,709	333,66	1,054	386,83	1,238
	DCM	411,91	0,683	490,43	0,821	346,23	1,003	427,22	1,397
	EtOH	417,70	0,646	506,70	0,854	348,51	0,969	439,96	1,439
	MeCN	418,61	0,638	509,74	0,861	348,80	0,960	442,36	1,446
<b>CETO CIS</b>	DIOX	475,13	0,299	678,32	0,103	380,71	0,764	430,33	0,612
	DCM	478,26	0,315	646,95	0,217	379,50	0,776	440,97	0,898
	EtOH	477,55	0,309	641,41	0,262	377,78	0,758	446,47	0,966
	MeCN	477,29	0,306	640,60	0,271	377,34	0,752	447,58	0,978
<b>CETO TRANS</b>	DIOX	469,88	0,216	675,27	0,089	372,12	0,677	421,37	0,550
	DCM	474,86	0,243	644,33	0,189	372,73	0,686	432,60	0,807
	EtOH	475,00	0,244	638,91	0,231	371,93	0,670	438,68	0,871
	MeCN	474,95	0,243	638,11	0,240	371,69	0,665	439,93	0,882

DIOX=1,4-dioxano; DCM=diclorometano; EtOH=etanol; MeCN=acetonitrila

## APÊNDICE C

Comprimentos de onda dos máximos de absorção ( $\lambda_{\text{ABS}}$ ) e emissão ( $\lambda_{\text{EM}}$ ) e respectivas forças dos osciladores encontradas para todas as conformações obtidas para o NAHBO com os funcionais PBE1PBE e CAM-B3LYP, variando o solvente utilizado com o PCM. As energias foram calculadas com jun-cc-pVTZ nas geometrias calculadas com cc-pVDZ.

		PBE1PBE				CAM-B3LYP			
	SOLV	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$f$	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$f$	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$f$	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$f$
<b>ENOL CIS</b>	DIOX	402,75	0,754	459,33	0,591	342,48	1,117	386,85	1,263
	DCM	419,90	0,711	496,04	0,777	349,95	1,095	421,95	1,448
	EtOH	423,38	0,682	507,63	0,827	350,82	1,067	432,82	1,494
	MeCN	423,86	0,676	509,84	0,837	350,85	1,060	434,86	1,502
<b>ENOL CIS OPEN</b>	DIOX	393,59	0,776	441,36	0,691	336,77	1,097	389,62	1,266
	DCM	416,46	0,716	490,02	0,826	347,79	1,065	428,44	1,433
	EtOH	421,50	0,685	504,69	0,863	349,64	1,038	440,52	1,475
	MeCN	422,28	0,678	507,41	0,871	349,85	1,031	442,67	1,481
<b>ENOL TRANS</b>	DIOX	401,73	0,788	451,86	0,660	342,53	1,133	390,83	1,301
	DCM	419,19	0,742	491,28	0,841	350,47	1,107	427,00	1,486
	EtOH	422,54	0,713	503,28	0,894	351,40	1,079	438,20	1,533
	MeCN	423,00	0,706	505,54	0,903	351,45	1,072	440,30	1,541
<b>ENOL TRANS OPEN</b>	DIOX	392,07	0,806	438,59	0,721	336,77	1,130	388,46	1,312
	DCM	415,38	0,746	487,11	0,868	348,37	1,100	427,37	1,486
	EtOH	420,52	0,715	501,75	0,912	350,38	1,073	439,57	1,532
	MeCN	421,31	0,708	504,45	0,919	350,62	1,066	441,84	1,540
<b>- CETO CIS</b>	DIOX	453,99	0,288	677,26	0,059	371,02	0,781	428,81	0,497
	DCM	455,44	0,329	635,99	0,144	370,94	0,840	429,64	0,857
	EtOH	454,54	0,329	626,24	0,196	369,68	0,835	432,16	0,959
	MeCN	454,27	0,328	624,66	0,207	369,33	0,832	432,77	0,977
<b>CETO TRANS</b>	DIOX	476,35	0,1878	1871,7	0,000	376,76	0,604	1147,51	0,0000
	DCM	474,89	0,2155	1180,6	0,000	376,86	0,679	918,44	0,0000
	EtOH	473,00	0,2184	1087,3	0,000	375,69	0,686	869,63	0,0001
	MeCN	472,54	0,2182	1072,6	0,000	375,36	0,686	862,17	0,0002

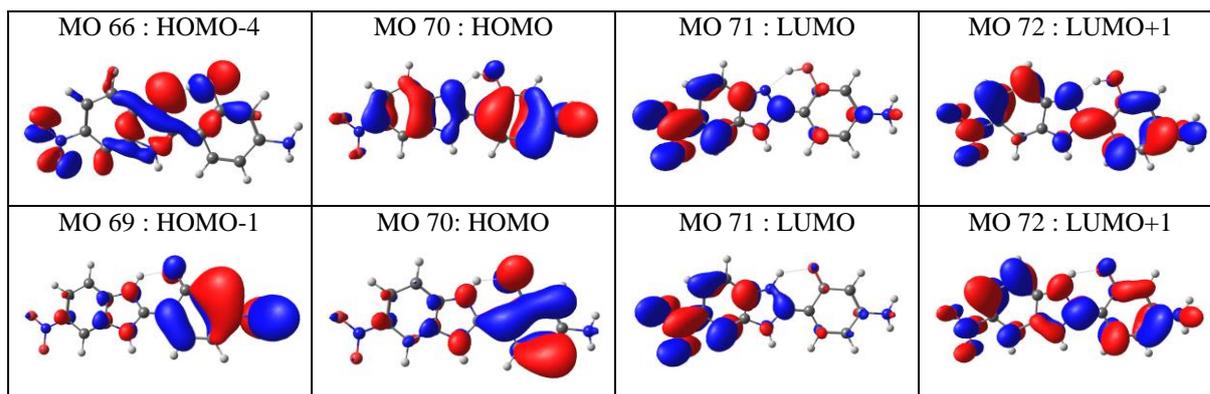
DIOX=1,4-dioxano; DCM=diclorometano; EtOH=etanol; MeCN=acetonitrila

## APÊNDICE D

Energias de absorção e emissão verticais calculadas para o NAHBI em PCM/1,4-dioxane utilizando CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ nas geometrias do  $S_0$  e  $S_1$ .

Estrutura	Transição	Energia (eV)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$f$	Transição eletrônica	Coefficiente da transição
$E_{\text{cis}}$ ( $S_0$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	3,6298	341,58	1,0384	70 $\rightarrow$ 71	0,63062
	$S_0 \rightarrow S_2$	4,0579	305,54	0,0000	65 $\rightarrow$ 71	0,58349
$E_{\text{cis}}$ ( $S_1$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	3,1742	390,60	1,1718	70 $\rightarrow$ 71	0,65780
	$S_0 \rightarrow S_2$	3,7491	330,70	0,0000	66 $\rightarrow$ 71	0,59244
$K_{\text{cis}}$ ( $S_0$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	2,8811	430,33	0,6123	70 $\rightarrow$ 71	0,62942
	$S_0 \rightarrow S_2$	3,6424	340,39	0,0269	70 $\rightarrow$ 72	0,46177
	$S_0 \rightarrow S_3$	3,7191	333,37	0,0000	65 $\rightarrow$ 71	0,66040
	$S_0 \rightarrow S_4$	3,8584	321,33	0,5314	69 $\rightarrow$ 71	0,43255

Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de menor energia nas geometrias do tautômero enol\* e do tautômero ceto calculadas para o NAHBI utilizando CAM-B3LYP e PCM/1,4-dioxano.



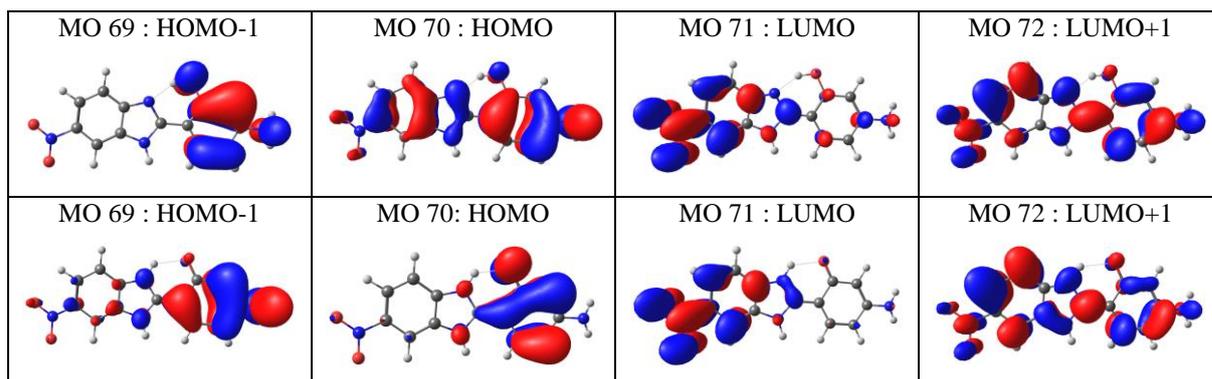
\*Os orbitais *renderizados* da forma enol na geometria do  $S_0$  e  $S_1$  são idênticos.

## APÊNDICE E

Energias de absorção e emissão verticais calculadas para o NAHBI em PCM/1,4-dioxane utilizando PBE1PBE/jun-cc-pVTZ nas geometrias do  $S_0$  e  $S_1$ .

Estrutura	Transição	Energia (eV)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$f$	Transição Eletrônica	Coefficiente da transição
$E_{cis}$ ( $S_0$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	3,0699	403,87	0,6883	70 $\rightarrow$ 71	0,70159
	$S_0 \rightarrow S_2$	3,8334	323,43	0,0051	69 $\rightarrow$ 71	0,68299
$E_{cis}$ ( $S_1$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	2,6642	465,38	0,5590	70 $\rightarrow$ 71	0,70390
	$S_0 \rightarrow S_2$	3,4968	354,57	0,0074	69 $\rightarrow$ 71	0,69987
$K_{cis}$ ( $S_0$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	1,8278	678,32	0,1025	70 $\rightarrow$ 71	0,70607
	$S_0 \rightarrow S_2$	2,4796	500,02	0,2193	69 $\rightarrow$ 71	0,70470
	$S_0 \rightarrow S_3$	2,9050	426,79	0,0002	68 $\rightarrow$ 71	0,69935
	$S_0 \rightarrow S_4$	3,1348	395,51	0,2116	70 $\rightarrow$ 72	0,69611

Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de menor energia nas geometrias do tautômero enol \* e do tautômero ceto calculadas para o NAHBI utilizando PBE1PBE e PCM/1,4-dioxano.



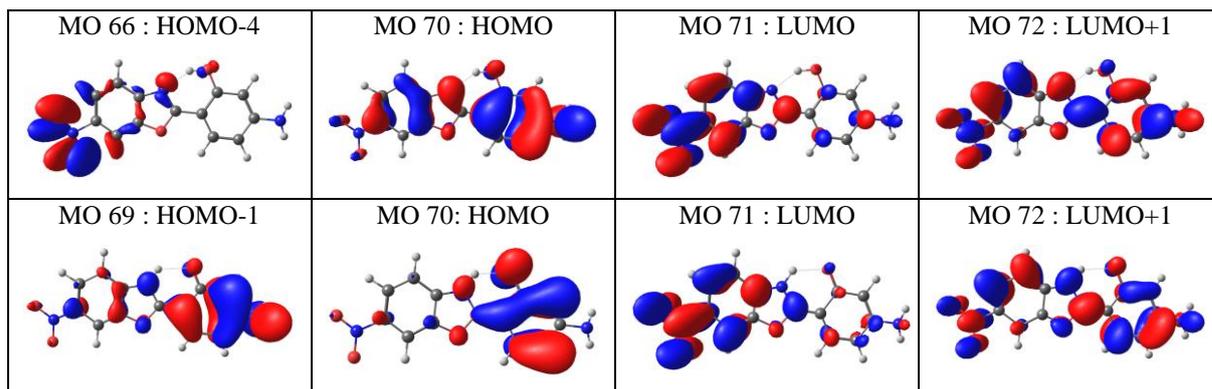
\*Os orbitais *renderizados* da forma enol na geometria do  $S_0$  e  $S_1$  são idênticos.

## APÊNDICE F

Energias de absorção e emissão verticais calculadas para o NAHBO em PCM/1,4-dioxane utilizando CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ nas geometrias do  $S_0$  e  $S_1$ .

Estrutura	Transição	Energia (eV)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$f$	Transição Eletrônica	Coeficiente da transição
$E_{cis}$ ( $S_0$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	3,6202	342,48	1,1165	70 $\rightarrow$ 71	0,62906
	$S_0 \rightarrow S_2$	4,0564	305,65	0,0000	66 $\rightarrow$ 71	0,62454
$E_{cis}$ ( $S_1$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	3,2050	386,85	1,2634	70 $\rightarrow$ 71	0,65632
	$S_0 \rightarrow S_2$	3,7663	329,19	0,0000	66 $\rightarrow$ 71	0,63230
$K_{cis}$ ( $S_0$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	2,8914	428,81	0,4972	70 $\rightarrow$ 71	0,59180
	$S_0 \rightarrow S_2$	3,6001	344,39	0,4443	69 $\rightarrow$ 71	0,54904
	$S_0 \rightarrow S_3$	3,8171	324,81	0,0000	65 $\rightarrow$ 71	0,64277
	$S_0 \rightarrow S_4$	3,8960	318,23	0,2846	70 $\rightarrow$ 72	0,48613

Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de menor energia nas geometrias do tautômero enol e do tautômero ceto calculadas para o NAHBO utilizando CAM-B3LYP e PCM/1,4-dioxano.



## APÊNDICE G

Energias de absorção e emissão verticais calculadas para o NAHBO em PCM/1,4-dioxane utilizando PBE1PBE/jun-cc-pVTZ nas geometrias do  $S_0$  e  $S_1$ .

Estrutura	Transição	Energia (eV)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$f$	Transição eletrônica	Coeficiente da transição
$E_{cis}$ ( $S_0$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	3,0785	402,75	0,7535	70 $\rightarrow$ 71	0,70208
	$S_0 \rightarrow S_2$	3,7893	327,20	0,0060	69 $\rightarrow$ 71	0,68540
$E_{cis}$ ( $S_1$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	2,6993	459,33	0,5908	70 $\rightarrow$ 71	0,70448
	$S_0 \rightarrow S_2$	3,4840	355,87	0,0051	69 $\rightarrow$ 71	0,69997
$K_{cis}$ ( $S_0$ geom)	$S_0 \rightarrow S_1$	1,8307	677,26	0,0590	70 $\rightarrow$ 71	0,70535
	$S_0 \rightarrow S_2$	2,4347	509,23	0,3315	69 $\rightarrow$ 71	0,70556
	$S_0 \rightarrow S_3$	2,8873	429,42	0,0000	68 $\rightarrow$ 71	0,69600
	$S_0 \rightarrow S_4$	3,1140	398,15	0,0885	70 $\rightarrow$ 72	0,69190

Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de menor energia nas geometrias do tautômero enol e do tautômero ceto calculadas para o NAHBO utilizando PBE1PBE e PCM/1,4-dioxano.

