

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANIELA FACHINI

**ESTUDO TEÓRICO DA FOTOFÍSICA DE ESTRUTURAS CONTENDO
O GRUPO TIUREIA UTILIZANDO O MÉTODO TDDFT**

Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves
Orientador

Porto Alegre, Janeiro 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANIELA FACHINI

**ESTUDO TEÓRICO DA FOTOFÍSICA DE ESTRUTURAS CONTENDO
O GRUPO TIOUREIA PELO MÉTODO TDDFT**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves
Orientador

Porto Alegre, Janeiro 2017

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, no período entre Agosto/2013 e Dezembro/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Paulo Fernando Bruno Gonçalves.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Paulo Gonçalves pela orientação.

Ao Adão, pelo apoio emocional e técnico;

E a todos que de certa forma contribuíram para realização desse trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| LISTA DE FIGURAS..... | VII |
| LISTA DE TABELAS..... | IX |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS..... | XI |
| RESUMO..... | XII |
| ABSTRACT..... | XIII |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. OBJETIVO GERAL..... | 2 |
| 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 2 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE | 3 |
| 2.1.1. Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo – TDDFT..... | 5 |
| 2.1.2. Funcionais de Troca e Correlação..... | 6 |
| 2.1.3. Funcionais PBE1PBE e M06 | 8 |
| 2.2. PROCESSOS FOTOFÍSICOS..... | 8 |
| 2.3. FOTOFÍSICA DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS..... | 10 |
| 2.3.1. Grupo funcional tioureia..... | 11 |
| 2.3.2. Heterociclos benzazólicos..... | 12 |
| 2.3.3. Transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT)..... | 13 |
| 2.4. EFEITO DO SOLVENTE NO ESPECTRO ELETRÔNICO..... | 13 |
| 2.4.1. Modelo Contínuo Polarizável (PCM)..... | 14 |
| | |
| 3. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL..... | 15 |

| | |
|--|-----------|
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 16 |
| 4.1. OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA DAS ESTRUTURAS..... | 16 |
| 4.2. SUPERFÍCIE DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO..... | 26 |
| 4.3. ANÁLISES DOS ESPECTROS UV-VISÍVEL..... | 30 |
| 4.4. ANÁLISES DOS ORBITAIS..... | 38 |
| 4.5. ANÁLISE DOS ORBITAIS NATURAL DE LIGAÇÃO – NBO..... | 47 |
| 5. CONCLUSÕES | 56 |
| 6. REFERÊNCIAS | 58 |
| APÊNDICES..... | 61 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----------|
| Figura 1: Diagrama de Jablonski..... | 9 |
| Figura 2: Transições eletrônicas em compostos orgânicos..... | 10 |
| Figura 3: Derivados do tipo 2-(2'-hidroxifenil) benzazólicos, onde X=O, S ou NH..... | 12 |
| Figura 4: Mecanismo ESIPT..... | 13 |
| Figura 5: Estruturas E1, E2 e E3..... | 16 |
| Figura 6: Estrutura 1 no estado fundamental (S_0) e estado excitado (S_1) utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO..... | 17 |
| Figura 7: Estrutura 2 no estado fundamental (S_0) e estado excitado (S_1) utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO..... | 18 |
| Figura 8: Estrutura 3 no estado fundamental (S_0) e estados excitados nas formas enol (S_{1enol}) e ceto (S_{1ceto}) utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO..... | 23 |
| Figura 9: Superfície de potencial eletrostático da estrutura 1 nos estados fundamental (esquerda) e excitado (direita) utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO..... | 28 |
| Figura 10: Superfície de potencial eletrostático da estrutura 2 nos estados fundamental (acima) e excitado (abaixo) utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO..... | 28 |
| Figura 11: Superfície de potencial eletrostático da estrutura 3 nos estados fundamental (acima) e excitado (abaixo) nas formas enol (esquerda) e ceto (direita), utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO..... | 30 |
| Figura 12: Espectro UV-vis para a estrutura E1 utilizando o funcional PBE1PBE..... | 33 |
| Figura 13: Espectro UV-vis para a estrutura E2 utilizando o funcional PBE1PBE..... | 33 |
| Figura 14: Espectro UV-vis para a estrutura E3 utilizando o funcional PBE1PBE..... | 37 |
| Figura 15: Diagrama de energia para a estrutura 1. Nota: quebra de valores no eixo de energia..... | 40 |
| Figura 16: Diagrama de energia para a estrutura 2. Nota: quebra de valores no eixo de energia. | 40 |
| Figura 17: Orbitais da estrutura 1 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO..... | 42 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 18: Orbitais da estrutura 2 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO..... | 43 |
| Figura 19: Diagrama de energia para a estrutura 3. Nota: quebra de valores no eixo de energia..... | 44 |
| Figura 20: Orbitais da estrutura 3 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO..... | 46 |
| Figura 21: Estrutura 1..... | 48 |
| Figura 22: Estrutura 2..... | 51 |
| Figura 23: Estrutura 3..... | 54 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| Tabela 1: Valores das constantes dielétricas dos solventes utilizados nos cálculos..... | 15 |
| Tabela 2: Ângulo diedro (graus) para a estrutura 1..... | 19 |
| Tabela 3: Ângulo diedro (graus) para a estrutura 2..... | 19 |
| Tabela 4: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (graus) para a estrutura 1..... | 21 |
| Tabela 5: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (graus) para a estrutura 2..... | 22 |
| Tabela 6: Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (graus) e ângulos diedros (graus) para a estrutura 3 utilizando solvente DMSO..... | 25 |
| Tabela 7: Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (graus) e ângulos diedros (graus) para a estrutura 3 no estado fundamental..... | 26 |
| Tabela 8: Momento de dipolo (Debye) das estruturas 1 e 2 nos estados fundamental e excitado..... | 27 |
| Tabela 9: Momento de dipolo (Debye) da estrutura 3 nos estados fundamental e excitado..... | 29 |
| Tabela 10: Comprimento de onda (λ) e força do oscilador (f) para as transições da estrutura 1 no solvente DMSO..... | 31 |
| Tabela 11: Comprimento de onda de absorção, λ_{abs} (nm) e força do oscilador (f) para as transições da estrutura 2 com o funcional PBE1PBE e solventes DMSO e DIOX..... | 32 |
| Tabela 12: Energias de excitação, E_{exc} (eV) e comprimento de onda de absorção, λ_{abs} (nm), para as estruturas 1 e 2..... | 34 |
| Tabela 13: Energias de emissão, E_{em} (eV), comprimento de onda de emissão, λ_{em} (nm), e força de oscilador, f, para as estruturas 1 e 2..... | 35 |
| Tabela 14: Energia de excitação, E_{exc} (eV), comprimento de onda de absorção, λ_{abs} (nm) e força de oscilador, f, para as transições da estrutura 3 com o funcional PBE1PBE..... | 36 |
| Tabela 15: Energias de excitação, E_{exc} (eV), comprimento de onda de absorção, λ_{abs} (nm) e força de oscilador, f, para a estrutura 3..... | 37 |

| | |
|---|-----------|
| Tabela 16: Energias de emissão, E_{em} (eV), comprimento de onda de emissão, λ_{em} (nm) e força de oscilador, f , para a estrutura 3..... | 38 |
| Tabela 17: Energias (eV) calculadas para os orbitais da estrutura 1 no estado fundamental..... | 39 |
| Tabela 18: Energias (eV) calculadas para os orbitais da estrutura 2 no estado fundamental..... | 39 |
| Tabela 19: Energias (eV) calculadas para os orbitais da estrutura 3 no estado fundamental..... | 44 |
| Tabela 20: Interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock da análise NBO para a estrutura 1. Somente os valores de maior $E(2)$ são apresentados na tabela..... | 48 |
| Tabela 21: Interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock da análise NBO para a estrutura 2. Somente os valores de maior $E(2)$ são apresentados na tabela..... | 51 |
| Tabela 22: Interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock da análise NBO para a estrutura 3. Somente os valores de maior $E(2)$ são apresentados na tabela..... | 55 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------------|---|
| S_0 | Estado fundamental |
| S_1 | Estado excitado |
| λ_{abs} | Comprimento de onda de absorção |
| λ_{em} | Comprimento de onda de emissão |
| E_{exc} | Energia de excitação |
| f | Força de oscilador |
| nm | Nanômetro |
| eV | Eletron-volt |
| E1 | Estrutura 1 |
| E2 | Estrutura 2 |
| E3 | Estrutura 3 |
| PM6 | Parameterization Method 6 |
| PCM | Modelo Contínuo Polarizável |
| IEF-PCM | Formalismo de equação integral do modelo contínuo polarizável |
| DFT | Teoria do funcional da densidade |
| TDDFT | Teoria do funcional da densidade dependente do tempo |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| DCM | Diclorometano |
| DIOX | 1,4-dioxano |
| ESP | Superfície de potencial eletrostático |
| UV-Vis | Ultravioleta-visível |
| HOMO | Orbital molecular de mais alta energia ocupado |
| LUMO | Orbital molecular de mais baixa energia desocupado |
| ESIPT | Transferência protônica intramolecular no estado excitado |
| NBO | Orbitais naturais de ligação |
| CC | Coupled-Cluster |
| CI | Interação de Configuração |

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo teórico da fotofísica de estruturas contendo o grupo tioureia. O método utilizado para este estudo foi o TDDFT com os funcionais de troca e correlação PBE1PBE e M06. O efeito dos solventes dimetilsulfóxido, diclorometano e 1,4-dioxano foram estudados através do método PCM. Primeiramente foi realizada a otimização geométrica das estruturas nos estados fundamental e excitado e assim foram avaliadas as diferenças nas geometrias. A distribuição da densidade eletrônica das estruturas foi avaliada pela superfície de potencial eletrostático. Cálculos de absorção UV-Vis foram realizados e os resultados obtidos ficaram de acordo com os dados experimentais. Para os cálculos de emissão, ocorreram divergências em relação aos dados experimentais. As transições eletrônicas foram avaliadas com o auxílio dos resultados obtidos para os orbitais de fronteira. Para avaliar a deslocalização eletrônica das estruturas foi realizada a análise NBO, a partir das energias de interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock. Foram observadas diversas interações com grandes valores de energias, indicando forte conjugação das moléculas.

ABSTRACT

This work presents the theoretical study of the photophysics of structures containing the thiourea group. The method used for this study was the TDDFT with the exchange-correlation functionals PBE1PBE and M06. The effect of the solvents dimethylsulfoxide, dichloromethane and 1,4-dioxane were studied using the PCM method. Firstly, the geometric optimization of the structures in the fundamental and excited states was carried out and the differences in the geometries were evaluated. The distribution of the electronic density of the structures was evaluated by the electrostatic potential surface. UV-Vis absorption calculations were performed and the results obtained were in agreement with the experimental data. For the emission calculations, there were differences regarding the experimental data. The electronic transitions were evaluated with the aid of the results obtained for the frontier orbitals. In order to evaluate the electronic deslocalization of structures, the NBO analysis was performed from the second order perturbation interaction energies of the Fock matrix. Several interactions with large energy values were observed, indicating strong conjugation of the molecules.

1. INTRODUÇÃO

A fotofísica é a área da química que estuda os efeitos físicos e químicos da interação da radiação na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) com a matéria¹. A absorção de fótons por moléculas orgânicas promove a transição do estado fundamental para estados eletrônicos excitados. Assim, ocorre uma mudança na distribuição de elétrons da molécula entre os diferentes estados eletrônicos e, por consequência, importantes diferenças estruturais². O entendimento desse processo e das propriedades de moléculas nos estados fundamental e excitado desperta grande interesse na pesquisa e tecnologia.

Para o estudo dos processos fotofísicos, a química computacional é uma ferramenta essencial. O método mais utilizado no estudo do estado eletrônico excitado é o da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT)² que é uma extensão do método DFT. O TDDFT possui uma boa relação de exatidão e custo computacional, principalmente em moléculas grandes³, e apresenta bons resultados em cálculos de propriedades espectroscópicas de moléculas orgânicas⁴.

Moléculas orgânicas que apresentam insaturações tem absorção mais intensa na região do UV-vis⁵. Por esse motivo, estruturas com sistemas π conjugados são largamente estudadas na espectroscopia de absorção. Já para apresentar emissão, a molécula deve apresentar outras características como rigidez, por isso moléculas com anéis aromáticos despertam grande interesse.

Moléculas contendo o grupo tioureia têm grandes aplicações por apresentar diversas funções biológicas⁶ e também por sua característica de coordenação com ânions, despertando grandes interesses no desenvolvimento de sensores⁷. Estruturas com o grupo tioureia com substituintes contendo anéis aromáticos são desenvolvidas, possuindo diversas características fotoquímicas interessantes. Assim, diversos trabalhos apresentam estudos experimentais e teóricos dessas novas estruturas desenvolvidas^{8,9,10}.

O presente trabalho apresenta um estudo teórico, através do método TDDFT, de moléculas orgânicas que apresentam o grupo funcional tioureia.

1.1.OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é realizar o estudo teórico de estruturas fluorescentes contendo o grupo tioureia, utilizando o método TDDFT e efeito do solvente utilizando o método PCM.

1.1.2. Objetivos específicos

- Otimização geométrica das estruturas no estado fundamental e excitado utilizando o método DFT e TDDFT com os funcionais M06 e PBE1PBE e diferentes solventes;
- Cálculos das estruturas e sua caracterização espectroscópica via TDDFT com os diferentes funcionais e solventes estudados;
- Estudo fotofísico através da simulação de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência;
- Análise dos orbitais de fronteira;
- Análise dos orbitais naturais de ligação (NBO).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Em 1926 foi desenvolvida a equação Schrödinger, que determina a função de onda de um sistema e contém toda informação necessária para determinar as suas propriedades em átomos, moléculas ou sólidos. Mas a solução analítica para a equação só é exata para átomos hidrogenoides, sendo que para todos outros casos se utilizam métodos aproximados. Um dos mais populares métodos para obtenção das funções de onda de sistemas de muitos elétrons é o Hartree-Fock e serve como ponto de partida para outros métodos^{11,12}. Dentre as aproximações realizadas pelo método, a não inclusão ou tratamento incompleto da correlação eletrônica contribuem para os maiores erros, que acaba tornando o método inviável para algumas aplicações¹³. Com o avanço da informática, surgiram cálculos pós Hartree-Fock (HF) que incluem o efeito da correlação eletrônica, mas são métodos mais custosos computacionalmente.

Com o aumento da complexidade dos sistemas estudados o custo computacional dos cálculos foi aumentando e assim se tornou necessário o desenvolvimento de novos métodos. Então o método da teoria do funcional da densidade (DFT) desenvolvido na década de 60 começou a se tornar um dos métodos mais utilizados para resolução da equação de Schrödinger. No DFT a energia eletrônica é calculada a partir da densidade eletrônica ao invés da função de onda, como no método HF. Assim sendo, o efeito da correlação eletrônica é parcialmente incorporado ao cálculo, com melhores custos computacionais, comparado com outros métodos¹⁴.

Enquanto a função de onda eletrônica com N elétrons é função de $3N$ coordenadas espaciais e N coordenadas de spin, a densidade eletrônica depende somente de 3 coordenadas espaciais. Isso otimiza o procedimento computacional, permitindo o cálculo de sistemas com grande número de átomos¹³.

A ideia de utilizar a densidade eletrônica para calcular energia foi primeiramente desenvolvida por Thomas e Fermi em 1927^{15,16} no modelo conhecido como Aproximação do Gás Uniforme de Elétrons e depois aperfeiçoada por Dirac em 1930¹⁷, que incluiu o efeito de troca, o que resultou no conhecido Funcional de Thomas-Fermi-Dirac. Mas o modelo

desconsiderava a correlação eletrônica e assim, com um erro muito grande, o método não se tornou aplicável.

A moderna teoria do funcional da densidade teve início com dois teoremas publicados por Kohn e Hohenberg em 1964¹⁸. O primeiro teorema estabelece que *o potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica exceto por uma constante aditiva*. Isso significa que, com a densidade eletrônica, pode-se determinar o potencial externo e o número de elétrons e, conseqüentemente, o Hamiltoniano do sistema. Assim, a energia é calculada pela resolução da equação de Schrödinger. Portanto, a energia de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônica¹⁹:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{eletrônica}}$$

O segundo teorema estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do sistema. Portanto, a energia calculada obedece ao teorema variacional¹⁹.

Os dois teoremas de Kohn e Hohenberg mostram que o estado fundamental de um sistema pode ser determinado com um dado potencial externo, utilizando-se a densidade eletrônica como variável básica. Assim, a energia eletrônica do sistema pode ser calculada de forma menos complexa que os métodos que utilizam a função de onda de N-elétrons¹⁹.

Em 1965 Kohn e Sham introduziram uma importante ideia de aplicar o teorema de Kohn e Hohenberg para um sistema referência de partículas independentes, ou seja, que não interagem²⁰. O teorema de HK afirma que um potencial externo V_{eff} , chamado de potencial de Kohn-Sham, que reproduz a verdadeira densidade eletrônica do sistema, é único. Assim, a equação de Kohn-Sham é um conjunto de equações de Schrödinger de um elétron, que é resolvida por um procedimento autoconsistente, KS-SCF, semelhante às do método Hartree Fock:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}\right)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i$$

onde Ψ_i são os orbitais de Kohn-Sham e ε_i é a energia do orbital i . O termo $\frac{1}{2}\nabla^2$ representa a energia cinética de um único elétron, isto é, que não é afetado pelos demais. O termo v_{eff} pode ser escrito como:

$$v_{eff}(r) = V_{ne}(r) + V_{ee}(r) + V_{XC}$$

onde $V_{ne}(r)$ é o termo de atração elétron núcleo e $V_{ee}(r)$ é o termo de repulsão elétron-elétron, ambos com analogia clássica. Já o termo V_{XC} , chamado de potencial de troca e correlação, não possui analogia clássica:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

O V_{XC} inclui a correlação eletrônica, que inclui o termo de troca que se refere à correlação entre elétrons de mesmo spin, e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem. Esse potencial de troca e correlação não é conhecido e é onde residem as aproximações feitas no método DFT. Quando o $V_{XC}(r)$ é conhecido, a densidade exata é obtida a partir dos orbitais de Kohn-Shan:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r)|^2$$

onde a soma é sobre todos os orbitais ocupados.

2.1.1. Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo – TDDFT

O método DFT desenvolvido por Hohenberg-Kohn-Sham se tornou um método popular para calcular propriedades de moléculas, mas seu uso se limita ao estado fundamental, isto é, nos casos que são independentes do tempo. Para o estudo do estado eletrônico excitado, o fenômeno da dependência do tempo deve ser levado em conta, então surge o método da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT), que é uma extensão do método DFT. O método TDDFT foi proposto por Runge e Gross (RG)²¹ e o teorema proposto é análogo ao de Hohenberg-Kohn. O teorema de RG diz que para problemas dependentes do tempo, o potencial dependente do tempo, e conseqüentemente todas outras propriedades, são funcional da densidade dependente do tempo. Assim, as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo são análogas a do método DFT²².

Runge e Gross provaram que dois sistemas de N elétrons que partem do mesmo estado inicial, mas são sujeitos a dois diferentes potenciais dependentes do tempo, vão ter suas respectivas densidades dependentes do tempo diferentes²¹.

Analogamente a DFT, o TDDFT utiliza a equação de Kohn-Sham, onde o potencial V_{eff} é dependente do tempo:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(r, t)\right)\Psi_i(r, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_i(r, t)$$

E a densidade dependente do tempo é dada pela equação:

$$\rho(r, t) = \sum_i^N |\Psi_i(r, t)|^2$$

A energia de excitação de um sistema de muitos corpos é a diferença entre a energia do estado fundamental e as energias dos estados excitados. Uma excitação é como um processo dinâmico onde o sistema transita entre dois estados. A energia de excitação corresponde a uma frequência característica, que descreve os rearranjos da densidade de probabilidade durante o processo de transição. Cada excitação corresponde a um modo próprio característico do sistema N -elétrons. Portanto, cada estado terá seu potencial de Kohn-Sham, sua densidade e sua energia calculada.

2.1.2. Funcionais de Troca e Correlação

Apesar de o método DFT ser, em princípio, exato, algumas aproximações devem ser utilizadas, visto que o potencial de troca e correlação não é conhecido. Ao longo dos anos diversos funcionais de XC (troca e correlação) foram desenvolvidos, mas não há nenhum funcional universal que possa ser utilizado em todos os cálculos. Atualmente cerca de 400 diferentes funcionais são conhecidos e implementados na libXC^{23,24}. Portanto, para cada sistema e propriedade que se deseja calcular, deve-se encontrar o funcional mais adequado. Algumas propriedades e restrições dos funcionais são conhecidas, mas a procura por melhores funcionais para resolver um problema se baseia na literatura, com vários *benchmarks* publicados, comparação com dados experimentais, pela experiência e, por último, tentativa e erro¹⁹.

A primeira aproximação, proposta por Kohn e Sham no mesmo artigo das equações em 1965, é o método da aproximação da densidade local (LDA – *Local Density Approximation*). Nessa aproximação, o valor de E_{xc} , em alguma posição r , pode ser calculado exclusivamente a partir do valor de ρ nessa posição, ou seja, o valor “local”²⁵. Na LDA a densidade local é tratada como um gás uniforme de elétrons. Isso significa que a densidade é uma função que varia lentamente. Esse método se aplica somente a sistemas de camada fechada. Para tratar sistemas de camada aberta, foi desenvolvida a aproximação da densidade de spin local (LSDA - *Local Spin Density Approximation*), que para sistemas de camada fechada se comporta como a LDA. O método LSDA é um método DFT exato para um gás de elétron uniforme. Para sistemas moleculares o método superestima a energia de correlação em quase 100%²⁶.

Para melhorar a aproximação LDA foi utilizado o gradiente da densidade, sendo assim, o valor da densidade não depende só de um valor local, mas de toda sua extensão. Assim, surgiu a aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*), que inclui a derivada primeira da densidade eletrônica²⁶ e possui a forma:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) F(s) dr$$

A forma de F que define os diferentes funcionais de troca e correlação do conjunto da GGA. Para $F(s)$ igual a 1 a equação apresenta a mesma forma da LDA. Dentre os funcionais de troca GGA mais populares, estão os propostos por Becke (B88 ou B) e Perdew e Wang (PW86). Entre os funcionais de correlação, se destacam os propostos por Lee, Yang e Parr (LYP) e Perdew Wang (PW91). Já o funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) é de troca e correlação. Esses funcionais de troca e de correlação apresentam, de modo geral, alguns parâmetros que são otimizados para reproduzir algumas características dos funcionais exatos ou são ajustados para reproduzir a energia de XC obtidas por outros métodos quânticos. Alguns funcionais são chamados puros, pois não apresentam parâmetro semiempírico, como o PBE e PW91¹⁹.

Os funcionais GGA produzem bons resultados, mas a busca por melhorias continuou sendo realizada. Com isso surge a aproximação meta-GGA, que utiliza as derivadas primeira e segunda da densidade, acarretando em um ganho na incorporação da energia de correlação, produzindo assim resultados com qualidades superiores ao GGA.

Para melhorar os resultados dos cálculos, foram desenvolvidos funcionais que incluem a parte do termo de troca exato do método Hartree Fock na GGA, surgindo assim os funcionais híbridos. Para desenvolver esses funcionais, é utilizado o método da conexão adiabática, que conecta o sistema de N elétrons que interagem ($\lambda=1$) ao sistema de N elétrons que não interagem ($\lambda=0$), de forma que a densidade eletrônica permaneça igual a densidade exata para qualquer valor intermediário de λ entre zero e um¹⁹. No caso de $\lambda=0$, os elétrons não interagem e conseqüentemente não há energia de correlação, somente energia de troca. Nesse caso, a função de onda exata é um simples determinante de Slater, composto por orbitais de KS e, conseqüentemente, a energia de troca é exatamente a encontrada pelo método de Hartree Fock²⁶. A energia de troca exerce um papel fundamental na multiplicidade de spin, favorecendo os estados de spin alto.

O método híbrido GGA utiliza somente os orbitais de KS ocupados. Um outro conjunto de funcionais que apresentam maior exatidão são os chamados meta-híbrido-GGA, e utilizam também os orbitais virtuais (não ocupados) de KS e faz uso da primeira e da segunda derivada da densidade²³.

Esses métodos híbridos tem um custo computacional maior que os métodos puros, mas a relação entre qualidade de cálculo e custo computacional ainda faz com que seja a melhor escolha para diversos estudos.

2.1.3. Funcionais PBE1PBE e M06

Dentre a grande disponibilidade de funcionais desenvolvidos para resolver os diferentes tipos de problemas, os funcionais híbridos são os mais indicados para estudos do estado eletrônico excitado⁴. Dois dos funcionais mais indicados e promissores são os PBE1PBE e M06, que produzem resultados em geral bastante próximos dos experimentais^{2,4}.

O funcional puro PBE desenvolvido em 1996 por Perdew, Burke e Ernzerhof²⁷ foi transformado em um funcional híbrido chamado PBE1PBE²⁸, mas também conhecido como PBE0 em alguns programas. O funcional utiliza 25% de troca HF e 75% de correlação GGA e não contém parâmetros empíricos. O percentual da contribuição de troca HF foi escolhido com base na teoria da perturbação.

O funcional M06 desenvolvido por Truhlar e Zhao é um aprimoramento do método M05²⁹. É um funcional meta-GGA com 27% de troca HF, construído com ajustes empíricos dos seus parâmetros, baseado na aproximação do Gás Uniforme de Elétrons³⁰.

2.2. PROCESSOS FOTOFÍSICOS

Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e do visível ocorrem transições entre níveis de energia eletrônicos. Com isso, os átomos ou moléculas passam de um estado de energia fundamental para um estado excitado. Este processo de excitação é quantizado, sendo a radiação eletromagnética absorvida igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental³¹. Os processos envolvendo o estado eletrônico excitado podem ser fotoquímicos ou fotofísicos. Na fotoquímica ocorrem reações no estado excitado como, por exemplo, a fotodissociação, fotoisomerização e fotodimerização. Já na fotofísica, o processo ocorre e no estado fundamental o reagente inicial é recuperado.

Depois de um átomo ou molécula absorver a luz e passar para um estado de maior energia, diversos processos são responsáveis por dissipar essa energia absorvida e podem ser não radiativos ou radiativos. Dentre os processos não radiativos estão a conversão interna e o cruzamento intersistemas. No caso dos processos radiativos ocorre emissão de luz e se chama fluorescência se as transições ocorrerem entre estados de mesma multiplicidade, singlete-singlete, ou fosforescência se ocorrerem transições do estado triplete para singlete. O diagrama de Jablonski (Figura 1) ilustra os estados energéticos e suas transições.

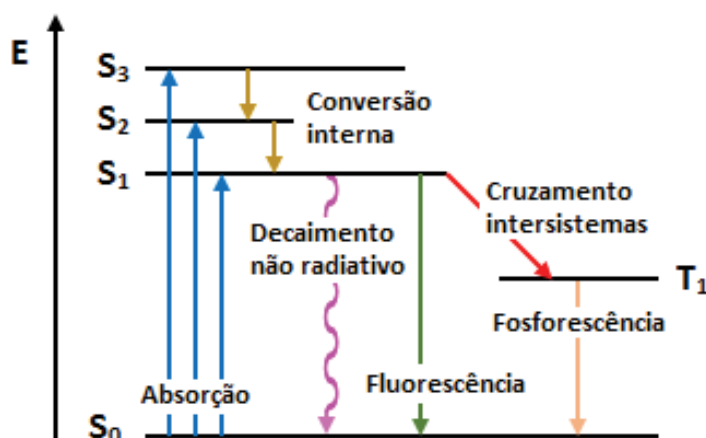


Figura 1: Diagrama de Jablonski.

Para a compreensão dos diversos fenômenos que ocorrem envolvendo o estado eletrônico excitado, a química computacional se apresenta como uma ferramenta essencial. Diversos métodos estão disponíveis para o estudo dos variados fenômenos fotoquímicos e fotofísicos, entre eles os mais importantes são os métodos de Interação de Configuração (CI), métodos de Coupled-Cluster (CC), métodos multiconfiguracionais e multireferência, e teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT), sendo o último o mais utilizado². O método TDDFT se destaca por sua simplicidade e versatilidade, principalmente em grandes estruturas no qual outros métodos não têm uma boa relação de precisão e custo computacional³.

2.3. FOTOFÍSICA DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

A absorção ocorre em qualquer molécula que apresente elétrons em orbitais de valência que possam ser excitados a orbitais de maiores energias desocupados. Conforme a estrutura, os compostos orgânicos podem ter diferentes tipos de transições, conforme a Figura 2

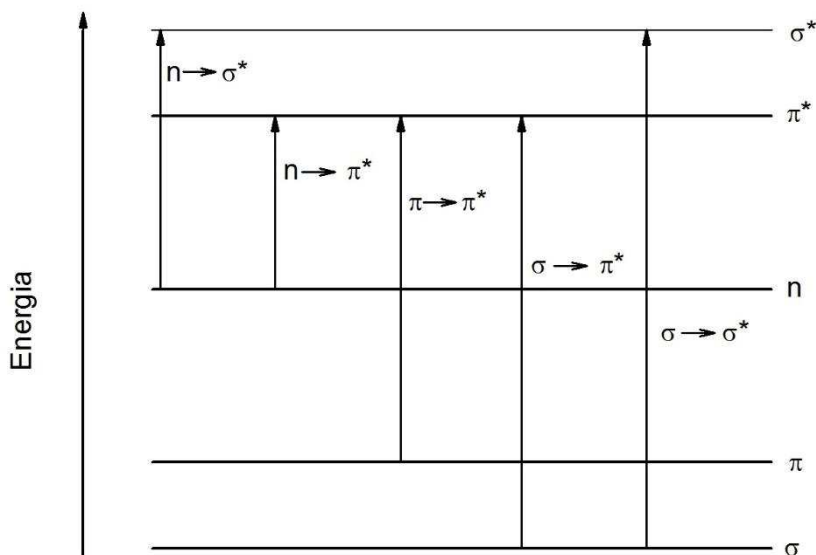


Figura 2: Transições eletrônicas em compostos orgânicos.

As transições $\sigma\text{-}\sigma^*$, $\pi\text{-}\pi^*$ e $\sigma\text{-}\pi^*$ são permitidas por simetria e por esse motivo apresentam altas intensidades de absorção. Já as transições $n\text{-}\sigma^*$ e $n\text{-}\pi^*$ são proibidas por

simetria e apresentam nenhuma ou baixa absorção. As transições que envolvem orbitais π são de compostos que possuem insaturações, sendo as $n-\pi^*$ presentes em compostos carbonílicos como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e tioésteres e as transições $\pi-\pi^*$ observadas principalmente em alcenos, alcinos e anéis aromáticos. A conjugação destes sistemas diminui a energia necessária para que ocorra a transição eletrônica, assim deslocando o máximo de absorção para maiores comprimentos de onda. No caso de um sistema com número considerável de insaturações conjugadas, a absorção irá deslocar-se para a região do espectro visível, portanto o composto apresentará cor.

Ao contrário da absorção, a fluorescência é observada em poucos compostos, pois ela ocorre preferencialmente em moléculas rígidas e moléculas com elétrons π conjugados, que permitem menor perda por processos não radiativos⁵. Como a conjugação π tem influência na fluorescência, os substituintes de uma molécula irão ter influência no processo fotofísico. Substituintes doadores de elétrons favorecem o processo de fluorescência enquanto que os substituintes retiradores de elétrons dificultam.

A energia de emissão de fluorescência é tipicamente menor que a energia de absorção e é o princípio fundamental da Lei de Stokes. A partir desta evidência, que o comprimento de onda do máximo de emissão deve ser menor em energia que o de absorção, pode-se calcular o deslocamento de Stokes de um composto fotoativo³².

2.3.1. Grupo funcional tioureia

A tioureia é um análogo da ureia pela substituição do átomo de oxigênio pelo átomo de enxofre. A tioureia simples, isto é, não substituída ($(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$) possui simetria C_{2v} e se comporta como um ligante planar. Já os seus derivados possuem variadas simetrias pelas diferentes geometrias decorrentes dos efeitos estéricos dos substituintes, assim possuindo variadas possibilidades de sítios de coordenação³³. Compostos contendo o grupo funcional tioureia tem grande importância na pesquisa e tecnologia, com aplicações em células solares³⁴, na catálise³⁵, atividades biológicas^{36,37}, antibactericidas⁶ e como sensor de íons^{38,39}.

Uma característica da tioureia e seus derivados é atuarem como sensores de ânions por meio de ligações de hidrogênio. Por essa característica e pela possibilidade de ser sintetizada com facilidade⁸, compostos contendo grupo tioureia para aplicações como sensores de íons^{7,39} vêm ganhando grande importância em aplicações químicas, biológicas e ambientais. A força

das ligações de hidrogênio e a estabilidade dos complexos vai depender da acidez do receptor (doador de H) e da basicidade do ânion (aceptor de H). Portanto, ligações de hidrogênio fortes ocorrem com átomos mais eletronegativos, como flúor e oxigênio. Já a acidez do hidrogênio do grupo tioureia é influenciada diretamente pelos substituintes. Sensores com grupos tioureia substituídos em ambos os lados por grupos aromáticos apresentam maior acidez que os substituídos por grupos alquil⁷. Se os substituintes da molécula possuírem hidrogênios ácidos, a desprotonação não necessariamente será somente no grupo tioureia. Para a detecção da coordenação do receptor com o ânion, procura-se desenvolver estruturas com grupos cromóforos que possam causar alterações no espectro eletrônico de tal modo que estas alterações possam ser detectadas por técnicas como UV-Vis e fluorescência⁷.

2.3.2. Heterociclos benzazólicos

Um anel azólico é caracterizado por ser um anel de cinco membros com heteroátomos nas posições 1 e 3, sendo o da posição 3 sempre um nitrogênio. Quando condensado com um anel benzênico formam os compostos da classe dos heterociclosbenzazólicos. Diferentes heteroátomos na posição 1 produzem os derivados: benzotiazol (X=S), benzoxazol (X=O) e benzimidazol (X=NH). A introdução de um grupamento fenila na posição 2, com a hidroxila em posição orto, leva a formação dos heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil) benzazólicos, como pode ser visto na Figura 3.

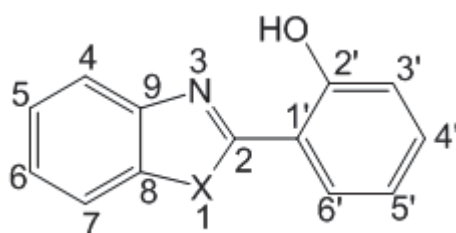


Figura 3: Derivados do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos, onde X=O, S ou NH.

Os 2-(2'-hidroxifenil) benzazóis destacam-se pelas suas características fotofísicas, como intensa emissão de fluorescência com um grande deslocamento de Stokes, devido ao

mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (*Excited State Intramolecular Proton Transfer - ESIPT*)⁴⁰.

2.3.3. Transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT)

No mecanismo ESIPT, conforme apresentado na Figura 4, para os compostos benzazólicos, a forma predominante no estado fundamental é o confômero enol-*cis* (E1), que apresenta forte ligação hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio do grupo fenol e o nitrogênio do grupo imina. No estado excitado, o enol-*cis* (E1*) é convertido no tautômero ceto (C*) através da transferência intramolecular do hidrogênio para o nitrogênio. Esta conversão ocorre porque no estado excitado o grupo doador se torna mais ácido e o grupo aceptor mais básico, sendo assim a forma ceto mais estável. A forma ceto excitada relaxa ao estado fundamental C, com emissão de fluorescência, e a forma enol é regenerada, sem mudanças fotoquímicas^{41,42}.

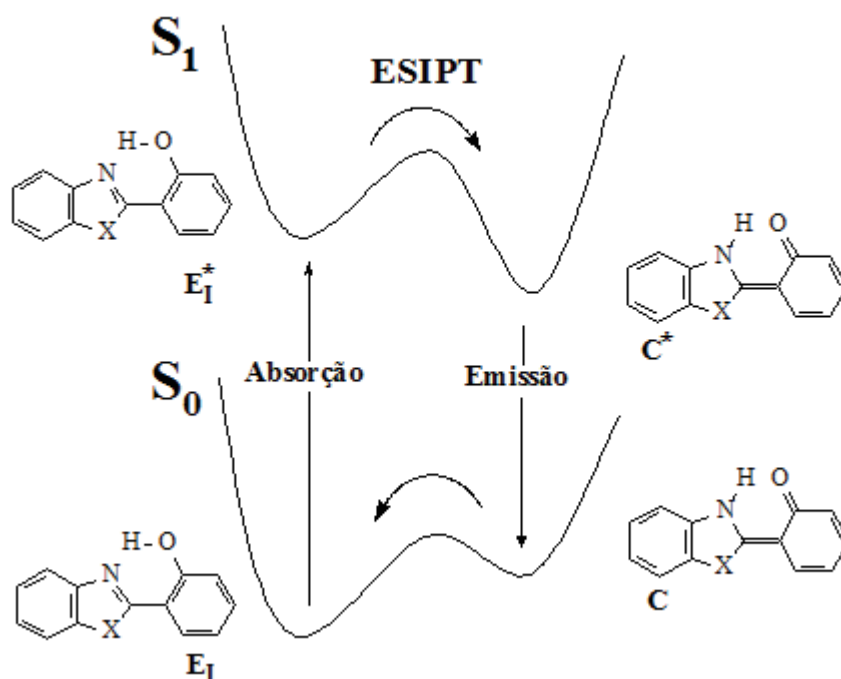


Figura 4: Mecanismo ESIPT.

2.4. EFEITO DO SOLVENTE NO ESPECTRO ELETRÔNICO

Solventes têm influência nos espectros eletrônicos das espécies medidos por diferentes técnicas, como UV-Visível e espectroscopia de fluorescência. O deslocamento das bandas em um espectro de absorção ou emissão é chamado de solvatocromismo, sendo o deslocamento para comprimento de ondas menores chamado de deslocamento hipsocrômico e para comprimentos de ondas maiores chamado de deslocamento batocrômico.

2.4.1. Modelo do *Continuum* Polarizável (PCM - Polarizable Continuum Model)

O solvente tem participação de grande importância nos processos físicos e químicos e por isso são desenvolvidos diversos métodos para descrever o efeito do solvente em simulações computacionais. O mais intuitivo e correto seria considerar cada molécula de solvente no entorno do soluto, que são os chamados modelos de solvatação explícita, no qual cada molécula de solvente é modelada individualmente. Mas a complexidade do cálculo utilizando esses modelos torna o método inviável na grande maioria dos casos. Para serem possíveis os cálculos computacionais com a inclusão do efeito do solvente foram desenvolvidos os modelos implícitos, também chamados de modelos contínuos, nos quais o soluto ocupa uma cavidade envolta por um meio contínuo e interage eletrostaticamente com o solvente. Esses modelos contínuos são baseados na equação de Poisson não homogênea para expressar o potencial como uma função da densidade de carga e da constante dielétrica⁴³.

Dentre os modelos implícitos desenvolvidos, um dos mais utilizados é o método do contínuo (ou *continuum*) polarizável (PCM), desenvolvido por Tomasi e colaboradores⁴⁴ na década de 80. O método foi aperfeiçoado em 1997⁴⁵, passando a ser denominado formalismo de equação integral do PCM (IEF-PCM), mas chamado apenas de PCM também. Nos *softwares* atuais, a palavra-chave PCM se refere ao método IEF-PCM. Em cálculos computacionais de parâmetros espectroscópicos, o PCM se mostra bastante satisfatório².

3. PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Para a otimização geométrica das estruturas estudadas, foi realizada uma análise conformacional prévia utilizando o método semiempírico PM6 (*Parameterization Method 6*), pois possui um baixo custo computacional em relação aos métodos DFT. Para isso foi utilizada a interface computacional Webmo15.0.002⁴⁶ e os programas implementados Gaussian 09⁴⁷ e Mopac⁴⁸. As estruturas com menor energia foram submetidas aos cálculos DFT e TDDFT no programa Gaussian 09⁴⁷. Para as moléculas no estado fundamental foi utilizado o método DFT, já para os cálculos de absorção, otimização geométrica no estado excitado e cálculos de emissão foi utilizado o método TDDFT.

Os funcionais PBE1PBE e M06 foram utilizados nesse trabalho. A função de base cc-pVDZ foi utilizada para os cálculos de otimização geométrica no estado fundamental e excitado e a função de base jun-cc-pVTZ foi utilizada para os cálculos de absorção e emissão.

Para inclusão do efeito do solvente, foi utilizado o método IEF-PCM, chamado apenas de PCM nesse trabalho. Os solventes estudados foram dimetilsulfóxido, diclorometano e 1,4-dioxano e os valores de suas constantes dielétricas se encontram na Tabela 1.

Tabela 1: Valores das constantes dielétricas dos solventes utilizados nos cálculos⁴⁹.

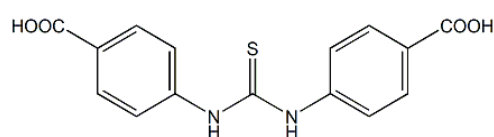
| Solvente | Abreviação | Constante dielétrica |
|------------------|------------|----------------------|
| Dimetilsulfóxido | DMSO | 46,826 |
| Diclorometano | DCM | 8,930 |
| 1,4 Dioxano | DIOX | 2,210 |

As estruturas obtidas e os orbitais de fronteira foram visualizados através do programa Chemcraft 1.7⁵⁰. Para a obtenção da superfície de potencial eletrostático (ESP) foi utilizado o programa GaussView 5.0.8⁵¹.

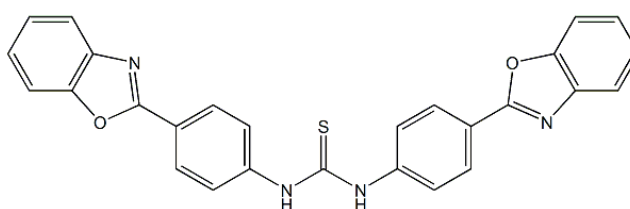
O método NBO foi utilizado para obtenção da interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock. Para isso foi utilizado o programa NBO 3.1⁵², implementado no Gaussian 09.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

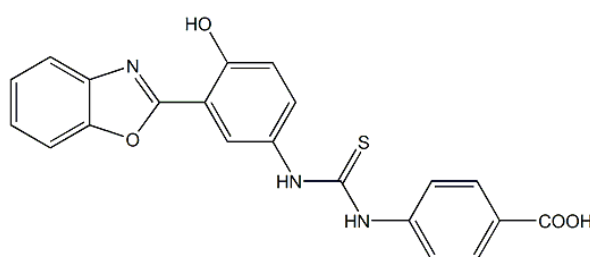
Na Figura 5 são apresentadas as três estruturas estudadas nesse trabalho. Na estrutura 1 o grupo tioureia é substituído por dois ácidos benzóicos, na estrutura 2 é substituído por dois grupos fenil-benzoxazólicos e na estrutura 3 é substituído por um ácido benzóico e um grupo 2-(2'-hidroxifenil) benzoxazólico.



Estrutura 1 (E1)



Estrutura 2 (E2)



Estrutura 3 (E3)

Figura 5: Estruturas E1, E2 e E3.

4.1. OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA DAS ESTRUTURAS

As Figuras 6 e 7 mostram as conformações de mais baixa energia obtidas para as estruturas 1 e 2 nos estados fundamental (S_0) e excitado (S_1). Diferentemente da molécula de tioureia simples ($(H_2N)_2CS$) que possui simetria C_{2v} , seus derivados estudados não possuem essa simetria devido ao impedimento estérico dos seus volumosos substituintes.

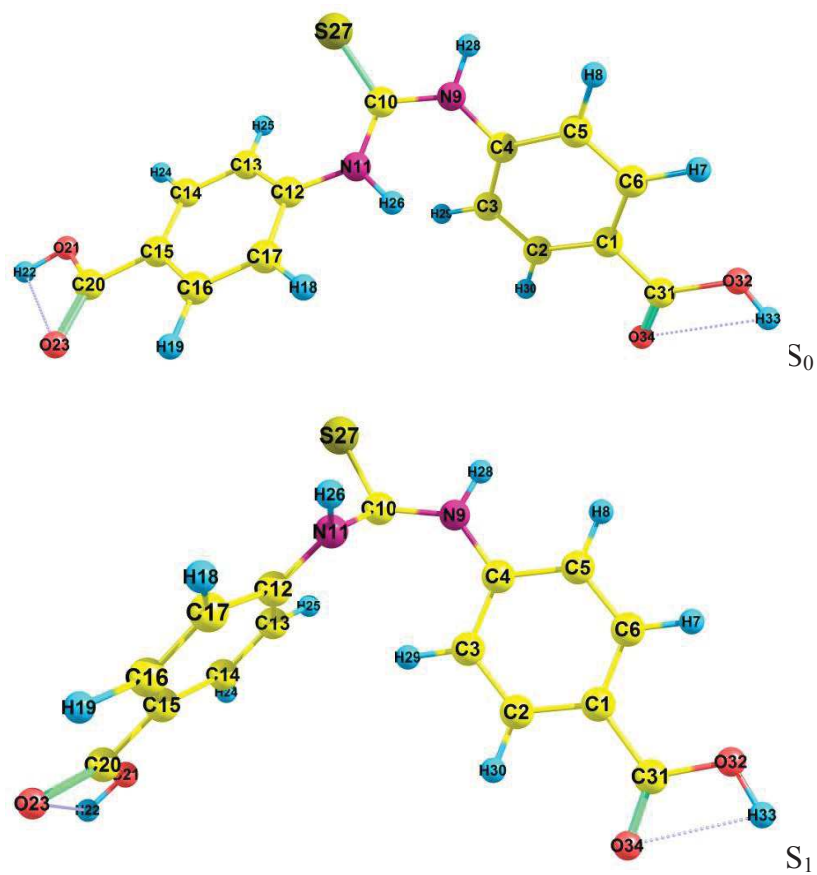


Figura 6: Estrutura 1 no estado fundamental (S_0) e estado excitado (S_1) utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO.

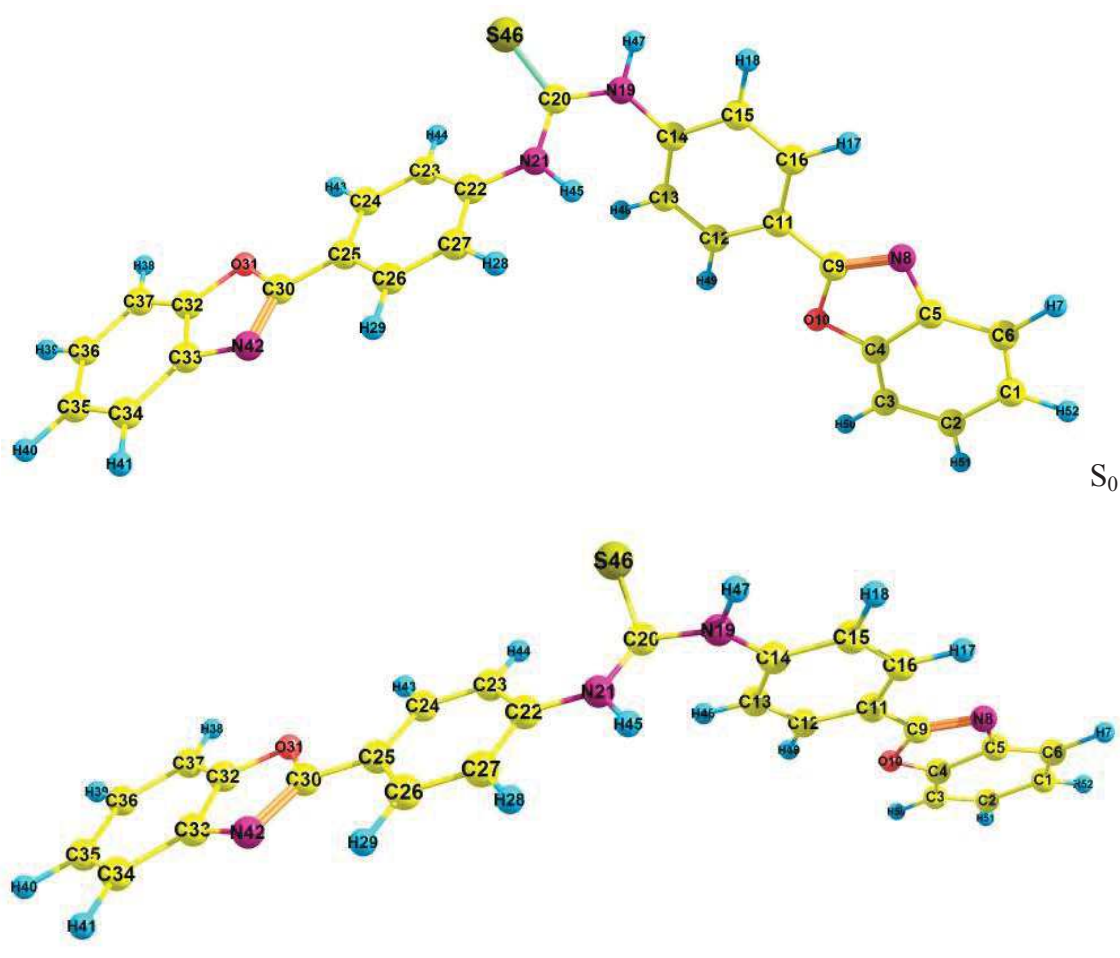


Figura 7: Estrutura 2 no estado fundamental (S_0) e estado excitado (S_1) utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO.

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os principais ângulos diedros para as estruturas 1 e 2 e, como pode-se observar, as geometrias obtidas para ambas as moléculas são semelhantes. Analisando as estruturas no estado fundamental, pode-se observar que os hidrogênios do grupo tiourea (H26 e H28 para E1 e H45 e H47 para E2) estão em uma conformação anti. Trabalhos anteriores mostram moléculas com grupo funcional tiourea tendo a conformação anti como sendo a mais estável.^{10,37} Os ângulos diedros do enxofre e carbono com os nitrogênios e hidrogênios do grupo tiourea são de 11 a 12 graus para S27-C10-N9-H28 e S46-C20-N19-H47 e de -160 a -165 graus para S27-C10-N11-H26 e S46-C20-N21-H45, o que mostra que o grupo tiourea está um pouco fora do plano. Os substituintes apresentam um ângulo fora do plano em relação ao grupo tiourea, o que pode ser observado pelos ângulos

diedros de -140 a -160 graus para C10-N9-C4-C5 e C10-N11-C12-C17 na estrutura 1 e C20-N19-C14-C15 e C20-N21-C22-C27 na estrutura 2.

Entre os estados fundamental e excitado temos uma mudança na geometria, principalmente no grupo tioureia que, como se pode observar pelos valores obtidos para os ângulos diedros, está bem fora do plano. Pode-se observar também que, para o estado excitado, os substituintes estão num mesmo plano que o N-H do grupo tioureia, com ângulos diedros de 168 a 176 graus.

Tabela 2: Ângulo diedro (graus) para a estrutura 1.

| | Ângulos diedros | DMSO | | DCM | | DIOX | |
|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | S ₀ | S ₁ | S ₀ | S ₁ | S ₀ | S ₁ |
| PBE1PBE | S27-C10-N9-H28 | 11,5 | 69,9 | 11,4 | 69,0 | 11,5 | 69,9 |
| | S27-C10-N11-H26 | -161,5 | -148,9 | -162,8 | -149,7 | -161,5 | -148,9 |
| | C10-N9-C4-C5 | -146,4 | 171,3 | -145,9 | 170,9 | -147,1 | 170,0 |
| | C10-N11-C12-C17 | -152,0 | -174,2 | -159,2 | -174,9 | -163,4 | -176,0 |
| M06 | S27-C10-N9-H28 | 11,8 | 70,1 | 11,6 | - | 11,2 | 64,9 |
| | S27-C10-N11-H26 | -160,0 | -142,3 | -160,2 | - | -160,6 | -143,7 |
| | C10-N9-C4-C5 | -145,8 | 172,5 | -146,4 | - | -148,0 | 168,1 |
| | C10-N11-C12-C17 | -148,1 | -170,2 | -148,8 | - | -150,2 | -171,1 |

As posições da tabela onde não há representação de valores são cálculos sem convergência.

Tabela 3: Ângulo diedro (graus) para a estrutura 2.

| | Ângulos diedros | DMSO | | DCM | | DIOX | |
|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | S ₀ | S ₁ | S ₀ | S ₁ | S ₀ | S ₁ |
| PBE1PBE | S46-C20-N19-H47 | 11,4 | 69,0 | 11,3 | 68,1 | 11,2 | 66,0 |
| | S46-C20-N21-H45 | -162,4 | -148,8 | -163,4 | -149,2 | -166,3 | -150,1 |
| | C20-N19-C14-C15 | -143,1 | 171,5 | -142,8 | 171,0 | -143,1 | 169,8 |
| | C20-N21-C22-C27 | -150,4 | 173,5 | -155,1 | -174,2 | -166,2 | -176,1 |
| M06 | S46-C20-N19-H47 | 11,4 | 67,7 | -* | -* | 10,9 | 64,2 |
| | S46-C20-N21-H45 | -161,2 | -144,3 | - | - | -161,4 | -145,1 |
| | C20-N19-C14-C15 | -142,9 | 170,5 | - | - | -145,4 | 168,9 |
| | C20-N21-C22-C27 | -146,1 | -172,0 | - | - | -149,9 | -173,7 |

As posições da tabela onde não há representação de valores são cálculos sem convergência.

As Tabelas 4 e 5 apresentam os principais comprimentos de ligação e ângulos das estruturas 1 e 2, nos estados fundamental e excitado. Para ambas as moléculas, temos cinco comprimentos de ligações que mais se diferenciaram entre os estados fundamental e excitado. Para o estado fundamental, a ligação C-S calculada ficou entre 1,672 e 1,682 Å para a estrutura 1 e 1,674 e 1,683 Å para a estrutura 2, o que é típico de uma ligação dupla para moléculas com grupos tioamida⁵³. Para o estado excitado, essa ligação para E1 varia de 1,725 a 1,728 Å utilizando o funcional PBE1PBE e de 1,742 a 1,744 Å para o funcional M06 e para E2 varia de 1,721 a 1,725 Å para o funcional PBE1PBE e 1,742 a 1,744 Å para o funcional M06, sendo esses comprimentos de ligação mais típicos de uma ligação simples. As outras distâncias de ligações que apresentam diferenças entre os estados fundamental e excitado são as entre carbono e nitrogênio. Para o estado fundamental, os nitrogênios ligados ao carbono do grupo C-S (C10-N9 e C10-N11, para E1 e C20-N19 e C20-N21 para E2) apresentam comprimentos de ligações menores que os ligados aos carbonos dos grupos benzênicos (C4-N9 e C12-N11 para E1 e C14-N19 e C22-N21 para E2). Já para o estado excitado essa situação se inverte. Para todos os casos citados, todos os comprimentos de ligações C-N são típicos de ligações simples⁵³. Para os dois funcionais testados houve algumas diferenças nos comprimentos de ligação obtidos no estado excitado. Para o estado fundamental os resultados foram semelhantes.

Para os resultados de ângulos de ligação obtidos, pode-se observar que entre os diferentes solventes e funcionais testados não houve diferença nos resultados. Comparando os estados fundamentais e excitados pode-se observar diferenças de ângulos de 2 a 9 graus.

Tabela 4: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (graus) para a estrutura 1.

| | | DMSO | | DCM | | DIOX | |
|--------------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | S₀ | S₁ | S₀ | S₁ | S₀ | S₁ |
| Comprimento | | | | | | | |
| | C10 - S27 | 1,682 | 1,728 | 1,679 | 1,727 | 1,673 | 1,725 |
| | C10 - N9 | 1,365 | 1,407 | 1,367 | 1,408 | 1,372 | 1,411 |
| | C10 - N11 | 1,358 | 1,377 | 1,359 | 1,377 | 1,360 | 1,378 |
| | C4 - N9 | 1,404 | 1,376 | 1,403 | 1,377 | 1,401 | 1,377 |
| | C12 - N11 | 1,402 | 1,371 | 1,400 | 1,372 | 1,400 | 1,374 |
| Ângulo | | | | | | | |
| PBE1PBE | C4 - C5 - N9 | 117,7 | 119,1 | 117,8 | 119,1 | 117,9 | 119,1 |
| | C4 - N9 - C10 | 130,8 | 124,8 | 130,9 | 124,8 | 131,1 | 125,0 |
| | C10 - N9 - H28 | 112,4 | 118,3 | 112,3 | 118,1 | 111,9 | 117,8 |
| | N9 - C10 - S27 | 118,7 | 107,7 | 118,5 | 107,7 | 118,5 | 107,7 |
| | N11 - C10 - S27 | 126,0 | 128,6 | 126,5 | 128,6 | 127,0 | 128,6 |
| | C12 - N11 - H26 | 114,0 | 116,2 | 113,5 | 116,1 | 113,3 | 115,9 |
| | N11 - C12 - C17 | 116,9 | 118,3 | 116,4 | 118,3 | 116,1 | 118,2 |
| Comprimento | | | | | | | |
| | C10 - S27 | 1,681 | 1,744 | 1,679 | 1,713 | 1,672 | 1,742 |
| | C10 - N9 | 1,368 | 1,406 | 1,370 | 1,397 | 1,374 | 1,409 |
| | C10 - N11 | 1,362 | 1,379 | 1,363 | 1,443 | 1,365 | 1,380 |
| | C4 - N9 | 1,408 | 1,384 | 1,407 | 1,374 | 1,405 | 1,386 |
| | C12 - N11 | 1,405 | 1,376 | 1,405 | 1,334 | 1,405 | 1,378 |
| Ângulo | | | | | | | |
| M06 | C4 - C5 - N9 | 117,9 | 119,1 | 117,9 | 119,1 | 117,9 | 119,0 |
| | C4 - N9 - C10 | 130,5 | 124,3 | 130,6 | 126,2 | 130,9 | 124,3 |
| | C10 - N9 - H28 | 112,7 | 118,5 | 112,6 | 115,1 | 112,1 | 117,8 |
| | N9 - C10 - S27 | 119,2 | 107,6 | 119,3 | 120,4 | 119,3 | 107,8 |
| | N11 - C10 - S27 | 125,8 | 126,8 | 126,0 | 120,8 | 126,4 | 126,7 |
| | C12 - N11 - H26 | 114,0 | 116,8 | 114,0 | 117,3 | 113,9 | 116,8 |
| | N11 - C12 - N17 | 117,0 | 118,7 | 117,0 | 120,0 | 116,9 | 118,7 |

Tabela 5: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (graus) para a estrutura 2.

| | | DMSO | | DCM | | DIOX | |
|-----------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | S ₀ | S ₁ | S ₀ | S ₁ | S ₀ | S ₁ |
| PBE1PBE | Comprimento | | | | | | |
| | C20 - S46 | 1,683 | 1,725 | 1,681 | 1,724 | 1,674 | 1,721 |
| | C20 - N19 | 1,364 | 1,411 | 1,366 | 1,412 | 1,372 | 1,416 |
| | C20 - N21 | 1,357 | 1,379 | 1,358 | 1,379 | 1,359 | 1,381 |
| | C14 - N19 | 1,406 | 1,370 | 1,405 | 1,370 | 1,403 | 1,368 |
| | C22 - N21 | 1,402 | 1,371 | 1,401 | 1,372 | 1,400 | 1,373 |
| | Ângulo | | | | | | |
| | C13 - C14 - H48 | 120,6 | 119,2 | 120,5 | 119,1 | 120,4 | 119,0 |
| | C13 - C14 - N19 | 122,4 | 121,0 | 122,5 | 121,0 | 122,6 | 121,1 |
| | C14 - C15 - N19 | 118,1 | 119,3 | 118,1 | 119,3 | 118,2 | 119,3 |
| | C14 - N19 - C20 | 130,4 | 124,8 | 130,4 | 124,9 | 130,7 | 125,1 |
| | C20 - N19 - H47 | 112,6 | 118,1 | 112,4 | 118,0 | 112,0 | 117,6 |
| | N19 - C20 - S46 | 118,8 | 109,0 | 118,7 | 109,0 | 118,4 | 108,8 |
| | N21 - C20 - S46 | 125,9 | 128,7 | 126,3 | 128,7 | 127,2 | 128,8 |
| C22 - N21 - H45 | 114,0 | 116,0 | 113,7 | 115,9 | 113,1 | 115,7 | |
| N21 - C22 - C27 | 117,0 | 118,4 | 116,7 | 118,3 | 116,0 | 118,3 | |
| M06 | Comprimento | | | | | | |
| | C20 - S46 | 1,683 | 1,739 | - | - | 1,674 | 1,737 |
| | C20 - 19 | 1,367 | 1,409 | - | - | 1,373 | 1,413 |
| | C20 - N21 | 1,361 | 1,381 | - | - | 1,364 | 1,383 |
| | C14 - N19 | 1,409 | 1,380 | - | - | 1,406 | 1,381 |
| | C22 - N21 | 1,406 | 1,375 | - | - | 1,406 | 1,377 |
| | Ângulo | | | | | | |
| | C13 - C14 - H48 | 120,5 | 119,4 | - | - | 120,3 | 119,3 |
| | C13 - C14 - N19 | 122,4 | 121,1 | - | - | 122,5 | 121,2 |
| | C14 - C15 - N19 | 118,0 | 119,2 | - | - | 118,1 | 119,2 |
| | C14 - N19 - C20 | 130,5 | 124,4 | - | - | 130,8 | 124,5 |
| | C20 - N19 - H47 | 112,6 | 118,3 | - | - | 112,1 | 117,8 |
| | N19 - C20 - S46 | 119,1 | 108,0 | - | - | 119,2 | 108,0 |
| | N21 - C20 - S46 | 125,7 | 127,4 | - | - | 126,3 | 127,3 |
| C22 - N21 - H45 | 114,2 | 116,5 | - | - | 114,0 | 116,4 | |
| N21 - C22 - C27 | 117,3 | 118,5 | - | - | 117,0 | 118,5 | |

As posições da tabela onde não há representação de valores são cálculos sem convergência.

Na estrutura 3, um dos substituintes do grupo tioureia é o heterociclo 2-(2'-hidroxifenil) benzazólico, que possui a propriedade de apresentar o mecanismo de transferência protônica no estado excitado (ESIPT). Por esse motivo, no estado excitado é possível ter as formas enol e ceto da molécula. A Figura 8 mostra a conformação de mais baixa energia obtida para o estado fundamental (S_0) e nos estados excitados nas formas enol ($S_{1\text{enol}}$) e ceto ($S_{1\text{ceto}}$), utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO.

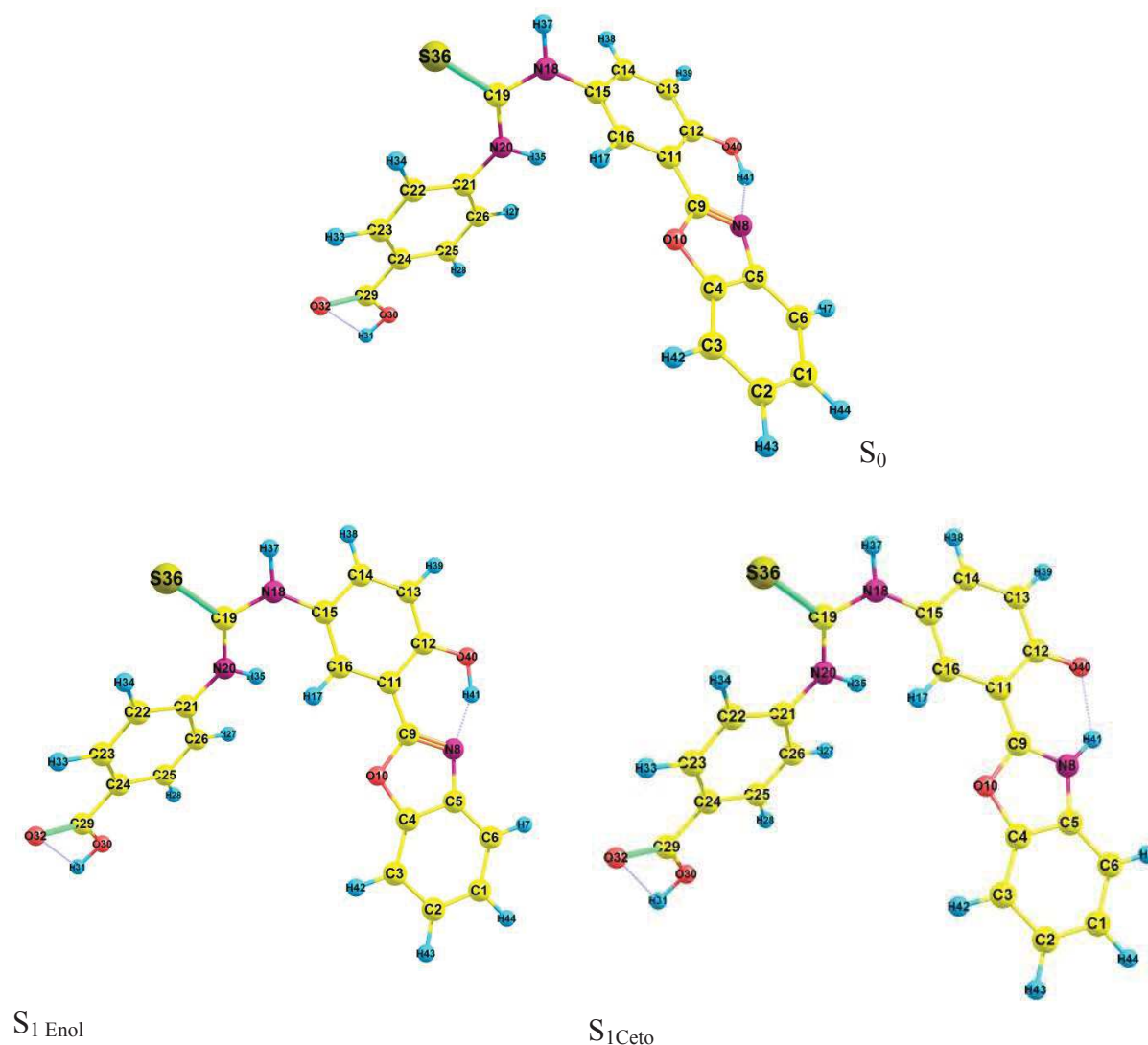


Figura 8: Estrutura 3 no estado fundamental (S_0) e estados excitados nas formas enol ($S_{1\text{enol}}$) e ceto ($S_{1\text{ceto}}$) utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO.

Na Tabela 6 são apresentados os principais comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros para estrutura 3, utilizando o solvente DMSO e os funcionais PBE1PBE e M06. Com a análise dos ângulos diedros, pode-se observar que os hidrogênios do

grupo tioureia (H35 e H37) estão em uma posição anti, como no caso das estruturas 1 e 2, e estão quase no plano, com ângulos diedros no estado fundamental de 163 a 169 graus para S36-C19-N20-H35 e 7 a 8 graus para S36-C19-N18-H37. No estado excitado percebemos uma variação de 10 graus no ângulo diedro S36-C19-N18-H37. O ângulo diedro entre o grupo tioureia e o substituinte ácido benzoico (C19-N20-C21-C26) ficou entre 146 e 165 graus e não teve grandes variações no estado excitado. Já o ângulo entre o grupo tioureia e o seu substituinte heterociclo (C19-N18-C15-C14) ficou entre 120 e 122 graus para o estado fundamental e foi a maior mudança percebida em relação ao estado excitado, em torno de 30 graus. Pode-se observar também que, para todas as estruturas da Figura 8, todo substituinte heterociclo permanece em um mesmo plano, devido ao fato da existência da ligação de hidrogênio intramolecular.

Analisando os comprimentos de ligação, podemos observar que o C19-S36 não tem grandes variações entre os estados fundamental e excitado, sendo a maior diferença encontrada entre o estado fundamental e excitado na forma enol. Também não há grandes variações entre as ligações C19-N18 e C19-N20 do grupo tioureia e N18-C15 e N20-C21 entre o grupo tioureia e seus substituintes. As diferenças mais relevantes estão no substituinte 2-(2'-hidroxifenil) benzazólico. Entre as estruturas do estado fundamental e excitado observa-se diferenças de comprimentos de ligação nos carbonos do fenol C11-C12 e C15-C16, na ligação entre o fenol e o heterociclo C9-C11, nas ligações N8-C9 e O10-C9 do heterociclo. Já na ligação C12-O40 observa-se uma diminuição na ligação entre o estado fundamental e excitado enol, mas para a forma excitada ceto diminui mais, indicando a formação da ligação ceto. Já na ligação O40-H41 aumenta entre os estados fundamental e excitado e para a forma ceto tem-se o comprimento da interação intramolecular. Para a interação H41-N8 percebemos uma grande diminuição de 1,71Å do estado fundamental para 1,58 Å no estado excitado enol, mostrando a aproximação do hidrogênio e nitrogênio.

Para os valores obtidos para os ângulos não são observadas diferenças significativas entre o estado fundamental e excitado nas formas enol e ceto. A maior diferença encontrada foi para o ângulo O40-H41-N8 que é menor para a forma ceto e ocorre devido à transferência do hidrogênio.

Tabela 6: Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (graus) e ângulos diedros (graus) para a estrutura 3 utilizando solvente DMSO.

| | PBE1PBE | | | M06 | | |
|------------------------|----------------|--------------------|--------------------|----------------|----------------------|--------------------|
| | S ₀ | S _{1Enol} | S _{1Ceto} | S ₀ | S _{1Enol} * | S _{1Ceto} |
| Comprimento | | | | | | |
| C19-S36 | 1,687 | 1,678 | 1,682 | 1,687 | - | 1,682 |
| C19-N20 | 1,359 | 1,353 | 1,359 | 1,363 | - | 1,363 |
| C19-N18 | 1,358 | 1,380 | 1,374 | 1,360 | - | 1,376 |
| N20-C21 | 1,399 | 1,399 | 1,396 | 1,404 | - | 1,402 |
| N18-C15 | 1,418 | 1,378 | 1,382 | 1,422 | - | 1,386 |
| C11-C12 | 1,417 | 1,457 | 1,475 | 1,416 | - | 1,475 |
| C15-C16 | 1,390 | 1,417 | 1,427 | 1,389 | - | 1,427 |
| C9-C11 | 1,445 | 1,408 | 1,415 | 1,446 | - | 1,414 |
| N8-C9 | 1,307 | 1,344 | 1,353 | 1,305 | - | 1,357 |
| O10-C9 | 1,354 | 1,376 | 1,358 | 1,356 | - | 1,360 |
| C12-O40 | 1,332 | 1,314 | 1,261 | 1,334 | - | 1,258 |
| O40-H41 | 0,997 | 1,029 | 1,873 | 0,990 | - | 1,914 |
| H41-N8 | 1,710 | 1,583 | 1,029 | 1,779 | - | 1,028 |
| Ângulo | | | | | | |
| S36-C19-N18 | 119 | 117 | 118 | 119,7 | - | 118,7 |
| S36-C19-N20 | 126 | 128 | 127 | 125,6 | - | 126,6 |
| C19-N18-C15 | 128 | 132 | 132 | 127,9 | - | 131,8 |
| N18-C15-C14 | 120 | 116 | 117 | 119,5 | - | 117,3 |
| N8-C9-O10 | 115 | 113 | 109 | 115,1 | - | 109,2 |
| C11-C12-O40 | 123 | 120 | 121 | 123,2 | - | 121,1 |
| O40-H41-N8 | 148 | 152 | 127 | 146,4 | - | 125,8 |
| Ângulos diedros | | | | | | |
| S36-C19-N20-H35 | 166,0 | 166,0 | 162,0 | 163,5 | - | 157,5 |
| S36-C19-N18-H37 | -8,0 | -17,0 | -15,4 | -7,5 | - | -16,0 |
| C19-N20-C21-C26 | 155,0 | 162,0 | 161,5 | 146,9 | - | 147,8 |
| C19-N18-C15-C14 | 121,0 | 165,0 | 161,2 | 121,8 | - | 163,0 |

* Cálculos sem convergência.

Na Tabela 7 são apresentados os principais comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros para estrutura 3 no estado fundamental utilizando diferentes funcionais e solventes. Pode-se observar que não houve diferenças significativas entre as geometrias com a mudança de solvente.

Tabela 7: Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (graus) e ângulos diedros (graus) para a estrutura 3 no estado fundamental.

| | PBE1PBE | | | M06 | | |
|--------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | DMSO | DCM | DIOX | DMSO | DCM | DIOX |
| Comprimento | | | | | | |
| C19-S36 | 1,687 | 1,684 | 1,677 | 1,687 | 1,684 | 1,677 |
| C19-N20 | 1,359 | 1,360 | 1,362 | 1,363 | 1,364 | 1,366 |
| C19-N18 | 1,358 | 1,360 | 1,365 | 1,360 | 1,362 | 1,368 |
| N20-C21 | 1,399 | 1,399 | 1,398 | 1,404 | 1,404 | 1,402 |
| N18-C15 | 1,418 | 1,418 | 1,417 | 1,422 | 1,421 | 1,420 |
| C11-C12 | 1,417 | 1,417 | 1,418 | 1,416 | 1,416 | 1,416 |
| C15-C16 | 1,390 | 1,391 | 1,391 | 1,389 | 1,389 | 1,389 |
| C9-C11 | 1,445 | 1,445 | 1,445 | 1,446 | 1,446 | 1,446 |
| N8-C9 | 1,307 | 1,307 | 1,306 | 1,305 | 1,305 | 1,305 |
| O10-C9 | 1,354 | 1,355 | 1,355 | 1,356 | 1,356 | 1,357 |
| C12-O40 | 1,332 | 1,332 | 1,330 | 1,334 | 1,333 | 1,332 |
| O40-H41 | 0,997 | 0,997 | 0,996 | 0,990 | 0,990 | 0,990 |
| H41-N8 | 1,710 | 1,711 | 1,716 | 1,779 | 1,780 | 1,780 |
| Ângulo | | | | | | |
| S36-C19-N18 | 119,1 | 119,0 | 118,9 | 119,7 | 119,7 | 119,3 |
| S36-C19-N20 | 126,2 | 126,5 | 127,1 | 125,6 | 125,8 | 126,8 |
| C19-N18-C15 | 128,0 | 128,1 | 128,3 | 127,9 | 128,0 | 128,3 |
| N18-C15-C14 | 119,5 | 119,5 | 119,7 | 119,5 | 119,6 | 119,7 |
| N8-C9-O10 | 114,9 | 114,9 | 114,9 | 115,1 | 115,1 | 115,1 |
| C11-C12-O40 | 122,7 | 122,7 | 122,8 | 123,2 | 123,2 | 123,3 |
| O40-H41-N8 | 148,4 | 148,3 | 148,1 | 146,4 | 146,4 | 146,3 |
| Ângulos diedros (graus) | | | | | | |
| S36-C19-N20-H35 | 166 | 168 | 169 | 163 | 164 | 167 |
| S36-C19-N18-H37 | -8 | -8 | -7 | -8 | -7 | -7 |
| C19-N20-C21-C26 | 155 | 159 | 165 | 147 | 148 | 158 |
| C19-N18-C15-C14 | 121 | 121 | 121 | 122 | 122 | 120 |

4.2. SUPERFÍCIES DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO

Na Tabela 8 são apresentados os valores de momento de dipolo para as estruturas 1 e 2 nos estados fundamental e excitado, utilizando os funcionais PBE1PBE e M06 em diferentes solventes. Pode-se observar que, para o estado fundamental, conforme aumenta a constante dielétrica do solvente o valor do momento de dipolo aumenta. Entre os funcionais estudados

não houve diferenças significativas de valores. Para o estado excitado, foram obtidos valores maiores que para o estado fundamental, o que era esperado, visto que no estado excitado a polaridade da molécula tende a aumentar.⁵⁴ Para a estrutura 1 no estado excitado observa-se o aumento do momento de dipolo com o aumento da constante dielétrica do solvente. Já para estrutura 2 não foi bem observada essa relação, principalmente com o funcional M06.

Tabela 8: Momento de dipolo (Debye) das estruturas 1 e 2 nos estados fundamental e excitado.

| | | Estrutura 1 | | Estrutura 2 | |
|----------------|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | S ₀ | S ₁ | S ₀ | S ₁ |
| PBE1PBE | DMSO | 5,318 | 8,230 | 5,417 | 7,435 |
| | DCM | 5,051 | 7,921 | 5,030 | 7,320 |
| | DIOX | 4,333 | 7,252 | 4,202 | 7,429 |
| M06 | DMSO | 5,195 | 7,063 | 5,291 | 4,922 |
| | DCM | 4,912 | - | - | - |
| | DIOX | 4,181 | 6,085 | 4,154 | 4,612 |

As posições da tabela onde não há representação de valores são cálculos sem convergência.

A superfície de potencial eletrostático (ESP – *Electrostatic Surface Potential*) apresenta a distribuição eletrônica sobre os átomos de uma molécula e está relacionada com o momento de dipolo, eletronegatividade e as cargas parciais. A ESP tem grande utilidade para a análise dos sítios eletrofílicos e nucleofílicos de uma molécula, o que apresenta grande importância na descrição de reações e interações.^{55,56} Os diferentes valores de potencial eletrostático são representados por diferentes cores, sendo a ordem de maior densidade eletrônica para a menor densidade eletrônica representada respectivamente pelas cores: vermelho, laranja, amarelo, verde e azul.

Nas Figuras 9 e 10 são apresentadas as ESP das estruturas 1 e 2 nos estados fundamental e excitado, utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO. Pode-se observar que as regiões de maior densidade eletrônica da E1 no estado fundamental estão localizadas no enxofre do grupo tioureia e na região do grupo ácido C20-O23-O21-H22. Já para o estado excitado fica mais localizada no grupo ácido. Para E2 a localização da alta densidade eletrônica fica sobre o enxofre da tioureia e o heterociclo do N42 e O31, sendo que

para o estado excitado pode-se observar uma maior deslocalização da densidade negativa sobre o substituinte. Para ambas as moléculas, as regiões com menor densidade eletrônica se localizam sobre os hidrogênios do grupo amino e para a estrutura 1 também nos hidrogênios do grupo ácido.

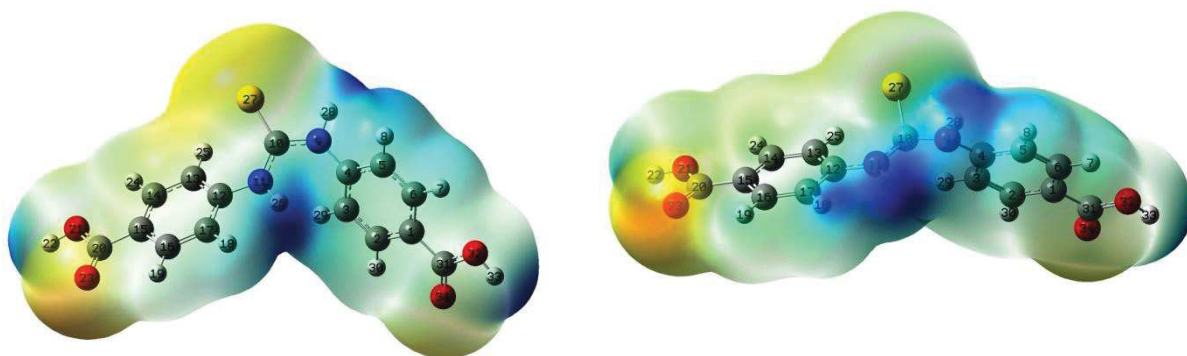


Figura 9: Superfície de potencial eletrostático da estrutura 1 nos estados fundamental (esquerda) e excitado (direita) utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO.

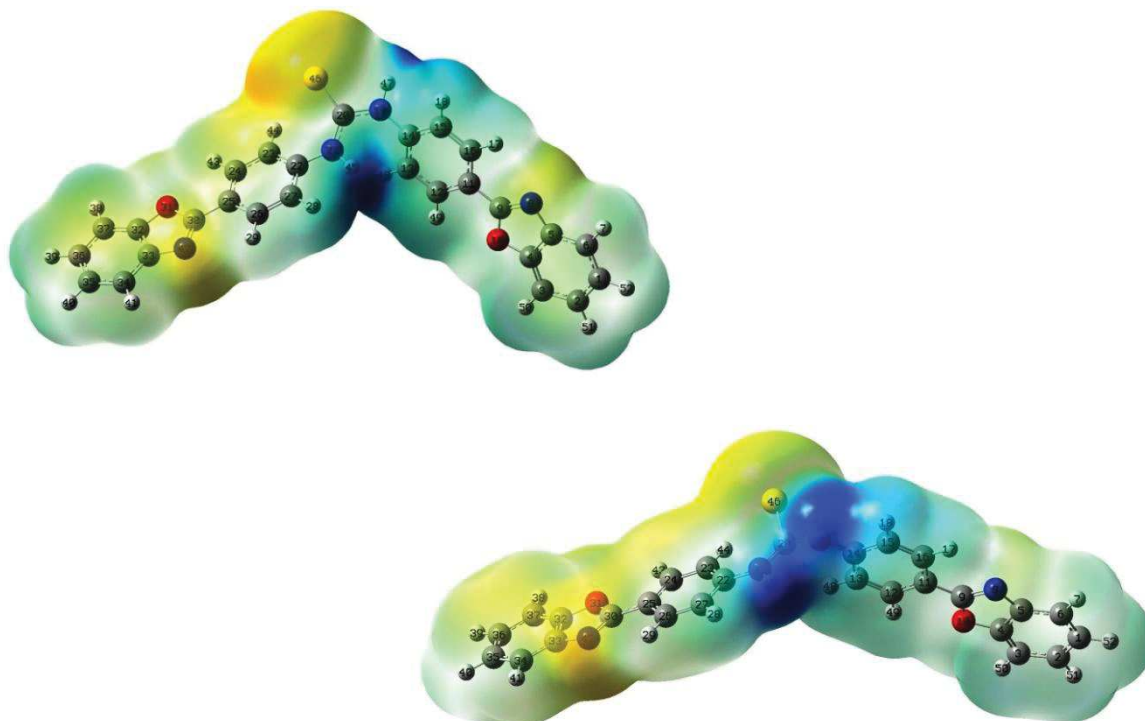


Figura 10: Superfície de potencial eletrostático da estrutura 2 nos estados fundamental (acima) e excitado (abaixo) utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO.

Na Tabela 9 são apresentados os valores de momento de dipolo para a estrutura 3 utilizando os funcionais PBE1PBE e M06 em diferentes solventes. Pode-se observar que, para o estado fundamental, conforme aumenta a constante dielétrica do solvente o valor do momento de dipolo aumenta, sendo que os valores obtidos para o PBE1PBE foram maiores que para o M06. Para o estado excitado, os valores obtidos foram menores que para o estado fundamental, sendo o da forma enol menor que da forma ceto.

Tabela 9: Momento de dipolo (Debye) da estrutura 3 nos estados fundamental e excitado.

| | | S_0 | S_{1enol} | S_{1ceto} |
|----------------|-------------|-------|-------------|-------------|
| PBE1PBE | DMSO | 9,159 | 5,121 | 7,030 |
| | DCM | 8,876 | - | - |
| | DIOX | 7,992 | | |
| M06 | DMSO | 8,574 | - | 6,596 |
| | DCM | 8,214 | - | - |
| | DIOX | 7,552 | - | - |

As posições da tabela onde não há representação de valores são cálculos sem convergência.

Na Figura 11 são apresentadas as ESP da estrutura 3 nos estados fundamental e excitados nas formas enol e ceto utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO. Para o estado fundamental, a maior densidade eletrônica está localizada sobre o grupo ácido do substituinte e sobre o enxofre do grupo tioureia. Nos hidrogênios da ligação N-H e do grupo ácido se localizam a menor densidade eletrônica. No restante da molécula observa-se uma deslocalização eletrônica. Para o estado excitado na forma enol, observa-se que a densidade eletrônica está mais deslocalizada que no estado fundamental, tendo uma região de densidade negativa somente localizada no grupo ácido. Isso se deve ao fato de que a molécula enol no estado excitado tem maior conjugação entre a benzazola e a tioureia, assim deslocalizando mais a carga. Isso explica o menor momento de dipolo da forma excitada em relação à forma do estado fundamental. Já para a forma excitada ceto, observa-se uma distribuição da densidade eletrônica semelhante à do estado fundamental, com a diferença de que existe uma região com densidade negativa sobre o grupo ceto.

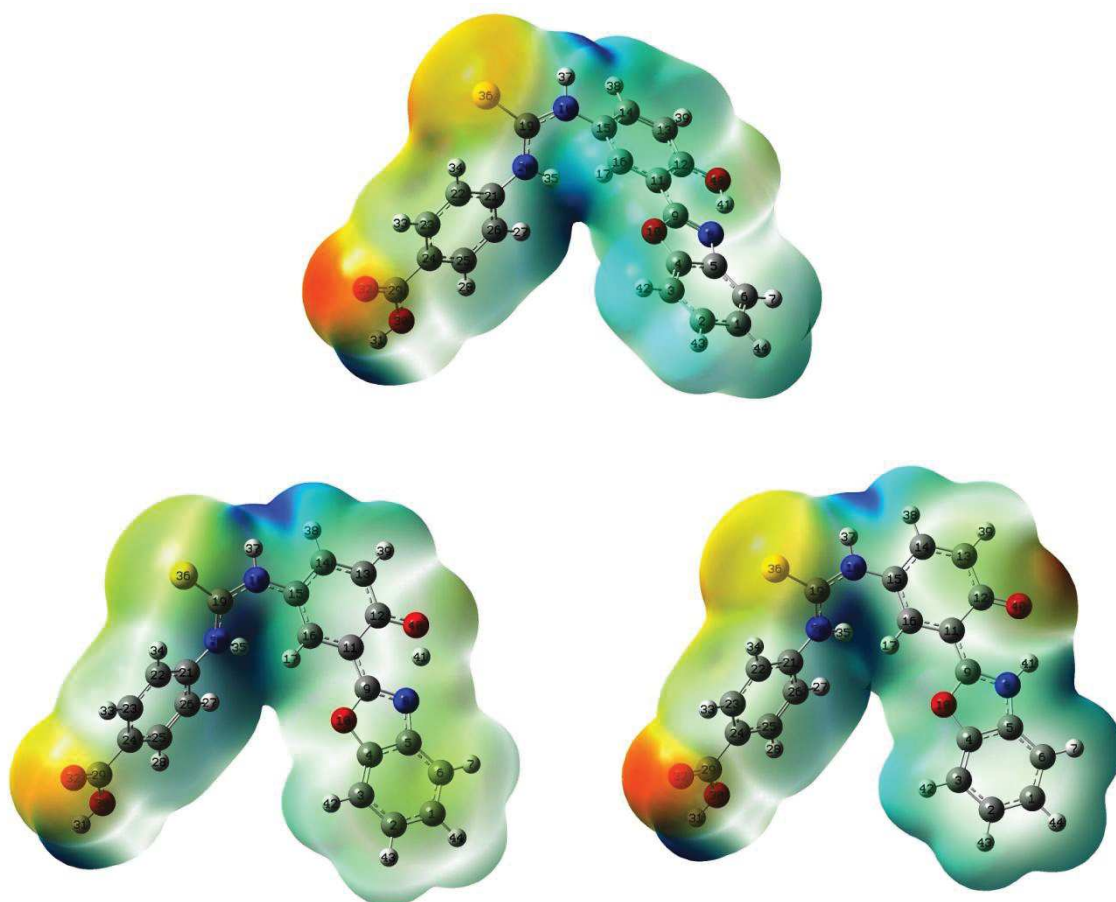


Figura 11: Superfície de potencial eletrostático da estrutura 3 nos estados fundamental (acima) e excitado (abaixo) nas formas enol (esquerda) e ceto (direita), utilizando funcional PBE1PBE e solvente DMSO.

4.3. ANÁLISES DOS ESPECTROS UV-VISÍVEL

Na Tabela 10 pode-se observar os resultados dos cálculos TDDFT do espectro de absorção eletrônica para a estrutura 1 utilizando os funcionais PBE1PBE e M06 e solvente DMSO. Para os solventes DCM e DIOX os tipos de transições e as contribuições foram semelhantes e os dados completos se encontram na Tabela A1 dos apêndices.

Tabela 10: Comprimento de onda (λ) e força do oscilador (f) para as transições da estrutura 1 no solvente DMSO.

| Funcional | Transição | λ (nm) | f | Contribuição (%) | |
|-----------|-----------------------|----------------|--------|----------------------------|-------|
| PBE1PBE | $S_0 \rightarrow S_1$ | 361,71 | 0,0192 | HOMO \rightarrow LUMO | 87,10 |
| | $S_0 \rightarrow S_2$ | 317,18 | 0,3974 | HOMO -1 \rightarrow LUMO | 96,57 |
| | $S_0 \rightarrow S_3$ | 314,38 | 0,7560 | HOMO -2 \rightarrow LUMO | 90,60 |
| M06 | $S_0 \rightarrow S_1$ | 365,60 | 0,0126 | HOMO \rightarrow LUMO | 87,98 |
| | $S_0 \rightarrow S_2$ | 316,85 | 0,4217 | HOMO -1 \rightarrow LUMO | 94,87 |
| | $S_0 \rightarrow S_3$ | 315,69 | 0,7404 | HOMO -2 \rightarrow LUMO | 91,56 |

São apresentadas as três primeiras transições, que foram as mais significativas. A força do oscilador está diretamente relacionada com a intensidade de absorção. Portanto, a transição mais intensa será $S_0 \rightarrow S_3$, apresentando comprimento de onda de 314,38 nm para o funcional PBE1PBE e 315,46 nm para o funcional M06 e é referente aos orbitais moleculares HOMO -2 para LUMO. A transição $S_0 \rightarrow S_2$ também apresenta uma força de oscilador significativa e é referente aos orbitais HOMO -1 para LUMO. Já a transição $S_0 \rightarrow S_1$ referente aos orbitais HOMO para LUMO apresenta força de oscilador quase nula, portanto pouco significativo o valor do máximo de absorção.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados dos cálculos TDDFT da estrutura 2 utilizando o funcional PBE1PBE e os solventes DMSO e DIOX. Os resultados com o solvente DCM apresentaram semelhanças com os do solvente DMSO e não houve diferenças significativas dos resultados com o funcional M06. Com o solvente DIOX as contribuições das transições apresentaram diferenças com os outros solventes, mostrando assim a dependência do solvente nas transições. Os dados completos se encontram na Tabela A2 dos apêndices.

Tabela 11: Comprimento de onda de absorção, λ_{abs} (nm) e força do oscilador (f) para as transições da estrutura 2 com o funcional PBE1PBE e solventes DMSO e DIOX.

| Solvente | Transição | λ_{abs} | f | Contribuição % | |
|----------|-----------------------|------------------------|--------|-----------------------------|-------|
| DMSO | $S_0 \rightarrow S_1$ | 364,87 | 0,7835 | HOMO \rightarrow LUMO | 65,52 |
| | $S_0 \rightarrow S_2$ | 351,50 | 0,8975 | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 52,67 |
| | | | | HOMO \rightarrow LUMO | 23,69 |
| | $S_0 \rightarrow S_3$ | 335,92 | 0,5458 | HOMO-1 \rightarrow LUMO | 80,04 |
| | $S_0 \rightarrow S_4$ | 304,69 | 0,3023 | HOMO \rightarrow LUMO+1 | 85,89 |
| | $S_0 \rightarrow S_5$ | 296,39 | 0,1550 | HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 | 83,88 |
| | $S_0 \rightarrow S_6$ | 287,36 | 0,0489 | HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 | 84,11 |
| DIOX | $S_0 \rightarrow S_1$ | 373,16 | 0,1672 | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 62,84 |
| | $S_0 \rightarrow S_2$ | 359,31 | 1,2887 | HOMO \rightarrow LUMO | 60,47 |
| | | | | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 22,22 |
| | $S_0 \rightarrow S_3$ | 339,44 | 0,7026 | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 82,34 |
| | $S_0 \rightarrow S_4$ | 310,33 | 0,4865 | HOMO \rightarrow LUMO+1 | 87,73 |
| | $S_0 \rightarrow S_5$ | 297,98 | 0,0158 | HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 | 62,29 |
| | $S_0 \rightarrow S_6$ | 293,51 | 0,0915 | HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 | 57,85 |

Pode-se observar que para E2 há mais transições que contribuem para o espectro eletrônico que a E1. Para o solvente DMSO as quatro primeiras transições apresentam maiores forças de oscilador, sendo a transição $S_0 \rightarrow S_2$ a que apresenta maior valor. Essa transição tem maior contribuição dos orbitais HOMO-2 \rightarrow LUMO, com 52,67%, e HOMO \rightarrow LUMO, com 23,69%. Já para o solvente DIOX a primeira transição não apresentou alto valor de força do oscilador, sendo as transições $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ e $S_0 \rightarrow S_4$ as mais importantes. A transição $S_0 \rightarrow S_2$ foi a que apresentou maior força de oscilador e teve contribuição HOMO \rightarrow LUMO de 60,47% e HOMO-2 \rightarrow LUMO de 22,22%.

As Figuras 12 e 13 mostram os espectros UV-Vis das estruturas 1 e 2 calculados com o funcional PBE1PBE em três diferentes solventes.

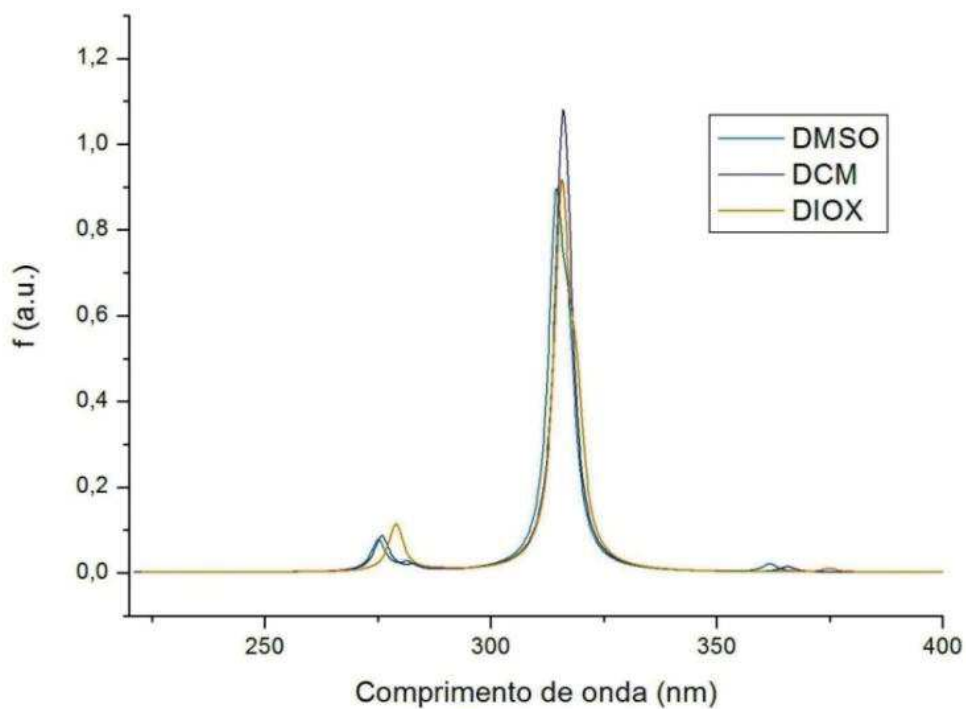


Figura 12: Espectro UV-vis para a estrutura E1 utilizando o funcional PBE1PBE.

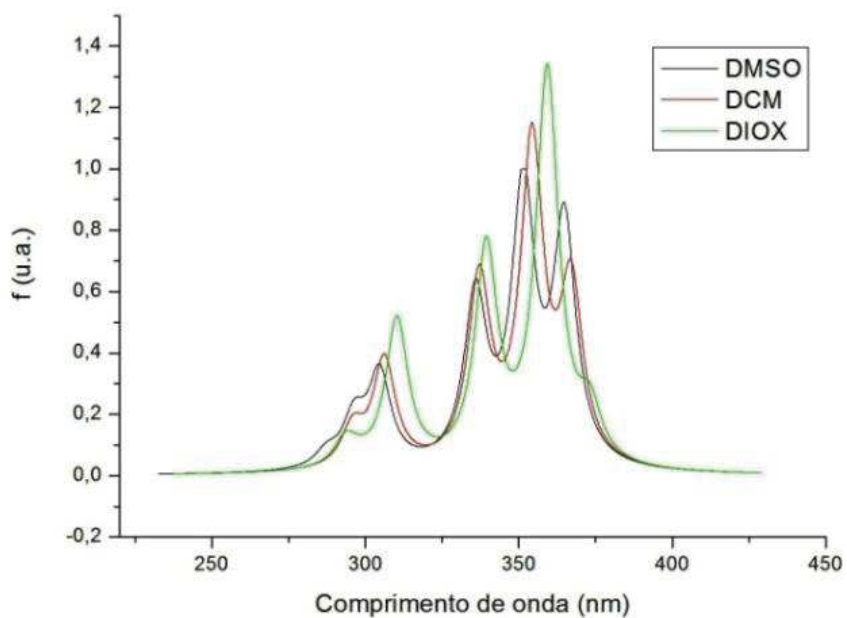


Figura 13: Espectro UV-vis para a estrutura E2 utilizando o funcional PBE1PBE.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados para as transições de maior força de oscilador para as estruturas 1 e 2 para os diferentes funcionais e solventes e os resultados de comprimento de onda obtidos experimentalmente.⁵⁷ Pode-se observar que, para ambas moléculas, os valores calculados não apresentaram diferenças entre os solventes e funcionais utilizados. Os comprimentos de onda estão de acordo com os dados experimentais, sendo que para estrutura 1 houve uma diferença de 12 a 13 nm para o solvente DMSO e de 19 nm para o solvente DIOX. Para a molécula 2 as diferenças encontradas entre os resultados teóricos e experimentais foram de 16 a 19 nm para o DMSO e 35 a 37 nm para o DIOX. Pode-se notar que os valores de λ_{abs} foram maiores para a E2. Isso se deve ao fato da troca do grupo COOH pelo grupo benzoxazol aumenta a conjugação do sistema, o que leva a esse deslocamento batocrômico.

Tabela 12: Energias de excitação, E_{exc} (eV) e comprimento de onda de absorção, λ_{abs} (nm), para as estruturas 1 e 2.

| Estrutura | Solvente | Transição | PBE1PBE | | M06 | | Exp. ⁵⁷ |
|-----------|----------|-----------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|
| | | | E_{exc} | λ_{abs} | E_{exc} | λ_{abs} | λ_{abs} |
| 1 | DMSO | $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,94 | 314,38 | 3,93 | 315,46 | 302 |
| | DCM | $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,93 | 315,69 | 3,93 | 315,40 | - |
| | DIOX | $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,93 | 315,65 | 3,93 | 315,13 | 296 |
| 2 | DMSO | $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,53 | 351,50 | 3,50 | 354,11 | 335 |
| | DCM | $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,50 | 354,34 | - | - | - |
| | DIOX | $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,45 | 359,31 | 3,46 | 357,82 | 322 |

Na Tabela 13 são apresentados os valores de emissão de fluorescência para as estruturas 1 e 2 e os valores obtidos experimentalmente. Os valores de emissão calculados são referentes às transições $S_1 \rightarrow S_0$. Pode-se observar que esses valores não estão de acordo com os dados experimentais. Esses resultados mostram baixas forças de oscilador indicando que as moléculas não apresentariam fluorescência e com uma diferença de comprimento de onda de mais de 300 nm em relação aos dados experimentais.

Tabela 13: Energias de emissão, E_{em} (eV), comprimento de onda de emissão, λ_{em} (nm), e força de oscilador, f , para as estruturas 1 e 2.

| Estrutura | Solvente | PBE1PBE | | | M06 | | | Exp. ⁵⁷ |
|-----------|----------|----------|----------------|--------|----------|----------------|--------|--------------------|
| | | E_{em} | λ_{em} | f | E_{em} | λ_{em} | f | λ_{em} |
| E1 | DMSO | 1,7949 | 690,76 | 0,0038 | 1,6617 | 746,13 | 0,0021 | 335 |
| | DCM | 1,7825 | 695,56 | 0,0034 | - | - | - | - |
| | DIOX | 1,7354 | 714,43 | 0,0025 | 1,6021 | 773,87 | 0,0013 | 316 |
| E2 | DMSO | 1,8190 | 681,61 | 0,0106 | 1,6776 | 739,06 | 0,0065 | 388 |
| | DCM | 1,8009 | 688,47 | 0,0094 | - | - | - | - |
| | DIOX | 1,7402 | 712,49 | 0,0063 | 1,6034 | 773,26 | 0,0039 | 374 |

As posições da tabela onde não há representação de valores são cálculos sem convergência.

Na Tabela 14 pode-se observar os resultados dos cálculos TDDFT do espectro de absorção eletrônica para a estrutura 3 utilizando o funcional PBE1PBE e solventes DMSO, DCM e DIOX e os resultados para o funcional M06 encontra-se na Tabela A3 dos apêndices. Pode-se observar que para os três solventes as transições apresentaram comportamentos diferentes, o que mostra a dependência do solvente nas transições.

Para os cálculos de absorção utilizando o solvente DMSO, a absorção com maior força de oscilador é a de comprimento de onda de 302 nm e referente à transição $S_0 \rightarrow S_5$. Essa transição tem contribuição de 36,47% HOMO-2 \rightarrow LUMO e de 39,96% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1. Pode-se observar que a transição $S_0 \rightarrow S_7$ também apresentou alto valor de força de oscilador. Para o solvente DCM, a transição com maior força de oscilador foi a $S_0 \rightarrow S_7$, com composição de 80,07% HOMO-3 \rightarrow LUMO. Por fim, com o solvente DIOX, a transição $S_0 \rightarrow S_6$ apresentou maior força de oscilador com composição de 72,70% HOMO-3 \rightarrow LUMO.

Tabela 14: Energia de excitação, E_{exc} (eV), comprimento de onda de absorção, λ_{abs} (nm) e força de oscilador, f , para as transições da estrutura 3 com o funcional PBE1PBE.

| DMSO/PBE1PBE | | | | | |
|-----------------------|------------------|------------------------|--------|------------------|-------|
| Transição | E_{exc} | λ_{abs} | f | Contribuição (%) | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | 3,66 | 339 | 0,0027 | HOMO-1→LUMO+1 | 67,51 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,73 | 333 | 0,3565 | HOMO→LUMO | 82,95 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | 4,01 | 309 | 0,0094 | HOMO-1→LUMO | 81,66 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | 4,03 | 308 | 0,2209 | HOMO→LUMO+1 | 70,33 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | 4,11 | 302 | 0,5270 | HOMO-2→LUMO | 36,47 |
| | | | | HOMO-2→LUMO+1 | 39,96 |
| $S_0 \rightarrow S_6$ | 4,20 | 295 | 0,0540 | HOMO-2→LUMO | 51,21 |
| $S_0 \rightarrow S_7$ | 4,27 | 290 | 0,4842 | HOMO-3→LUMO | 85,02 |
| $S_0 \rightarrow S_8$ | 4,64 | 267 | 0,1233 | HOMO-3→LUMO+1 | 75,15 |
| DCM/PBE1PBE | | | | | |
| Transição | E_{exc} | λ_{abs} | f | Contribuição (%) | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | 3,62 | 343 | 0,0014 | HOMO→LUMO+1 | 60,23 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,71 | 335 | 0,3339 | HOMO→LUMO | 77,26 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,93 | 316 | 0,0048 | HOMO-1→LUMO | 78,39 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | 4,03 | 308 | 0,1764 | HOMO-2→LUMO | 39,60 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | 4,11 | 302 | 0,3909 | HOMO-2→LUMO | 43,17 |
| | | | | HOMO→LUMO+1 | 29,51 |
| $S_0 \rightarrow S_6$ | 4,16 | 298 | 0,2969 | HOMO-2→LUMO+1 | 72,70 |
| $S_0 \rightarrow S_7$ | 4,26 | 291 | 0,4750 | HOMO-3→LUMO | 80,07 |
| $S_0 \rightarrow S_8$ | 4,65 | 266 | 0,0563 | HOMO-4→LUMO | 79,63 |
| DIOX/PBE1PBE | | | | | |
| Transição | E_{exc} | λ_{abs} | f | Contribuição (%) | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | 3,54 | 351 | 0,0007 | HOMO→LUMO | 60,23 |
| | | | | HOMO→LUMO+1 | 16,75 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,62 | 343 | 0,2350 | HOMO-1→LUMO | 77,26 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,69 | 336 | 0,0129 | HOMO→LUMO | 78,39 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | 3,89 | 319 | 0,0945 | HOMO-2→LUMO | 39,60 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | 4,09 | 303 | 0,2451 | HOMO-2→LUMO+1 | 43,17 |
| | | | | HOMO-1→LUMO+1 | 29,51 |
| $S_0 \rightarrow S_6$ | 4,16 | 298 | 0,6404 | HOMO-3→LUMO | 72,70 |
| $S_0 \rightarrow S_7$ | 4,26 | 291 | 0,4889 | HOMO-3→LUMO | 80,07 |
| $S_0 \rightarrow S_8$ | 4,60 | 270 | 0,0078 | HOMO→LUMO+3 | 79,63 |

Na Tabela 15 são apresentados os resultados para as transições de maior força de oscilador para a estrutura 3 para os diferentes funcionais e solventes e os resultados de comprimento de onda obtidos experimentalmente.⁵⁷ Os dados calculados pelo método TDDFT estão de acordo com os dados experimentais, sendo a maior diferença encontrada de 12nm para o M06 e DCM.

Tabela 15: Energias de excitação, $E_{exc.}$ (eV), comprimento de onda de absorção, λ_{abs} (nm) e força de oscilador, f , para a estrutura 3.

| Solvente | Transição | PBE1PBE | | | M06 | | | Exp. ⁵⁷ |
|----------|-----------------------|------------|-----------------|--------|------------|-----------------|--------|--------------------|
| | | $E_{exc.}$ | λ_{abs} | f | $E_{exc.}$ | λ_{abs} | F | λ_{abs} |
| DMSO | $S_0 \rightarrow S_5$ | 4,11 | 302 | 0,5270 | 4,09 | 303 | 0,5872 | 306 |
| DCM | $S_0 \rightarrow S_7$ | 4,26 | 291 | 0,4750 | 4,11 | 301 | 0,6119 | 289 |
| DIOX | $S_0 \rightarrow S_6$ | 4,16 | 298 | 0,6404 | 4,14 | 299 | 0,6271 | 294 |

A Figura 14 mostra o espectro UV-Vis da estrutura 3 calculado com o funcional PBE1PBE em três diferentes solventes.

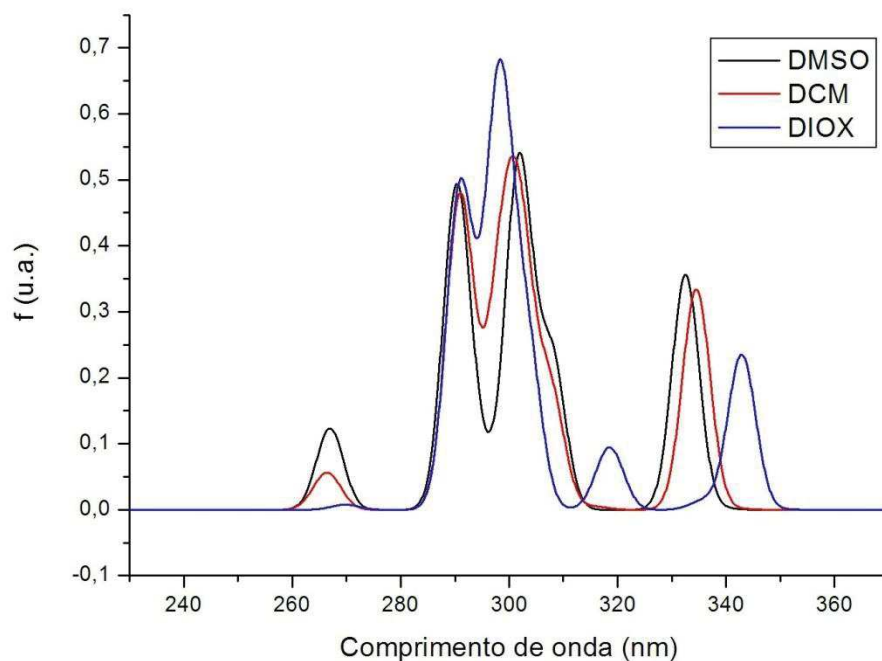


Figura 14: Espectro UV-vis para a estrutura E3 utilizando o funcional PBE1PBE.

Na Tabela 16 são apresentados os valores de emissão de fluorescência para a estrutura 3, nas formas enol e ceto, e os valores obtidos experimentalmente. Os valores de emissão calculados são referentes às transições $S_1 \rightarrow S_0$. Os valores obtidos para a forma enol ficaram com um deslocamento de 85 nm em relação aos dados experimentais. Já os valores obtidos para a forma ceto estão de acordo com os dados experimentais, com uma diferença de 20 nm para o funcional PBE1PBE e 9 nm para o funcional M06.

Tabela 16: Energias de emissão, E_{em} (eV), comprimento de onda de emissão, λ_{em} (nm) e força de oscilador, f , para a estrutura 3.

| | PBE1PBE | | | M06 | | | Exp. ⁵⁷ |
|------|----------|----------------|--------|----------|----------------|--------|--------------------|
| | E_{em} | λ_{em} | f | E_{em} | λ_{em} | f | λ_{em} |
| Enol | 2,926 | 423,79 | 0,4835 | - | - | - | 338 |
| Ceto | 2,455 | 504,95 | 0,4448 | 2,414 | 513,58 | 0,4436 | 524 |

As posições da tabela onde não há representação de valores são cálculos sem convergência.

Um composto que possui a característica ESIPT, como o heterociclo 2-(2'-hidroxifenil) benzazólico, pode possuir a dupla emissão de fluorescência: a do enol, chamada de banda normal, e do seu tautômero ceto, chamada banda ESIPT. A banda referente ao ESIPT sempre tem menor energia, ficando deslocada para o vermelho em relação à banda normal e com um deslocamento de Stokes de mais de 100 nm em relação ao máximo de absorção. O mecanismo ESIPT é extremamente dependente da polaridade do solvente e do pH do meio.⁵⁸ Em solventes próticos e muito polares existe uma competição da transferência do hidrogênio intramolecular e intermolecular, assim dificultando o mecanismo ESIPT. Já em solventes pouco polares ou apolares, a forma enol com ligação de hidrogênio intramolecular é estabilizada e assim a probabilidade de ocorrer a fototautomerização aumenta.⁵⁹

4.4. ANÁLISES DOS ORBITAIS

Os orbitais de fronteira HOMO e LUMO desempenham um papel importante para determinar como as moléculas interagem com outras espécies e ajudam a caracterizar a reatividade química e a estabilidade cinética das moléculas.⁶⁰

Os valores calculados de energias dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas e as diferenças de energia entre orbitais HOMO e LUMO se encontram na Tabela 17 para a estrutura 1 e na Tabela 18 para estrutura 2. Pode-se observar que conforme aumenta o momento de dipolo do solvente, o valor do $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ também aumenta. Portanto, com solventes mais polares há um aumento na estabilidade das moléculas. Para o funcional M06 esses valores foram um pouco maiores que para o funcional PBE1PBE. Também observa-se que a $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ foi menor para a molécula 2. Isso deve à maior conjugação da molécula, o que acarreta em uma maior reatividade e conseqüentemente um gap menor.

Tabela 17: Energias (eV) calculadas para os orbitais da estrutura 1 no estado fundamental.

| | HOMO-2 | HOMO-1 | HOMO | LUMO | $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ |
|----------------|--------|--------|--------|--------|-------------------------------|
| PBE1PBE | | | | | |
| DMSO | -6,948 | -6,770 | -6,691 | -2,179 | 4,512 |
| DCM | -6,931 | -6,768 | -6,679 | -2,189 | 4,490 |
| DIOX | -6,954 | -6,746 | -6,627 | -2,219 | 4,408 |
| M06 | | | | | |
| DMSO | -6,966 | -6,782 | -6,626 | -2,079 | 4,547 |
| DCM | -6,971 | -6,768 | -6,596 | -2,086 | 4,510 |
| DIOX | -6,998 | -6,742 | -6,534 | -2,116 | 4,418 |

Tabela 18: Energias (eV) calculadas para os orbitais da estrutura 2 no estado fundamental.

| | HOMO-2 | HOMO-1 | HOMO | LUMO | $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ |
|----------------|--------|--------|--------|--------|-------------------------------|
| PBE1PBE | | | | | |
| DMSO | -6,703 | -6,479 | -6,348 | -2,201 | 4,148 |
| DCM | -6,659 | -6,469 | -6,329 | -2,200 | 4,130 |
| DIOX | -6,562 | -6,452 | -6,282 | -2,200 | 4,081 |
| M06 | | | | | |
| DMSO | -6,633 | -6,479 | -6,366 | -2,100 | 4,267 |
| DCM | - | - | - | - | - |
| DIOX | -6,488 | -6,441 | -6,297 | -2,100 | 4,197 |

As posições da tabela onde não há representação de valores são cálculos sem convergência.

Para uma melhor visualização das diferenças de energias dos orbitais, são apresentados os diagramas na Figura 15, para a estrutura 1 e Figura 16, para estrutura 2. Para

ambas as moléculas, quando são considerados os solventes mais polares, ocorre uma estabilização do HOMO. Já para o LUMO ocorre maior estabilização com a diminuição da polaridade do solvente. Também pode-se observar que para o funcional PBE1PBE os valores de energia são menores que com o funcional M06.

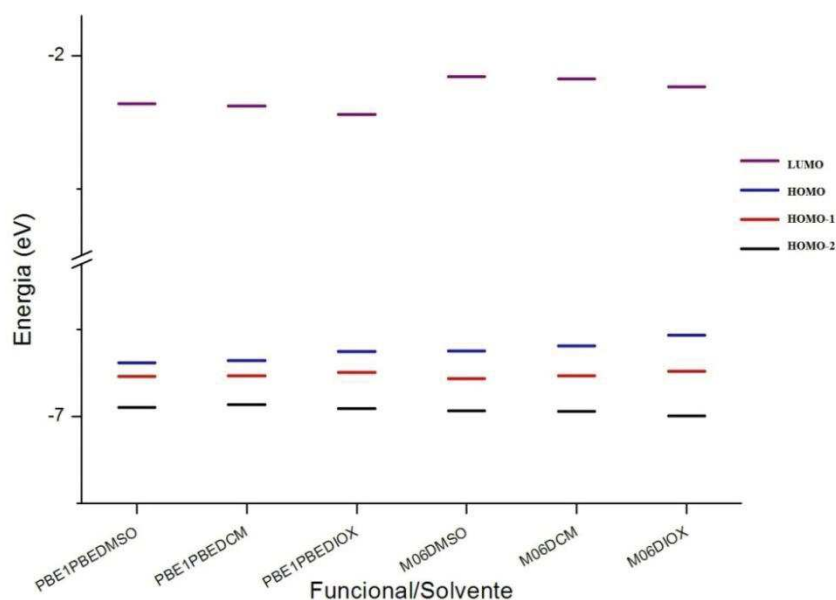


Figura 15: Diagrama de energia para a estrutura 1. Nota: quebra de valores no eixo de energia.

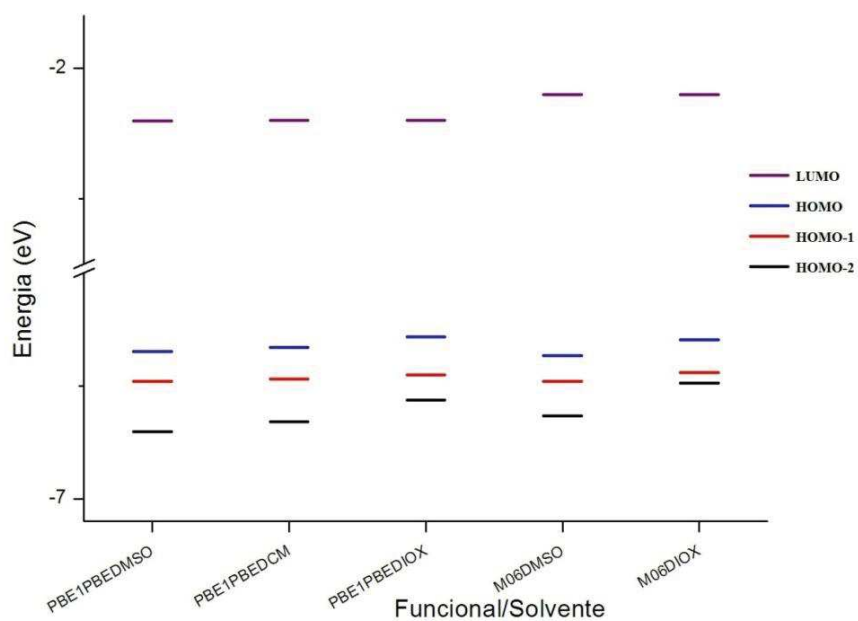


Figura 16: Diagrama de energia para a estrutura 2. Nota: quebra de valores no eixo de energia.

Na Figura 17 são apresentados os orbitais moleculares HOMO-2, HOMO-1, HOMO e LUMO da estrutura 1 utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO. Para os demais solventes e o funcional M06 os orbitais apresentaram formas semelhantes e encontram-se nas Figuras A4 a A8 dos apêndices. Como pode-se observar, o LUMO está deslocalizado sobre toda a molécula. Já o HOMO está localizado sobre o grupo tioureia, sobre C1 a C6 do anel benzênico e O23 do grupo ácido. O HOMO -1 está localizado principalmente no grupo tioureia, C1 a C5 do grupo benzênico, C12, C13, C15 e C17 do outro grupo benzênico e sobre O34 e O23 dos grupos ácidos. Por fim, o HOMO-2 está deslocalizado por toda a molécula.

Conforme a Tabela 10, a transição eletrônica de maior força de oscilador é entre HOMO-2 e LUMO. Essa transição é do tipo π - π^* e como pode-se observar na Figura 17, é referente aos anéis benzênicos dos substituintes. Já a transição HOMO-1 para LUMO é do tipo n - π^* e é referente aos nitrogênios do grupo tioureia e a ligação C-S, que como pode-se observar na Figura 17, tem caráter anti-ligante para o LUMO.

Na Figura 18 são apresentados os orbitais moleculares HOMO-2, HOMO-1, HOMO e LUMO da estrutura 2 no estado fundamental, utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO. Para os demais solventes e o funcional M06 os orbitais apresentaram formas semelhantes e encontram-se nas Figuras A9 a A12 dos apêndices. Como se pode observar, o LUMO está espalhado sobre toda a molécula. O HOMO-2 localizado principalmente sobre o grupo tioureia e alguns átomos de um dos substituintes. HOMO -1 está localizado principalmente no grupo tioureia, sobre o N21 e ao longo de todo substituinte ligado a esse nitrogênio e também distribuído sobre alguns átomos na outra porção da molécula. E por fim, o HOMO se distribui sobre toda a molécula.

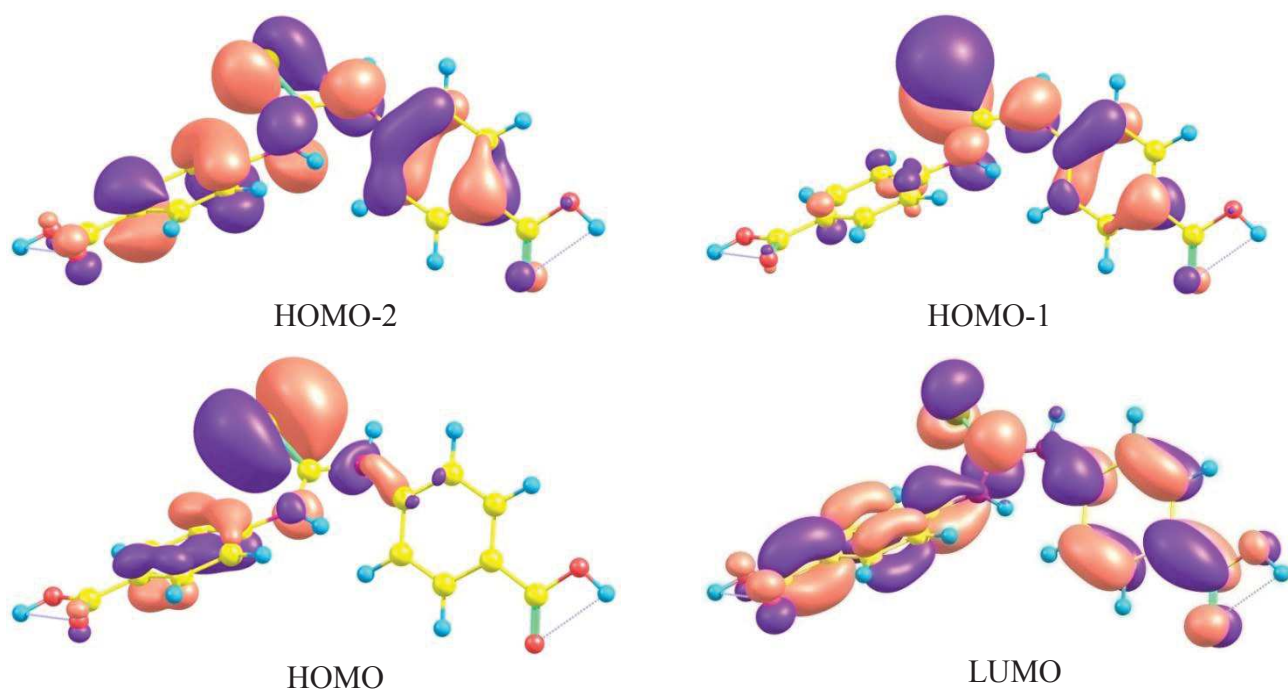


Figura 17: Orbitais da estrutura 1 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO.

Conforme a Tabela 11, as transições eletrônicas que apresentam maiores forças de oscilador são HOMO para LUMO e HOMO-2 para LUMO. Essas transições são do tipo π - π^* , sendo que a HOMO-2 para LUMO é referente à ligação C-S do grupo tioureia, como pode-se observar na Figura 18. Já a transição HOMO para LUMO é referente às ligações π dos anéis aromáticos. A transição HOMO -1 para LUMO é do tipo n- π^* entre os orbitais não ligantes dos nitrogênios do grupo tioureia e a ligação de caráter anti-ligante da ligação C-S.

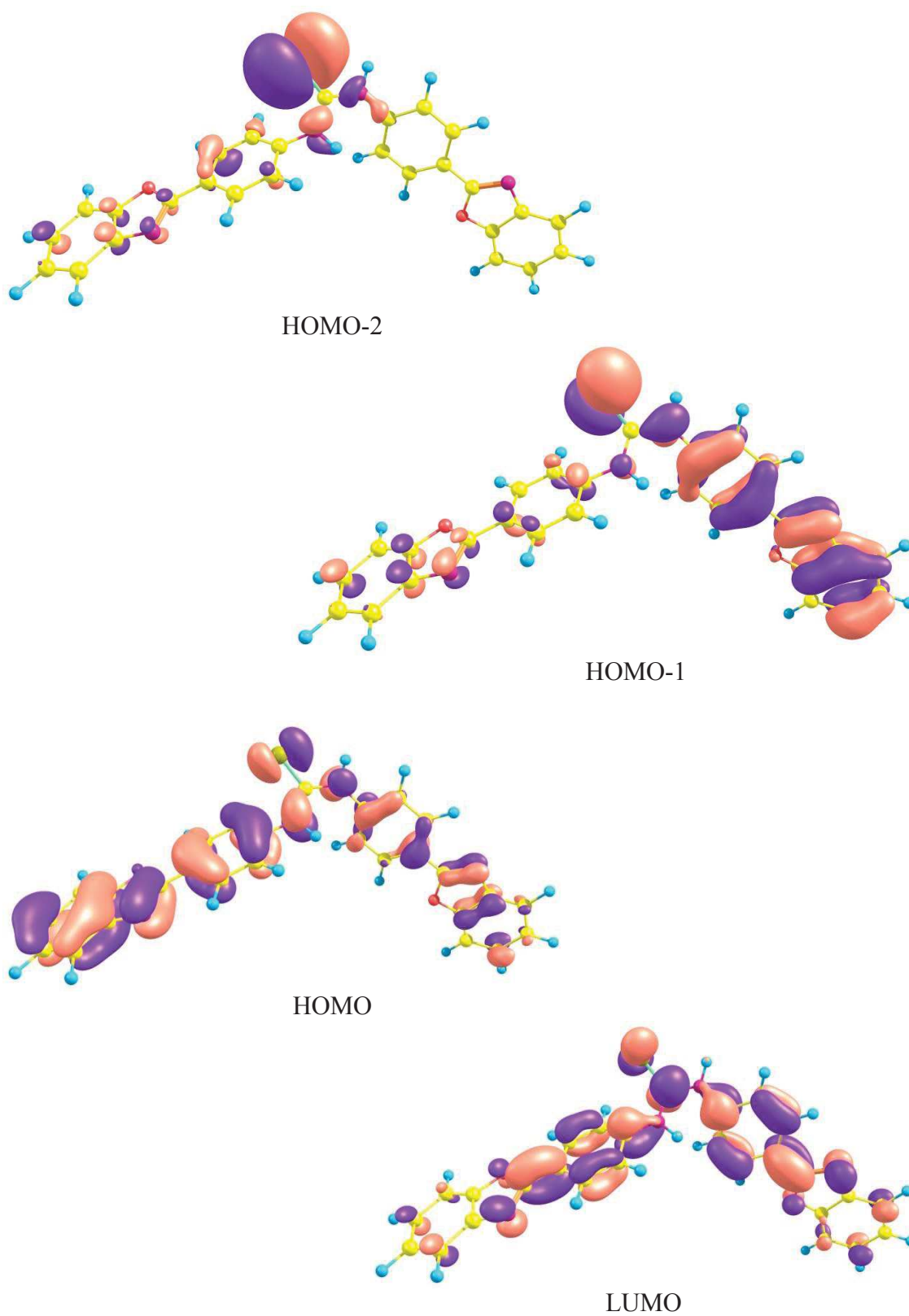


Figura 18: Orbitais da estrutura 2 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO.

Os valores calculados de energias dos orbitais e as diferenças de energia entre orbitais HOMO e LUMO se encontram na Tabela 19, para a estrutura 3. A diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO diminuem conforme diminui a polaridade do solvente. Também observa-se valores maiores para os cálculos utilizando o funcional M06. A Figura 19 apresenta o diagrama de energia dos orbitais. Com os solventes DMSO e DCM os valores de energia foram semelhantes. Já para o DIOX houve uma maior diferença em relação aos outros solventes, com uma diminuição de energia do LUMO e HOMO-3 e aumento de energia dos outros orbitais.

Tabela 19: Energias (eV) calculadas para os orbitais da estrutura 3 no estado fundamental.

| | HOMO-3 | HOMO-2 | HOMO-1 | HOMO | LUMO | LUMO+1 | $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------------------------|
| PBE1PBE | | | | | | | |
| DMSO | -7,018 | -6,788 | -6,606 | -6,490 | -2,026 | -1,825 | 4,464 |
| DCM | -7,035 | -6,755 | -6,566 | -6,497 | -2,062 | -1,803 | 4,435 |
| DIOX | -7,086 | -6,697 | -6,508 | -6,420 | -2,168 | -1,733 | 4,252 |
| M06 | | | | | | | |
| DMSO | -7,006 | -6,793 | -6,541 | -6,487 | -1,922 | -1,739 | 4,565 |
| DCM | -7,023 | -6,762 | -6,524 | -6,457 | -1,954 | -1,719 | 4,503 |
| DIOX | -7,072 | -6,719 | -6,522 | -6,341 | -2,063 | -1,653 | 4,278 |

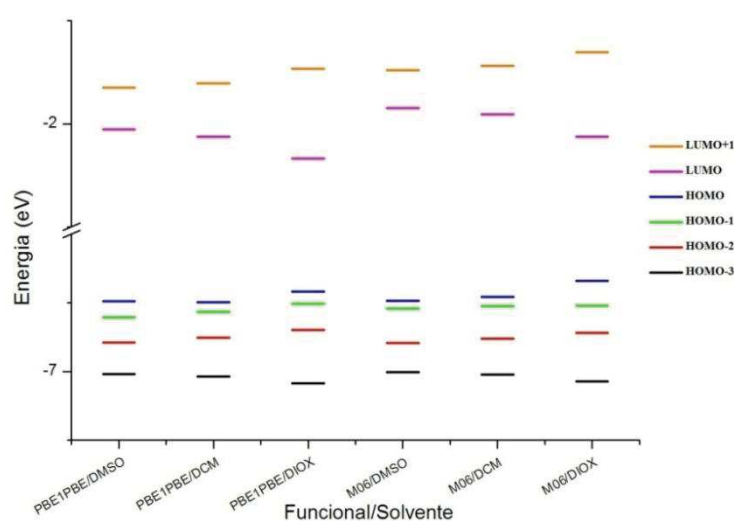


Figura 19: Diagrama de energia para a estrutura 3. Nota: quebra de valores no eixo de energia.

Na Figura 20 são apresentados os orbitais moleculares HOMO-3, HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 da estrutura 3 utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO. Para os demais solventes e o funcional M06 os orbitais apresentaram formas semelhantes e encontram-se nas Figuras A13 a A17 dos apêndices. O HOMO-3 está espalhado principalmente sobre o grupo tioureia e o heterociclo 2-(2'-hidroxifenil) benzazólico. O HOMO-2 está espalhado sobre o grupo tioureia e o substituinte ácido. O HOMO-1 se localiza sobre o grupo tioureia e no anel benzênico do heterociclo. O HOMO se deslocaliza sobre o grupo tioureia e o heterociclo 2-(2'-hidroxifenil) benzazólico. Já o LUMO se localiza somente sobre o grupo 2-(2'-hidroxifenil) benzazólico. O LUMO + 1 se deslocaliza com um caráter antiligante sobre o grupo tioureia e o substituinte ácido.

Conforme a Tabela 14, as transições com maiores forças de oscilador são HOMO-2 para LUMO e HOMO-2 para LUMO+1 e são do tipo π - π^* . Como pode-se observar na Figura 20, HOMO-2 para LUMO+1 ocorre somente no substituinte ácido benzóico e no grupo tioureia. Já a transição HOMO-2 para LUMO ocorre entre o substituinte ácido benzóico e o substituinte 2-(2'-hidroxifenil) benzazólico.

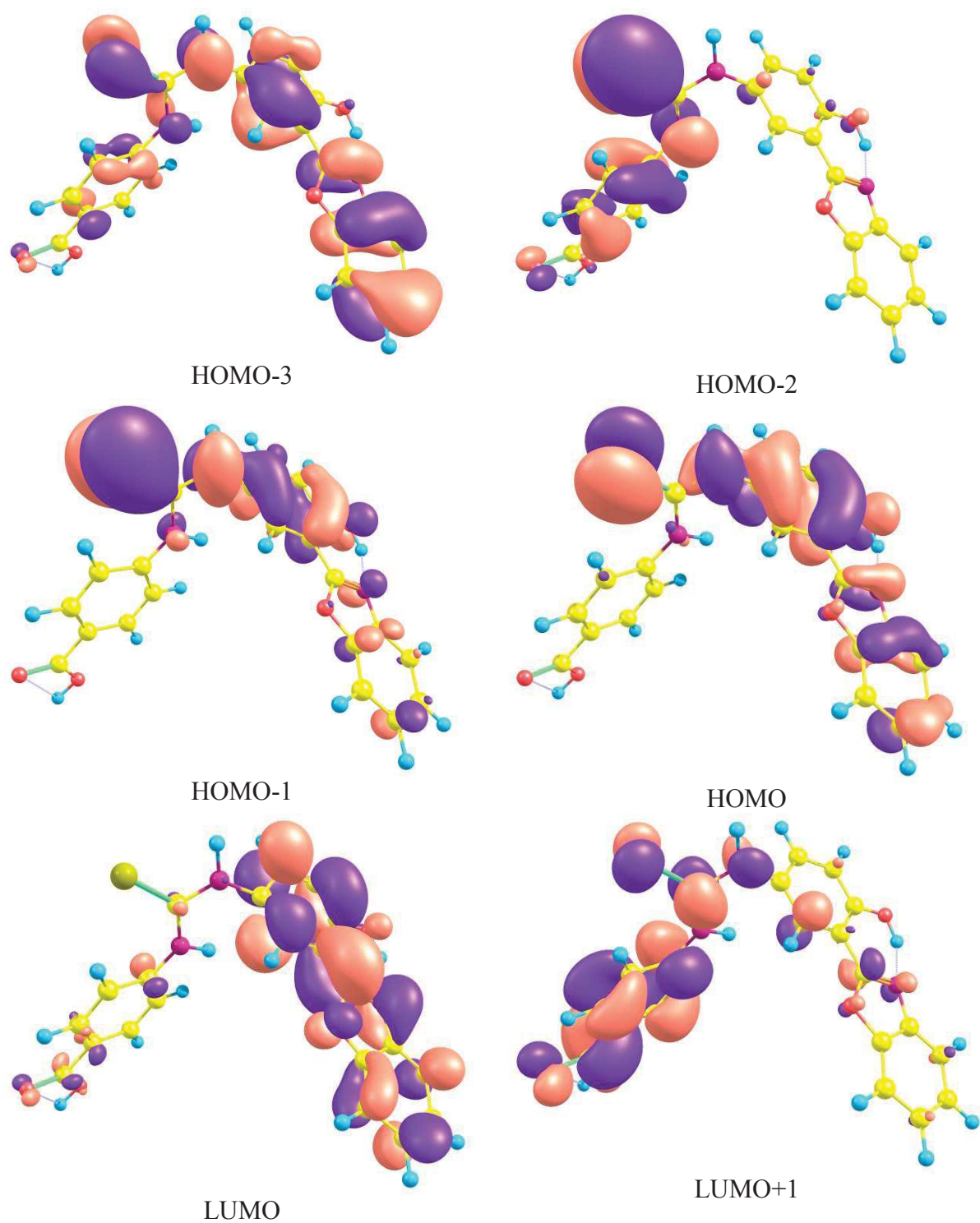


Figura 20: Orbitais da estrutura 3 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DMSO.

4.5. ANÁLISE DOS ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO - NBO

O método dos orbitais naturais de ligação (NBO, *Natural Bond Orbital*) compreende uma metodologia desenvolvida e implementada como um conjunto de algoritmos matemáticos para analisar as funções de onda eletrônica em uma representação das estruturas naturais de Lewis.⁶¹ Para obter os orbitais naturais de ligação é realizado um processo de localização a partir de uma sequência de passos de transformação dos orbitais. Portanto, os orbitais naturais são localizados em ligações e pares isolados e assim as imagens dos orbitais geradas são as mais próximas possíveis das estruturas de Lewis clássicas.

A análise NBO é uma ferramenta que pode ser utilizada para entender a deslocalização da densidade eletrônica de um orbital ocupado (doador) para um orbital desocupado (acceptor). A interação entre ligante e anti-ligante pode ser quantitativamente descrita em termos da aproximação NBO, que é expressa por termos energia de interação de perturbação de segunda ordem $E(2)$.⁶²

$$E(2) = q_i \frac{F^2(i,j)}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}$$

onde q_i é o orbital ocupado, ε_i e ε_j são elementos da diagonal da matriz de Fock e $F(i,j)$ são elementos de fora da diagonal. Quanto maior o valor de $E(2)$ maior a interação entre doador e acceptor. A deslocalização da densidade eletrônica entre orbitais de Lewis ocupados (ligante ou não ligante) e orbitais de Lewis desocupados (antiligante ou Rydberg) corresponde a uma estabilização da interação doador-acceptor.⁶⁰ Maiores valores de $E(2)$ são originados por um pequeno gap de energia entre doador e acceptor, $E(j)-E(i)$, e/ou uma forte interação do elemento $F(i,j)$, sendo essa última a que geralmente mais contribui.

Para descrever a deslocalização da densidade eletrônica das moléculas, foi realizada a análise NBO das estruturas estudadas. A Tabela 20 apresenta os valores da interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock para estrutura 1. Somente os valores com maiores energias $E(2)$ são apresentados. A Figura 21 mostra a estrutura 1 otimizada no estado fundamental, já apresentada anteriormente na Figura 6.

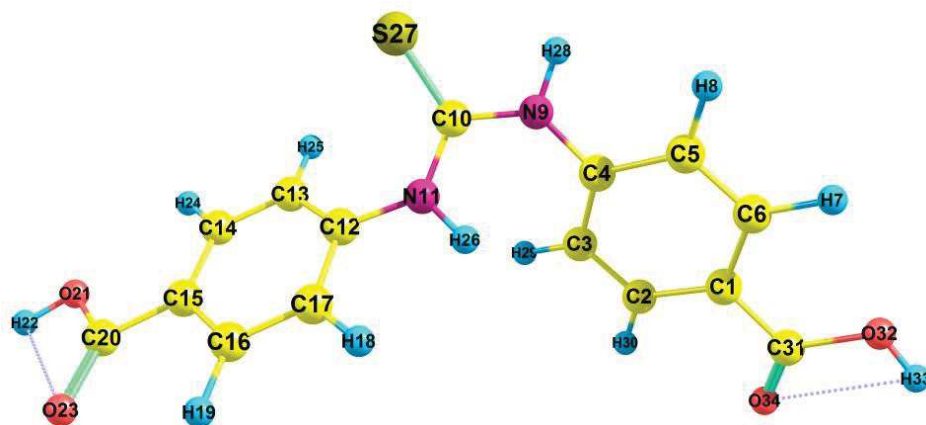


Figura 21: Estrutura 1.

Tabela 20: Interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock da análise NBO para a estrutura 1. Somente os valores de maior E(2) são apresentados na tabela.

| Doador(i) | tipo | Aceptor(j) | tipo | E(2) kcal/mol | E(j)-E(i) | F(i,j) |
|-----------|-------|------------|---------|---------------|-----------|--------|
| C1 - C2 | π | C3 - C4 | π^* | 18,78 | 0,290 | 0,066 |
| | π | C5 - C6 | π^* | 22,41 | 0,310 | 0,076 |
| C3 - C4 | π | C1 - C2 | π^* | 25,36 | 0,300 | 0,079 |
| | π | C5 - C6 | π^* | 15,41 | 0,320 | 0,064 |
| C5 - C6 | π | C1 - C2 | π^* | 18,53 | 0,300 | 0,067 |
| | π | C3 - C4 | π^* | 24,20 | 0,290 | 0,076 |
| C12 - C13 | π | C14 - C15 | π^* | 25,85 | 0,300 | 0,078 |
| | π | C16 - C17 | π^* | 15,91 | 0,320 | 0,066 |
| C14 - C15 | π | C12 - C13 | π^* | 17,95 | 0,290 | 0,065 |
| | π | C16 - C17 | π^* | 22,33 | 0,310 | 0,076 |
| | π | C20 - O23 | π^* | 27,19 | 0,270 | 0,079 |
| C16 - C17 | π | C12 - C13 | π^* | 22,43 | 0,280 | 0,072 |
| | π | C14 - C15 | π^* | 20,82 | 0,280 | 0,070 |
| N9 | n | C3 - C4 | π^* | 27,20 | 0,300 | 0,082 |
| | n | C10 - S27 | π^* | 78,16 | 0,210 | 0,119 |
| N11 | n | C10 - S27 | π^* | 79,51 | 0,210 | 0,122 |
| | n | C12 - C13 | π^* | 31,66 | 0,310 | 0,090 |
| | n | C20 - O23 | π^* | 49,81 | 0,360 | 0,123 |
| O21 | n | C15 - C20 | π^* | 19,57 | 0,720 | 0,108 |
| | n | C20 - O21 | π^* | 34,24 | 0,660 | 0,136 |
| | n | C20 - O23 | π^* | 49,81 | 0,360 | 0,123 |
| S27 | n | N9 - C10 | π^* | 11,01 | 0,660 | 0,077 |
| | n | C10 - N11 | π^* | 13,14 | 0,710 | 0,087 |
| | n | C1 - C31 | π^* | 19,24 | 0,720 | 0,107 |
| | n | C31 - O32 | π^* | 34,34 | 0,680 | 0,138 |

Podem-se perceber as interações do tipo $\pi - \pi^*$ entre as diferentes ligações C-C dos anéis aromáticos dos substituintes com valores de energia entre 15 e 25 kcal/mol, o que indica a existência de conjugação. Pode-se ver que as interações ocorrem dentro do anel do ácido benzóico, não ocorrendo interação entre ligações C-C dos dois substituintes. As interações que mais proporcionam estabilização da estrutura 1 são as do tipo $n - \pi^*$. As mais intensas são entre as dos nitrogênios N9 e N11 com a ligação C-S do grupo tioureia, tendo valores de 78,16 e 79,51 kcal/mol. O trabalho de Mushtaque e colaboradores³⁷ apresenta uma estrutura com grupo tioureia no qual as maiores contribuições estão nas transições do tipo $n - \pi^*$ entre os nitrogênios e ligação C-S do grupo tioureia, apresentando valores de 68 e 69 kcal/mol. Outra interação $n - \pi^*$ com valor de energia de 49,81 kcal/mol ocorre no grupo ácido, entre o O21 e a ligação C20-23, mostrando a deslocalização nesse grupo. Também há uma importante interação $n - \pi^*$ entre o enxofre S27 e um dos grupos ácidos do substituinte, com uma energia de 34,34 kcal/mol com a ligação C31-O32.

A Tabela 21 apresenta os valores da interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock para estrutura 2. A Figura 22 mostra a estrutura 2 otimizada no estado fundamental, já apresentada anteriormente na Figura 7. São diversas as interações, visto que a molécula apresenta 52 átomos e uma grande conjugação. Pode-se perceber que, além das interações entre ligações adjacentes, há interações de ligações entre os dois substituintes da molécula. Primeiramente, analisando as ligações adjacentes, pode-se perceber as diversas interações entre as ligações C-C dos anéis aromáticos. A ligação C1-C6 interage com C2-C3 e C4-C5 com energias de 37,33 e 45,67 kcal/mol, respectivamente, valores maiores que as encontradas para a estrutura 1. Já C2-C3 como doador e C1-C6 e C4-C5 como acceptor e C4-C5 como doador e C2-C3 e C1-C6 como acceptor possuem energias entre 18 e 23 kcal/mol, apresentando valores próximos aos encontrados para E1. Ainda no mesmo anel aromático, temos o doador C1 - H52 e os aceptores C2 - C3 e C5 - C6 com energias de 25,80 e 15,60 kcal/mol. Entre o anel benzênico e o anel heterociclo, a interação entre N8 - C9 e C4 - C5 possui energia de 25,11 kcal/mol, entre N8 - C9 e C11 - C12 possui energia de 12,79 kcal/mol, e entre C11 - C12 e N8 - C9 possui energia de 27,53 kcal/mol. Para o anel benzênico de C11 a C16 há diferentes valores de energias. C11 - C12 como doador e C13 - C14 e C15 - C16 como acceptor e C13 - C14 como doador e C11 - C12 e C15 - C16 como acceptor possuem energia entre 21 e 32 kcal/mol. Já C15 - C16 como doador e C11 - C12 e C13 - C14 como acceptor possui energia de 50 a 55 kcal/mol. Para o outro substituinte, o anel benzênico com as ligações C22-C23, C24-C25 e C26-C27 atuando como doadores e

acceptores possuem energias entre 16 e 25 kcal/mol. No anel benzênico as ligações C-C de C33 a C37 possuem interações com energias entre 15 a 21 kcal/mol e a interação C32 - C33 e C35 - C36 com 47,44 kcal/mol. Ainda no mesmo anel, temos a interação entre C32 - C33 e C34 - H41 com 25,65 kcal/mol e entre C35 - H40 e C36 - C37 com 11,30 kcal/mol. Entre o heterociclo e os anéis benzênicos as interações do doador C30 - N42 e dos acceptores C24 - C25 e C32 - C33 possuem energias de 11,88 e 24,49 kcal/mol, respectivamente. Já entre o doador C32 - C33 e o acceptor C30 - N42 a energia é de 15,53 kcal/mol.

Podem-se observar interações entre os dois substituintes com altas energias de estabilização. Os doadores C1-C6, C1-H52 e C3-H50 interagem com as ligações C-C e C-H do anel benzênico C32 a C37 e com a ligação C33-N42 com energias maiores que 100 kcal/mol. Os maiores valores encontrados são entre o doador C1 - H52 e os acceptores C34 - H41 com energia de 459,78 kcal/mol, C35 - C36 com energia de 429,42 kcal/mol, C33 - N42 com energia de 576,84 kcal/mol e C33 - C34 com energia de 669,07 kcal/mol. A ligação C9 - C11 entre o heterociclo e o substituinte interage com os acceptores C-C, C-H e C-N do anel benzênico C32 a C37 com energias de 198 a 274 kcal/mol. Também observa-se interações com energias entre 100 e 200 kcal/mol entre as ligações dos anéis benzênicos C22 a C27 e C32 a C37. Os doadores C20 - N21, N21 - C22 e N21 - H45 também interagem com o anel benzênico C32 a C37 com altos valores de energia, de 120 a 350 kcal/mol.

As interações do tipo $n-\pi^*$ possuem energias entre 10 e 38 kcal/mol. Para a estrutura 2 não se observa interações entre os nitrogênios e a ligação C-S como na estrutura 1. Para E2 a interação $n-\pi^*$ com maior energia é entre o doador O10 e acceptor N8 - C9 com 38,29 kcal/mol. Os nitrogênios do grupo tiourea N19 e N21 possuem interação com as ligações dos anéis benzênicos C12-C13 e C22-C23 com energias entre 25 e 30 kcal/mol.

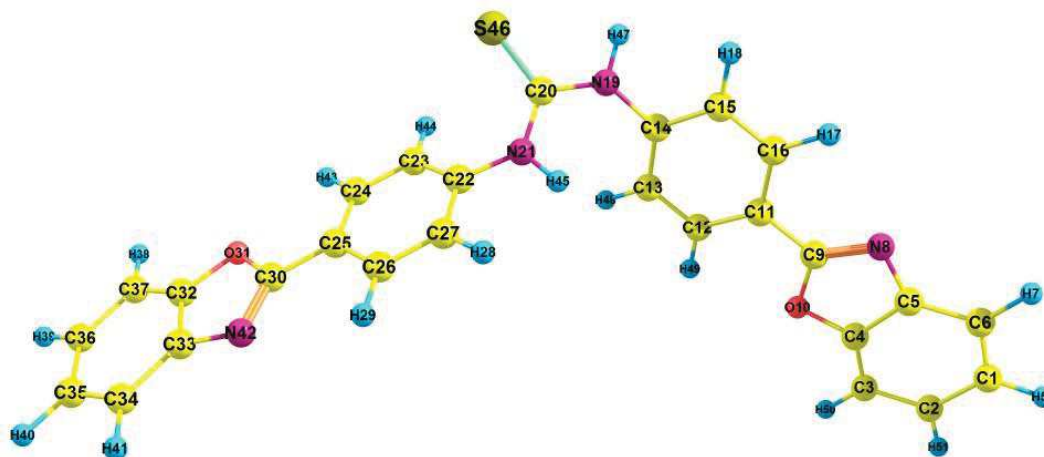


Figura 22: Estrutura 2.

Tabela 21: Interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock da análise NBO para a estrutura 2. Somente os valores de maior E(2) são apresentados na tabela.

| Doador(i) | tipo | Aceptor(j) | tipo | E(2) kcal/mol | E(j)-E(i) | F(i,j) |
|-----------|-----------|------------|---------|---------------|-----------|--------|
| C1 - C6 | π | C2 - C3 | π^* | 37,33 | 0,14 | 0,06 |
| | π | C4 - C5 | π^* | 45,67 | 0,13 | 0,07 |
| | π | C33 - C34 | π^* | 116,65 | 4,64 | 0,71 |
| | π | C34 - H41 | π^* | 113,80 | 3,27 | 0,59 |
| | π | C35 - C36 | π^* | 111,49 | 4,10 | 0,65 |
| C2 - C3 | π | C1- C6 | π^* | 20,13 | 0,30 | 0,07 |
| | π | C4 - C5 | π^* | 22,82 | 0,28 | 0,08 |
| C4 - C5 | π | C1- C6 | π^* | 18,49 | 0,31 | 0,07 |
| | π | C2 - C3 | π^* | 19,24 | 0,30 | 0,07 |
| | π | N8 - C9 | π^* | 11,65 | 0,28 | 0,05 |
| C1 - H52 | π | C2 - C3 | π^* | 25,80 | 0,42 | 0,09 |
| | π | C5 - C6 | π^* | 15,60 | 0,42 | 0,07 |
| | π | C33 - C34 | π^* | 669,07 | 4,39 | 1,53 |
| | π | C33 - N42 | π^* | 576,84 | 1,36 | 0,79 |
| | π | C34 - C35 | π^* | 108,27 | 1,54 | 0,37 |
| | π | C34 - H41 | π^* | 117,76 | 0,21 | 0,15 |
| | π | C34 - H41 | π^* | 459,78 | 3,02 | 1,06 |
| | π | C35 - C36 | π^* | 429,42 | 3,85 | 1,15 |
| | π | C35 - H40 | π^* | 112,88 | 6,23 | 0,75 |
| π | C36 - C37 | π^* | 106,08 | 6,04 | 0,72 | |

| | | | | | | |
|-----------|-------|-----------|---------|--------|------|------|
| | π | C36 - H39 | π^* | 168,96 | 6,01 | 0,90 |
| | π | C37 - H38 | π^* | 111,85 | 4,88 | 0,66 |
| C3 - H50 | π | C33 - C34 | π^* | 192,61 | 4,79 | 0,86 |
| | π | C33 - N42 | π^* | 140,93 | 1,77 | 0,45 |
| | π | C34 - H41 | π^* | 211,89 | 3,43 | 0,76 |
| | π | C35 - C36 | π^* | 209,77 | 4,26 | 0,85 |
| N8 - C9 | π | C4 - C5 | π^* | 25,11 | 0,25 | 0,08 |
| | π | C11 - C12 | π^* | 12,79 | 0,25 | 0,05 |
| C9 - C11 | π | C33 - C34 | π^* | 273,95 | 4,81 | 1,03 |
| | π | C33 - N42 | π^* | 198,77 | 1,78 | 0,53 |
| | π | C34 - H41 | π^* | 230,43 | 3,44 | 0,80 |
| | π | C35 - C36 | π^* | 199,63 | 4,27 | 0,83 |
| | π | C36 - H39 | π^* | 252,66 | 6,43 | 1,14 |
| C11 - C12 | π | N8 - C9 | π^* | 27,53 | 0,24 | 0,07 |
| | π | C13 - C14 | π^* | 21,91 | 0,27 | 0,07 |
| | π | C15 - C16 | π^* | 23,99 | 0,27 | 0,07 |
| | π | C35 - C36 | π^* | 130,53 | 4,53 | 0,69 |
| C11 - C16 | π | C37 - H38 | π^* | 125,64 | 5,47 | 0,74 |
| C13 - C14 | π | C11 - C12 | π^* | 32,11 | 0,24 | 0,08 |
| | π | C15 - C16 | π^* | 21,75 | 0,24 | 0,07 |
| C14 - C15 | π | C33 - C34 | π^* | 202,22 | 4,87 | 0,89 |
| | π | C33 - N42 | π^* | 133,66 | 1,85 | 0,44 |
| | π | C34 - C35 | π^* | 161,49 | 2,03 | 0,51 |
| | π | C34 - H41 | π^* | 141,16 | 3,51 | 0,63 |
| | π | C35 - C36 | π^* | 111,03 | 4,33 | 0,62 |
| | π | C35 - H40 | π^* | 212,33 | 6,71 | 1,07 |
| C15 - C16 | π | C11 - C12 | π^* | 50,45 | 0,11 | 0,07 |
| | π | C13 - C14 | π^* | 55,26 | 0,12 | 0,07 |
| | π | C35 - C36 | π^* | 100,81 | 4,61 | 0,66 |
| | π | C34 - H41 | π^* | 136,66 | 3,25 | 0,65 |
| C20 - N21 | π | C35 - H40 | π^* | 121,06 | 7,01 | 0,82 |
| N21 - C22 | π | C34 - C35 | π^* | 224,62 | 2,07 | 0,61 |
| | π | C34 - C35 | π^* | 151,45 | 0,73 | 0,32 |
| | π | C35 - H40 | π^* | 349,56 | 6,75 | 1,37 |
| N21 - H45 | π | C36 - H39 | π^* | 162,99 | 6,54 | 0,93 |
| C22 - C23 | π | C24 - C25 | π^* | 21,94 | 0,33 | 0,08 |
| | π | C26 - C27 | π^* | 16,10 | 0,33 | 0,07 |

| | | | | | | |
|-----------|-------|-----------|---------|--------|------|------|
| C23 - C24 | π | C35 - C36 | π^* | 103,69 | 4,60 | 0,62 |
| C24 - C25 | π | C22 - C23 | π^* | 20,16 | 0,29 | 0,07 |
| | π | C26 - C27 | π^* | 19,17 | 0,33 | 0,07 |
| C26 - C27 | π | C22 - C23 | π^* | 25,03 | 0,27 | 0,08 |
| | π | C24 - C25 | π^* | 23,44 | 0,31 | 0,08 |
| C30 - N42 | π | C35 - C36 | π^* | 72,12 | 4,79 | 0,53 |
| | π | C24 - C25 | π^* | 11,88 | 0,38 | 0,07 |
| | π | C32 - C33 | π^* | 24,49 | 0,37 | 0,09 |
| C32 - C33 | π | C33 - C34 | π^* | 14,95 | 5,18 | 0,25 |
| | π | C34 - H41 | π^* | 25,65 | 3,81 | 0,28 |
| | π | C35 - C36 | π^* | 47,44 | 4,64 | 0,42 |
| | π | C30 - N42 | π^* | 15,53 | 0,24 | 0,06 |
| | π | C34 - C35 | π^* | 20,87 | 0,58 | 0,10 |
| C34 - C35 | π | C32 - C33 | π^* | 20,75 | 0,29 | 0,07 |
| C35 - H40 | π | C36 - C37 | π^* | 11,30 | 4,61 | 0,22 |
| C36 - C37 | π | C32 - C33 | π^* | 20,62 | 0,31 | 0,07 |
| N8 | n | C9 - O10 | π^* | 13,50 | 0,75 | 0,09 |
| O10 | n | C4 - C5 | π^* | 25,11 | 0,38 | 0,09 |
| | n | N8 - C9 | π^* | 38,29 | 0,36 | 0,07 |
| N19 | n | C13 - C14 | π^* | 24,26 | 0,32 | 0,08 |
| N21 | n | C22 - C23 | π^* | 30,80 | 0,31 | 0,09 |
| O31 | n | C30 - N42 | π^* | 37,46 | 0,37 | 0,11 |
| | n | C32 - C33 | π^* | 21,30 | 0,41 | 0,09 |
| N42 | n | C30 - O31 | π^* | 13,44 | 0,75 | 0,09 |
| S46 | n | N19 - C20 | π^* | 10,76 | 0,67 | 0,08 |
| | n | C20 - N21 | π^* | 12,86 | 0,67 | 0,08 |

Para a estrutura 3, são diversas as interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock, visto que a molécula apresenta 44 átomos e uma grande conjugação. Portanto, na Tabela 22 são apresentadas somente algumas interações com maior energia E(2). Assim como na estrutura 2, além das interações entre ligações adjacentes, há interações de ligações entre os dois substituintes da molécula. Para as interações entre ligações adjacentes, as ligações C1 a C6 do anel benzênico possui energia entre 19 e 25 kcal/mol. O doador C4 - C5 e o acceptor N8 - C9 possui energia de 11,82 kcal/mol e N8 - C9 como doador e C4 - C5 como acceptor possui energia de 17,44 kcal/mol. Para o anel benzênico C11 a C16 as energias de interações são de 10 a 25 kcal/mol e para o anel benzênico C21 a C26 as energias ficam entre

10 e 23 kcal/mol, exceto para interação do doador C21 – C22 eceptor C25 – C26 que possui energia de 92,17 kcal/mol.

Entre os dois substituintes pode-se observar as interações π e π^* com grandes valores de energia. Em geral, os maiores doadores se encontram no substituinte 2-(2'-hidroxifenil) benzazólico e os maiores aceptores no substituinte ácido. Isso se deve ao fato do grupo COOH ter a característica de ser retirador de elétrons. As ligações C11-H44 e C9-C11 do substituinte 2-(2'-hidroxifenil) benzazólico são doadores e interagem com as ligações C-C e C-O do substituinte ácido. A ligação C14 - H38 da benzazola é doadora da ligação O30 - H31 do substituinte ácido. No grupo tioureia, o N20 forma duas ligações do tipo doador, N20 - C21 e N20 - H35 e os aceptores também se encontram no substituinte ácido, sendo a maior energia encontrada de 465,41 kcal/mol para o receptor O30 - H31. Também há grande interação entre C-C e C-O dentro do substituinte ácido.

Para as interações do tipo $n-\pi^*$, assim como na estrutura 2, não há interação entre os nitrogênios do grupo tioureia e a ligação C-S. As interações de maiores energias são entre o doador C11 e os aceptores N8 - C9 e C15 - C16, com energias de 86,86 e 76,19 kcal/mol, respectivamente. A interação entre O10 e o receptor N8-C9 também apresentam alta energia, com 41,64 kcal/mol. As demais energias do tipo $n-\pi^*$ apresentam valores entre 10 e 34 kcal/mol.

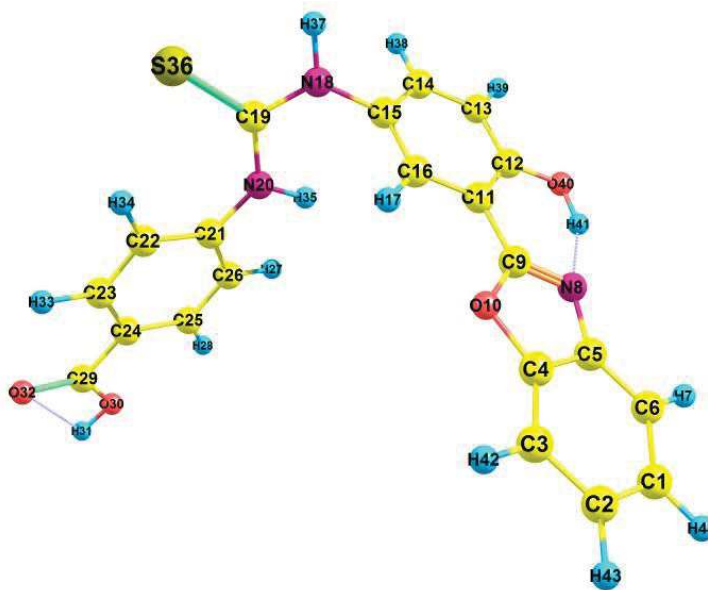


Figura 23: Estrutura 3.

Tabela 22: Interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock da análise NBO para a estrutura 3. Somente os valores de maior E(2) são apresentados na tabela.

| Doador(i) | tipo | Aceptor(j) | Tipo | E(2) kcal/mol | E(j)-E(i) | F(i,j) |
|-----------|-------|------------|---------|---------------|-----------|--------|
| C1 - C6 | π | C2 - C3 | π^* | 24,19 | 0,25 | 0,07 |
| | π | C4 - C5 | π^* | 24,87 | 0,24 | 0,07 |
| C2 - C3 | π | C1 - C6 | π^* | 20,17 | 0,30 | 0,07 |
| | π | C4 - C5 | π^* | 23,28 | 0,28 | 0,08 |
| C4 - C5 | π | C1 - C6 | π^* | 18,32 | 0,31 | 0,07 |
| | π | C2 - C3 | π^* | 19,25 | 0,31 | 0,07 |
| | π | N8 - C9 | π^* | 11,82 | 0,27 | 0,05 |
| C1 - H44 | π | C24 - C25 | π^* | 190,25 | 2,69 | 0,64 |
| | π | C24 - C29 | π^* | 105,25 | 1,20 | 0,32 |
| | π | C25 - C26 | π^* | 183,83 | 2,54 | 0,61 |
| | π | C25 - C26 | π^* | 139,29 | 0,74 | 0,31 |
| | π | C29 - O30 | π^* | 300,91 | 6,44 | 1,26 |
| N8 - C9 | π | C4 - C5 | π^* | 17,44 | 0,35 | 0,08 |
| C9 - C11 | π | C24 - C25 | π^* | 197,49 | 2,88 | 0,67 |
| | π | C24 - C29 | π^* | 99,79 | 1,39 | 0,34 |
| | π | C25 - C26 | π^* | 138,91 | 2,73 | 0,55 |
| | π | C29 - O30 | π^* | 246,93 | 6,62 | 1,16 |
| C13 - C14 | π | C15 - C16 | π^* | 20,63 | 0,26 | 0,07 |
| C15 - C16 | π | C13 - C14 | π^* | 23,41 | 0,29 | 0,07 |
| C16 - H17 | π | C25 - C26 | π^* | 10,54 | 2,81 | 0,15 |
| C14 - H38 | π | O30 - H31 | π^* | 298,47 | 6,60 | 1,26 |
| N20 - C21 | π | C25 - C26 | π^* | 10,36 | 2,98 | 0,16 |
| | π | C25 - H28 | π^* | 35,44 | 1,48 | 0,20 |
| | π | C26 - H27 | π^* | 14,88 | 1,21 | 0,12 |
| | π | C29 - O32 | π^* | 128,14 | 5,41 | 0,80 |
| N20 - H35 | π | C24 - C25 | π^* | 130,54 | 2,69 | 0,53 |
| | π | O30 - H31 | π^* | 465,41 | 6,60 | 1,57 |
| C21 - C22 | π | C25 - C26 | π^* | 92,17 | 0,95 | 0,28 |
| | π | C23 - C24 | π^* | 22,16 | 0,36 | 0,08 |
| | π | C25 - C26 | π^* | 127,62 | 2,75 | 0,53 |
| | π | O30 - H31 | π^* | 213,72 | 6,80 | 1,08 |
| C23 - C24 | π | C21 - C22 | π^* | 19,96 | 0,28 | 0,07 |
| | π | C25 - C26 | π^* | 10,38 | 0,74 | 0,08 |
| C25 - C26 | π | C21 - C22 | π^* | 23,00 | 0,29 | 0,07 |
| | π | C23 - C24 | π^* | 15,94 | 0,35 | 0,07 |
| N8 | n | C9 - O10 | π^* | 11,86 | 0,77 | 0,09 |
| | n | O40 - H41 | π^* | 26,62 | 0,94 | 0,14 |
| O10 | n | C4 - C5 | π^* | 24,20 | 0,38 | 0,09 |
| | n | N8 - C9 | π^* | 41,64 | 0,36 | 0,11 |
| C11 | n | N8 - C9 | π^* | 86,86 | 0,12 | 0,11 |
| | n | C15 - C16 | π^* | 76,19 | 0,15 | 0,11 |
| N20 | n | C21 - C22 | π^* | 33,96 | 0,31 | 0,09 |
| O32 | n | C24 - C29 | π^* | 10,59 | 1,24 | 0,10 |

5. CONCLUSÃO

O estudo fotofísico das estruturas E1, E2 e E3 foi realizado utilizando o método TDDFT com os funcionais PBE1PBE e M06. Primeiro foi realizada a otimização geométrica das estruturas nos estados fundamental e excitado com a inclusão do efeito do solvente utilizando o método PCM. Para as três estruturas estudadas, a conformação de mais baixa energia obtida foi com os hidrogênios do grupo tioureia na posição anti e fora do plano. Para as estruturas 1 e 2, foi observada uma mudança na geometria entre os estados fundamental e excitado e também diferenças nos comprimentos de ligação, principalmente no grupo tioureia. Para a estrutura 3, como existe a característica ESIPT, foi realizada a otimização geométrica no estado excitado para a forma enol e também para o seu tautômero na forma ceto. Entre as formas do estado fundamental e excitado, não foram observadas grandes mudanças nas geometrias e comprimentos de ligação. Para os três solventes estudados, DMSO, DCM e DIOX, não foram observadas muitas diferenças nas geometrias obtidas. Entre os dois funcionais estudados, o M06 apresentou maiores problemas para convergência de algumas estruturas.

Os valores de momento de dipolo obtidos para as estruturas variaram conforme o solvente utilizado. Quanto maior o valor da constante dielétrica do solvente, maior o valor do momento de dipolo. Para as estruturas 1 e 2, o momento de dipolo obtido para o estado excitado foi maior que para o estado fundamental. Já para a estrutura 3, os valores obtidos para o estado excitado foram menores que para o estado fundamental, sendo os valores para a forma ceto maiores que para forma enol. Para avaliar a distribuição eletrônica das moléculas, foi realizada a superfície de potencial eletrostático. Para as três estruturas se observou uma baixa densidade eletrônica na região das ligações N-H do grupo tioureia. As regiões de mais alta densidade eletrônica se encontraram no enxofre do grupo tioureia e nos substituintes ácido -COOH para as estruturas 1 e 3 e nos heterociclos das estruturas 2 e 3. Entre os estados fundamental e excitado pode-se perceber diferenças na distribuição da densidade eletrônica.

Foram realizados os cálculos TDDFT de absorção e emissão para as estruturas estudadas. O maior comprimento de onda obtido foi para a estrutura 2, entre 351 a 359 nm. Para a estrutura 1 os comprimentos de onda obtidos ficaram em torno de 315 nm e para a estrutura 3 foram obtidos os menores valores, entre 291 a 302 nm. Entre os diferentes solventes utilizados foram observados pequenos deslocamentos nos máximos de absorção. Para as três estruturas, os resultados teóricos estão de acordo com os dados experimentais.

Para os cálculos de emissão das estruturas 1 e 2, não foram obtidos resultados de acordo com os dados experimentais. Já para a estrutura 3, os resultados de emissão das estruturas nas formas enol e ceto ficaram próximas aos dados experimentais, com maiores erros para a forma enol.

Os orbitais de fronteira foram analisados e assim pode-se observar que as transições de maiores forças de oscilador são do tipo π - π^* . As diferenças de energia entre os orbitais HOMO e LUMO foram menores para a estrutura 2, indicando que há uma maior conjugação na molécula. Entre os diferentes solventes e funcionais estudados pode-se observar diferenças nas energias calculadas para os orbitais de fronteira.

Para avaliar a estrutura eletrônica nas estruturas, foi realizada a análise NBO. A partir da energia de interação de perturbação de segunda ordem da matriz de Fock, pode-se avaliar a interação entre doadores e aceptores da molécula. Para as três estruturas pode-se observar uma grande conjugação das ligações dos anéis aromáticos. Para a estrutura 1 se observou uma grande estabilização das interações do tipo n - π^* do grupo tioureia. Para as estruturas 2 e 3 pode-se observar um maior número de interações, sendo as com maiores energias as que envolvem os substituintes heterociclos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹Braslavsky, S. E.; *Pure Appl. Chem.*; **2007**, 79, 293–465.
- ²González, L.; Escudero, D.; Serrano-Andrés, L. *Chem. Phys. Chem.*; **2012**, 13, 28 – 51.
- ³Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J.; *J. Chem. Phys.*; **1998**, 109, 8218.
- ⁴Adamo, C.; Jacquemin, D.; *Chem. Soc. Rev.*; **2013**, 42, 845-856.
- ⁵ Mukherjee, K. K. R. *Fundamentals of Photochemistry*, 1a ed., Wiley: Calcutta, 1978.
- ⁶Farzanfar, J.; Ghasemi, K.; Rezvani, A.R.; et. al.; *J. Inorg. Biochem.*; **2015**, 147, 54–64.
- ⁷Bregovic, V. B.; Basaric, N.; Mlinaric-Majerski, K.; *Coord. Chem. Rev.*; **2015**, 295, 80–124.
- ⁸ Singh, G.; Saroa, A.; Rani, S., et. al.; *Polyhedron*; **2016**, 112, 51–60.
- ⁹Gil, D. G.; Lestard, M.E. D.; Et. al.; *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*; **2015**, 145, 553–562.
- ¹⁰Ghosh, K., Adhikari, S.; Et. al.; *J. Mol. Struct.*; **2011**, 1004, 193–203.
- ¹¹ Szabo, A.; Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, INC.: New York, 1996.
- ¹² Castro, M. A.; Canuto, S.; O Método Hartree-Fock. In *Métodos de química teórica e modelagem molecular*; Morgon, N. H.; Coutinho, K. Editora Livraria da Física: São Paulo, 2007.
- ¹³Alcácer, L. *Introdução à Química Quântica Computacional*. Editora IST Press: Lisboa, 2007.
- ¹⁴Geerlings, P.; De Proft, F., Langenaeker, W; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793-1873.
- ¹⁵Thomas, L. H. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*; **1927**, 23, 542-548.
- ¹⁶Fermi, E.; *Rend. Accad.Naz.Lincei*; **1927**, 6, 602-607.
- ¹⁷Dirac, P. A. M.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*; **1930**, 26, 376-385.
- ¹⁸Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B*; **1964**, 136, 864-871.
- ¹⁹ Duarte, H. A.; Rocha, W. R.; Teoria do Funcional da Densidade; In *Métodos de química teórica e modelagem molecular*; Morgon, N. H.; Coutinho, K. Editora Livraria da Física: São Paulo, 2007.

-
- ²⁰Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.*; **1965**, 140, 1133-1138.
- ²¹Runge, E.; Gross, E. K. U.; *Phys. Rev. Lett.*; **1984**, 52, 997-1000.
- ²²Faassen, M.; Burke, K.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2009**, 11, 4437–4450.
- ²³Marques, M. A. L.; Oliveira, M. J. T.; Burnus, T.; *Comp. Phys. Comm.*; **2012**, 183, 2272–2281
- ²⁴ http://www.tddft.org/programs/octopus/wiki/index.php/Libxc_3.0_functionals, acesso em 20 de outubro de 2016.
- ²⁵Cramer, C. J.; *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2aed.; John Wiley & Sons Ltd.: Inglaterra, **2004**.
- ²⁶Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, 2aed.; John Wiley & Sons Ltd.: Inglaterra, **2007**.
- ²⁷Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865-68
- ²⁸Adamo, C.; Barone, V.; *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 6158-69
- ²⁹Zhao, Y.; Schultz, N.E.; Truhlar, D.G.; *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 161103.
- ³⁰Zhao, Y.; Truhlar, D.G.; *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 215-241.
- ³¹ Silverstein, R. M. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5a ed. Guanabara Koogan:Rio de Janeiro, **1994**.
- ³² Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3a ed., Springer: Baltimore, Maryland, USA, **2006**.
- ³³Estévez-Hernández, O.; Otazo-Sánchez, E.; et. al.; *Spectrochimica Acta Part A*; **62**, **2005**, 964–971.
- ³⁴ Zhu, S.; An, Z.; et. al.; *Dyes and Pigments*; **2015**, 116, 146-154.
- ³⁵Tarkanyi, G.; Kiraly, P.; Soos, T.; Varga, S.; *Chem. Eur. J.*; **2012**, 18, 1918;
- ³⁶ Ren, J.S.; Diprose, J.; Warren, J.; et. al.; *J. Biol. Chem.*; **2000**, 275, 5633-5639.
- ³⁷Mushtaque, M.; Jahan, M.; Ali, M.; et. al.; *J. Mol. Struct.*; **2016**, 1122, 164-174.
- ³⁸Basaran, I.; Khansari, M. E.; Pramanik, A.; et. Al.; *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56, 115–118.
- ³⁹Yuan, Y.; Liang Wang, L.; Han, Y. I.; *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 878–882.

-
- ⁴⁰ Acuña, A. U., Costela, A., Muñoz, J. M.; *J. Phys. Chem.*; **1986**, 90, 2807-2808.
- ⁴¹ Forés, M.; Duran, M.; Solà, M.; Adamowicz, L.; *J. Phys. Chem. A*; **1999**, 103, 4413-4420.
- ⁴² Das, K.; Sarkar, N.; Ghosh, A. K.; et. al.; *J. Phys. Chem.*; **1994**, 98, 9126-9132.
- ⁴³ Scalmani, G.; Frisch, M. J.; *J. Chem. Phys.*; **2010**, 132, 114110.
- ⁴⁴ Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J.; *Chem. Phys.*; **1981**, 55, 117-129.
- ⁴⁵ Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; *J. Chem. Phys.*; **1997**, 107, 3032.
- ⁴⁶ <https://www.webmo.net/>
- ⁴⁷ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et. al.; *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- ⁴⁸ Stewart, J. J. P.; *MOPAC 2016*, Version: 16.043L, Stewart Computational Chemistry.
- ⁴⁹ http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_scrf.htm
- ⁵⁰ <http://www.chemcraftprog.com/>
- ⁵¹ <http://www.gaussian.com/>
- ⁵² Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E., Weinhold, F.; *NBO Version 3.1*
- ⁵³ <http://cccbdb.nist.gov/expbondlengths1a.asp?descript=rCS>
- ⁵⁴ Choudhary, A. S.; Sekar, N.; *J. Fluoresc.*; **2015**, 25, 675–684.
- ⁵⁵ Yadav, M. P. S.; Kumar, A.; *International J. Mat. Chem.*; **2014**, 4, 51-64
- ⁵⁶ Günay, N.; Tamer, O.; *Optik*; **2016**, 127, 8782–8794.
- ⁵⁷ Silva, C. B.; *Síntese, caracterização e estudo fotofísico de novas estruturas fotoativas e seu potencial uso como sensores ópticos*; UFRGS: Dissertação de Mestrado, **2013**.
- ⁵⁸ Nagaoka, S.; Itoh, A.; Mukai, K.; Nagashima, U.; *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11385–11392
- ⁵⁹ Roberts, E. L.; Dey, J.; Warner, I. M.; *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 5296–5301
- ⁶⁰ Sridevi, C.; Shanthi, G.; Velraj, G.; *Spectrochim. Acta Part A*; **2012**, 89, 46–54.
- ⁶¹ Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F.; *Comput. Mol. Sci.*; **2012**, 2, 1–42.
- ⁶² Weinhold, F.; Landis, C. R.; *Discovering chemistry with natural bond orbitals*, John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, **2012**.

APÊNDICES

Tabela A1: Comprimento de onda (λ) e força de oscilador (f) para as transições da estrutura 1.

| Solv. | Funcional | Transição | λ (nm) | f | Contribuição (%) | |
|-------|-----------|-----------------------|----------------|--------|----------------------------|----|
| DMSO | PBE1PBE | $S_0 \rightarrow S_1$ | 361,71 | 0,0192 | HOMO \rightarrow LUMO | 87 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 317,18 | 0,3974 | HOMO -1 \rightarrow LUMO | 97 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 314,38 | 0,7560 | HOMO -2 \rightarrow LUMO | 91 |
| | M06 | $S_0 \rightarrow S_1$ | 365,60 | 0,0126 | HOMO \rightarrow LUMO | 88 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 316,85 | 0,4217 | HOMO -1 \rightarrow LUMO | 95 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 315,69 | 0,7404 | HOMO -2 \rightarrow LUMO | 92 |
| DCM | PBE1PBE | $S_0 \rightarrow S_1$ | 365,60 | 0,0126 | HOMO \rightarrow LUMO | 88 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 316,85 | 0,4217 | HOMO -1 \rightarrow LUMO | 94 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 315,69 | 0,7404 | HOMO -2 \rightarrow LUMO | 90 |
| | M06 | $S_0 \rightarrow S_1$ | 373,17 | 0,0132 | HOMO \rightarrow LUMO | 88 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 318,61 | 0,3053 | HOMO -1 \rightarrow LUMO | 95 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 315,40 | 0,8093 | HOMO -2 \rightarrow LUMO | 92 |
| DIOX | PBE1PBE | $S_0 \rightarrow S_1$ | 374,88 | 0,0090 | HOMO \rightarrow LUMO | 88 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 318,91 | 0,3023 | HOMO -1 \rightarrow LUMO | 96 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 315,65 | 0,8327 | HOMO -2 \rightarrow LUMO | 95 |
| | M06 | $S_0 \rightarrow S_1$ | 383,96 | 0,0104 | HOMO \rightarrow LUMO | 87 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 321,20 | 0,2838 | HOMO -1 \rightarrow LUMO | 95 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 315,13 | 0,8080 | HOMO -2 \rightarrow LUMO | 92 |

Tabela A2: Comprimento de onda (λ) e força de oscilador (f) para as transições da estrutura 2.

| Solv. | Funcional | Transição | λ (nm) | f | Contribuição % | |
|-----------------------|-----------|-----------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|
| DMSO | PBE1PBE | $S_0 \rightarrow S_1$ | 3,3981 | 364,87 | HOMO \rightarrow LUMO | 65,52 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,5272 | 351,50 | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 52,67 |
| | | | | | HOMO \rightarrow LUMO | 23,69 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,6909 | 335,92 | HOMO-1 \rightarrow LUMO | 80,04 |
| | | $S_0 \rightarrow S_4$ | 4,0692 | 304,69 | HOMO \rightarrow LUMO+1 | 85,89 |
| | | $S_0 \rightarrow S_5$ | 4,1832 | 296,39 | HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 | 83,88 |
| | | $S_0 \rightarrow S_6$ | 4,3145 | 287,36 | HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 | 84,11 |
| | M06 | $S_0 \rightarrow S_1$ | 368,86 | 0,4005 | HOMO \rightarrow LUMO | 48,69 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 354,11 | 1,2758 | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 34,16 |
| | | | | | HOMO \rightarrow LUMO | 35,20 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 337,30 | 0,5638 | HOMO-1 \rightarrow LUMO | 69,99 |
| | | $S_0 \rightarrow S_4$ | 304,46 | 0,1962 | HOMO \rightarrow LUMO+1 | 80,59 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | | 295,96 | 0,0917 | HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 | 76,97 | |
| DCM | PBE1PBE | $S_0 \rightarrow S_1$ | 367,10 | 0,5730 | HOMO \rightarrow LUMO | 52,92 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 354,34 | 1,0452 | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 45,82 |
| | | | | | HOMO \rightarrow LUMO | 33,22 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 337,13 | 0,6011 | HOMO-1 \rightarrow LUMO | 83,23 |
| | | $S_0 \rightarrow S_4$ | 306,24 | 0,3525 | HOMO \rightarrow LUMO+1 | 85,73 |
| | | $S_0 \rightarrow S_5$ | 295,92 | 0,1277 | HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 | 84,09 |
| DIOX | PBE1PBE | $S_0 \rightarrow S_1$ | 373,16 | 0,1672 | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 62,84 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 359,31 | 1,2887 | HOMO \rightarrow LUMO | 60,47 |
| | | | | | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 22,22 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 339,44 | 0,7026 | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 82,34 |
| | | $S_0 \rightarrow S_4$ | 310,33 | 0,4865 | HOMO \rightarrow LUMO+1 | 87,73 |
| | | $S_0 \rightarrow S_5$ | 297,98 | 0,0158 | HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 | 62,29 |
| | | $S_0 \rightarrow S_6$ | 293,51 | 0,0915 | HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 | 57,85 |
| | M06 | $S_0 \rightarrow S_1$ | 382,95 | 0,1096 | HOMO-2 \rightarrow LUMO | 42,07 |
| | | | | | HOMO \rightarrow LUMO | 30,52 |
| | | $S_0 \rightarrow S_2$ | 357,82 | 1,4486 | HOMO \rightarrow LUMO | 41,16 |
| | | $S_0 \rightarrow S_3$ | 342,03 | 0,6151 | HOMO-1 \rightarrow LUMO | 75,09 |
| | | $S_0 \rightarrow S_4$ | 310,22 | 0,2671 | HOMO \rightarrow LUMO+1 | 83,28 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | | 300,84 | 0,0719 | HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 | 49,49 | |

Tabela A3: Energia de excitação E_{exc} (eV), comprimento de onda de absorção λ_{abs} (nm) e força de oscilador (f) para as transições da estrutura 3 com o funcional M06.

| DMSO/ M06 | | | | | |
|-----------------------|-----------|-----------------|--------|------------------|-------|
| Transição | E_{exc} | λ_{abs} | f | Contribuição (%) | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | 3,58 | 346 | 0,0039 | HOMO-1→LUMO+1 | 46,38 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,71 | 334 | 0,3949 | HOMO→LUMO | 60,41 |
| | | | | HOMO-1→LUMO | 23,62 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,99 | 311 | 0,0079 | HOMO-1→LUMO | 61,09 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | 4,03 | 308 | 0,1826 | HOMO→LUMO+1 | 34,70 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | 4,09 | 303 | 0,5872 | HOMO-2→LUMO+1 | 36,05 |
| $S_0 \rightarrow S_6$ | 4,22 | 294 | 0,2815 | HOMO-3→LUMO | 57,48 |
| $S_0 \rightarrow S_7$ | 4,25 | 292 | 0,1110 | HOMO-3→LUMO | 44,07 |
| DCM/M06 | | | | | |
| Transição | E_{exc} | λ_{abs} | f | Contribuição (%) | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | 3,54 | 350 | 0,0030 | HOMO→LUMO+1 | 60,23 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,69 | 336 | 0,3740 | HOMO-2→LUMO | 77,26 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,90 | 318 | 0,0054 | HOMO→LUMO | 78,39 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | 4,01 | 309 | 0,2124 | HOMO-1→LUMO+1 | 39,60 |
| | | | | HOMO-2→LUMO+1 | 43,17 |
| | | | | HOMO-2→LUMO | 29,51 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | 4,11 | 301 | 0,6119 | HOMO-2→LUMO+1 | 72,70 |
| | | | | HOMO-3→LUMO | 80,07 |
| $S_0 \rightarrow S_6$ | 4,17 | 298 | 0,0312 | HOMO-2→LUMO | 79,63 |
| $S_0 \rightarrow S_7$ | 4,22 | 294 | 0,3463 | HOMO-3→LUMO | 69,33 |
| DIOX/M06 | | | | | |
| Transição | E_{exc} | λ_{abs} | f | Contribuição (%) | |
| $S_0 \rightarrow S_1$ | 3,45 | 359 | 0,0004 | HOMO→LUMO+1 | 76,22 |
| $S_0 \rightarrow S_2$ | 3,62 | 343 | 0,2302 | HOMO-1→LUMO | 51,52 |
| $S_0 \rightarrow S_3$ | 3,68 | 337 | 0,0697 | HOMO→LUMO | 57,29 |
| | | | | HOMO-1→LUMO | 31,37 |
| $S_0 \rightarrow S_4$ | 3,94 | 315 | 0,1577 | HOMO-2→LUMO | 74,96 |
| $S_0 \rightarrow S_5$ | 4,07 | 304 | 0,1851 | HOMO-2→LUMO+1 | 54,10 |
| $S_0 \rightarrow S_6$ | 4,14 | 299 | 0,6271 | HOMO-3→LUMO | 70,60 |
| $S_0 \rightarrow S_7$ | 4,24 | 292 | 0,3847 | HOMO-2→LUMO+1 | 45,11 |

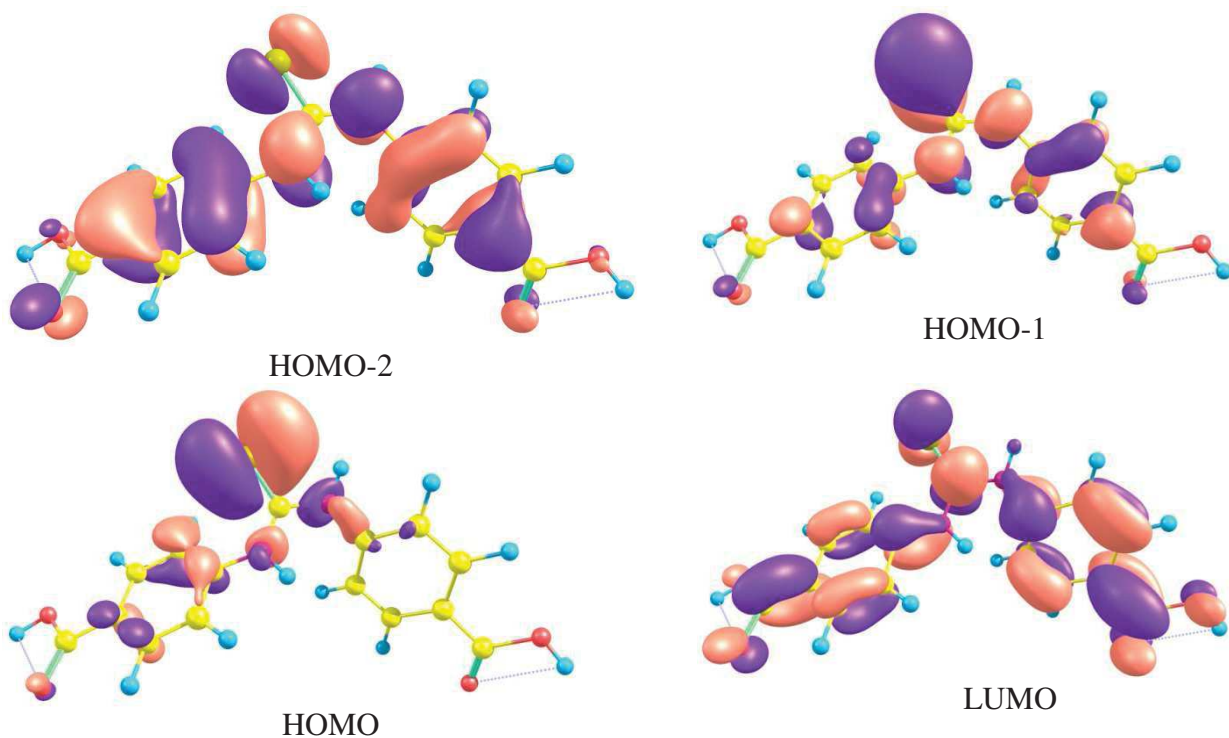


Figura A4: Orbitais da estrutura 1 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DCM.

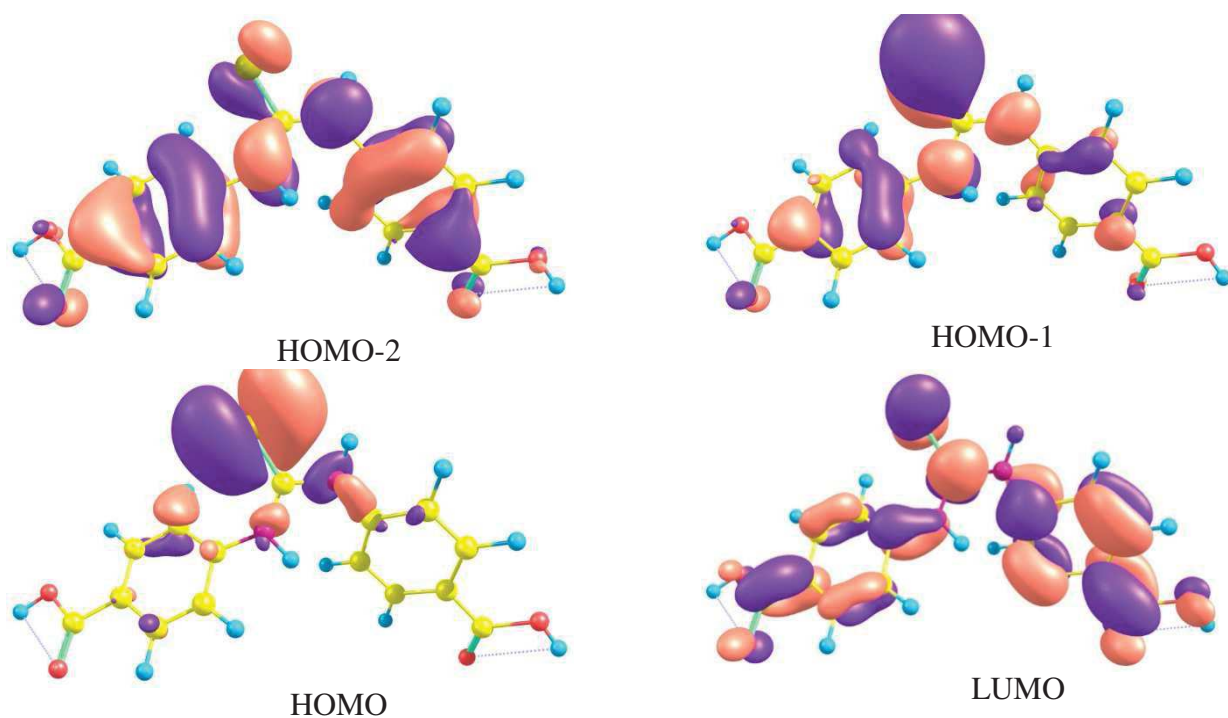


Figura A5: Orbitais da estrutura 1 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DIOX

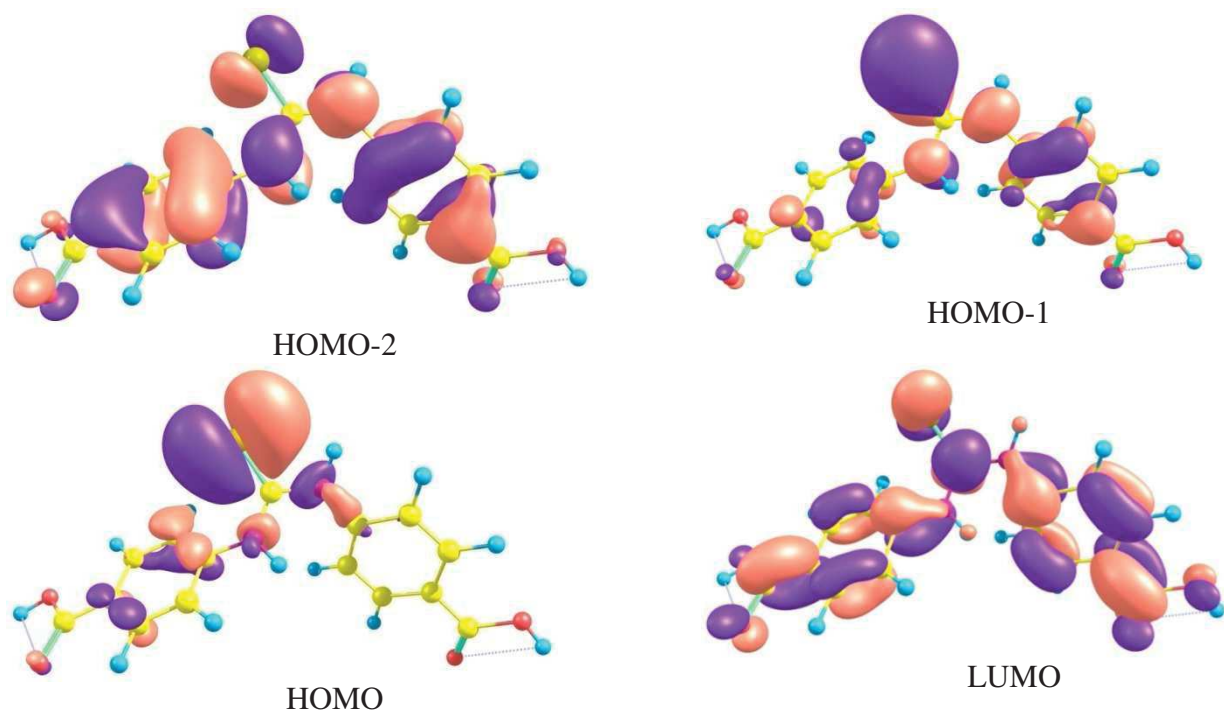


Figura A6: Orbitais da estrutura 1 no estado fundamental utilizando o funcional M06 e solvente DMSO.

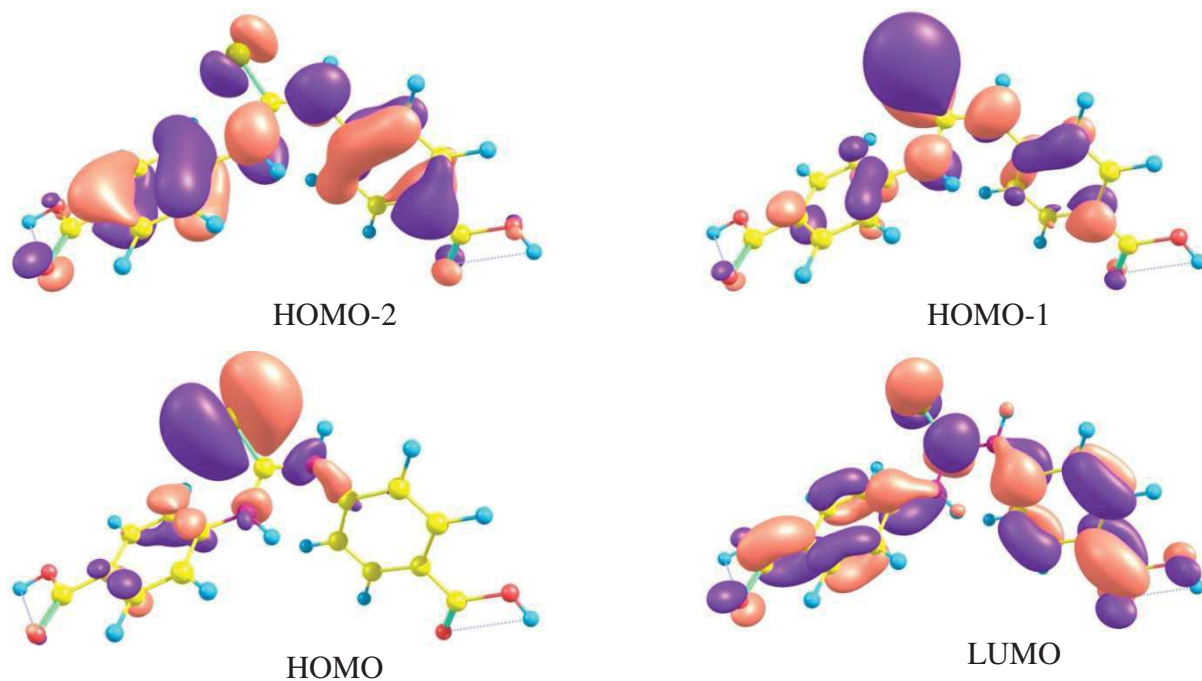


Figura A7: Orbitais da estrutura 1 no estado fundamental utilizando o funcional M06 e solvente DCM.

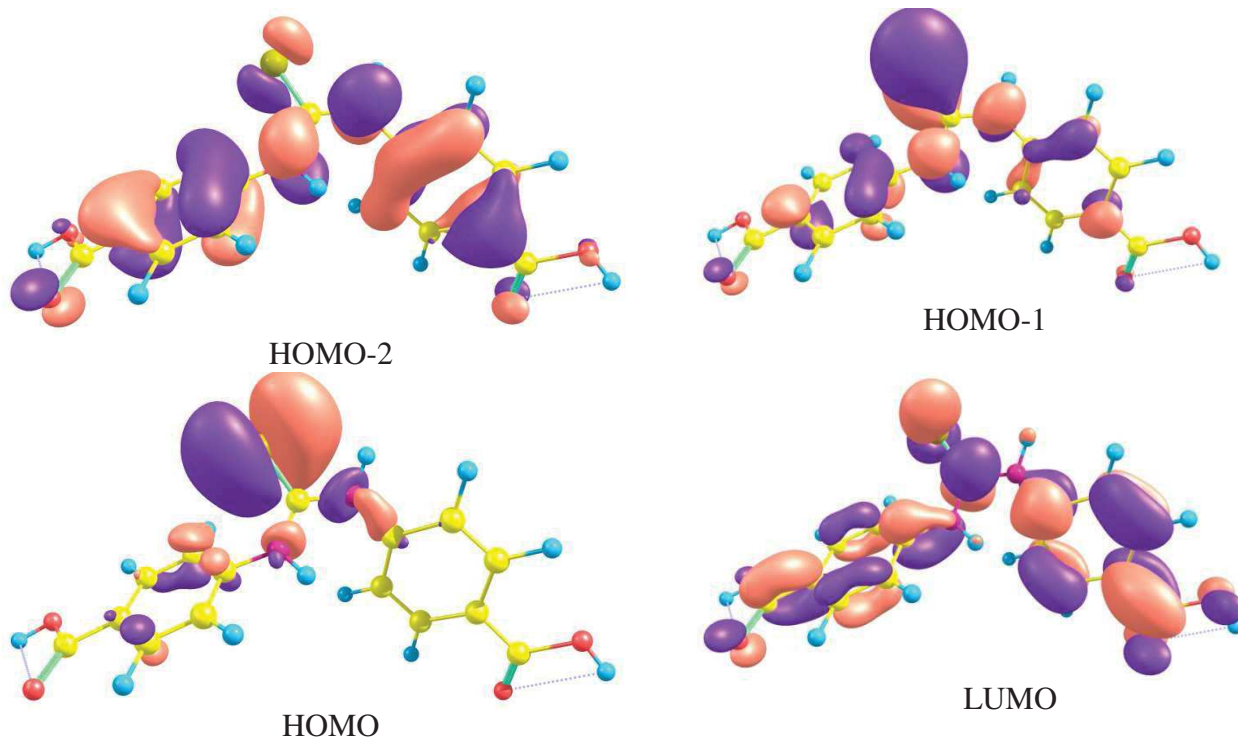
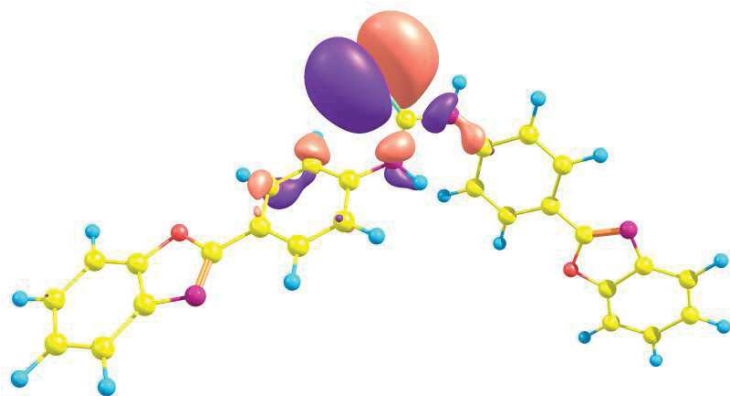
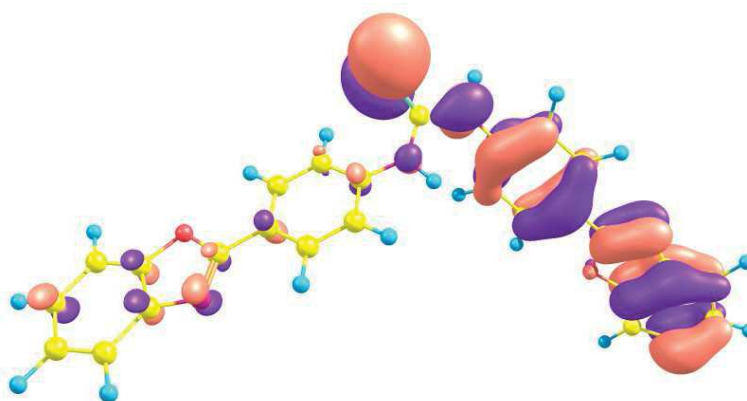


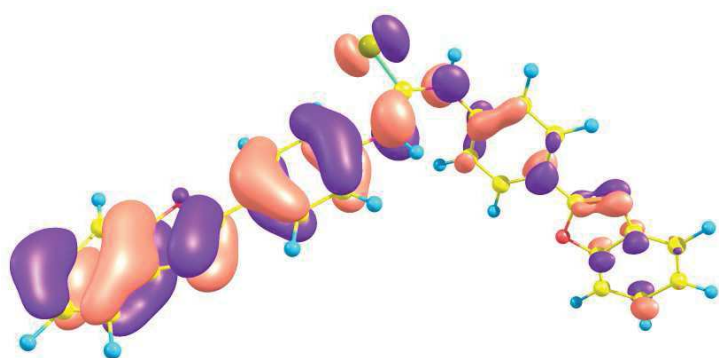
Figura A8: Orbitais da estrutura 1 no estado fundamental utilizando o funcional M06 e solvente DIOX.



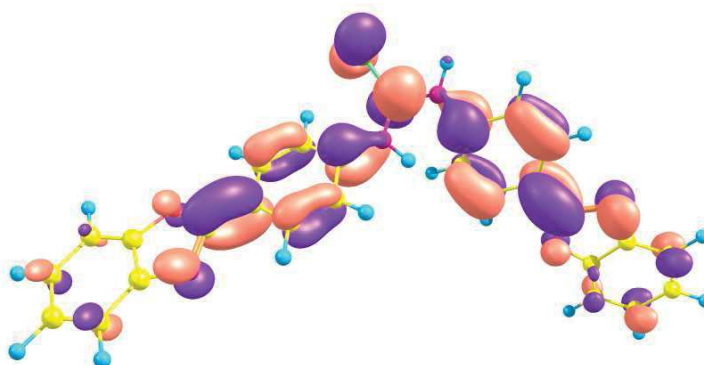
HOMO-2



HOMO-1

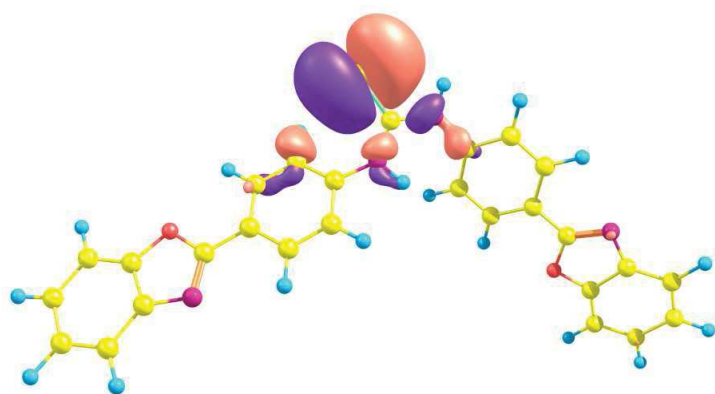


HOMO

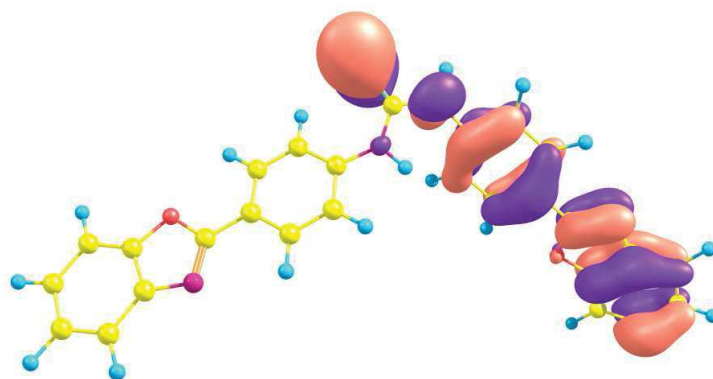


LUMO

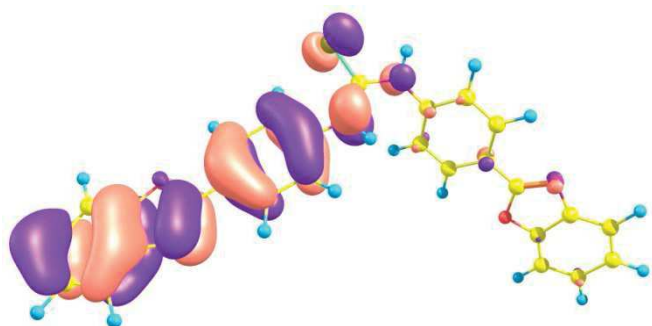
Figura A9: Orbitais da estrutura 2 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DCM.



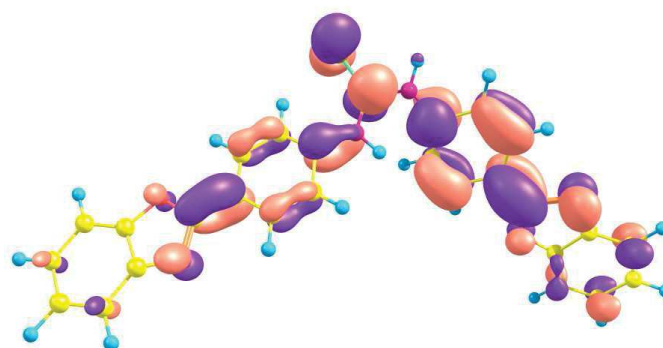
HOMO-2



HOMO-1

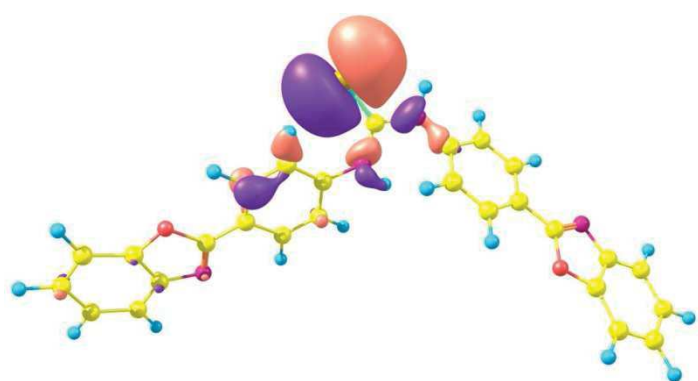


HOMO

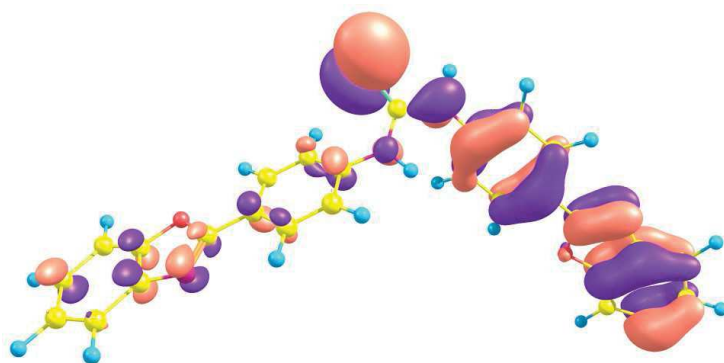


LUMO

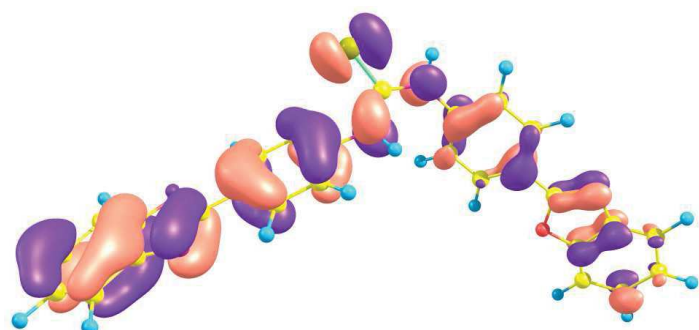
Figura A10: Orbitais da estrutura 2 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DIOX.



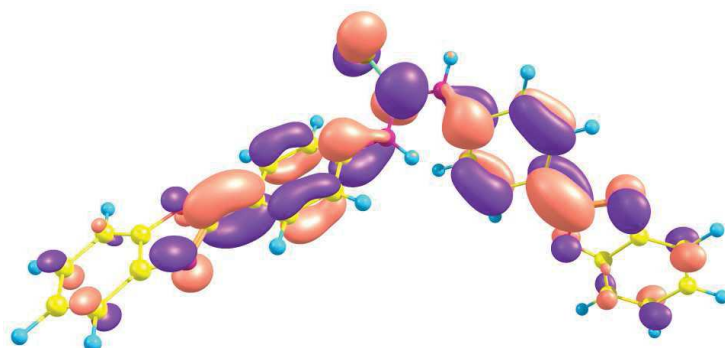
HOMO-2



HOMO-1

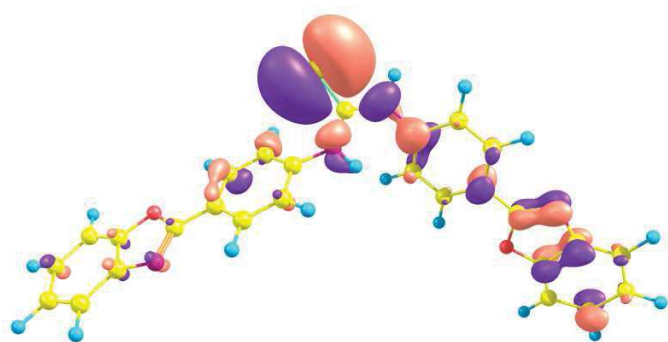


HOMO

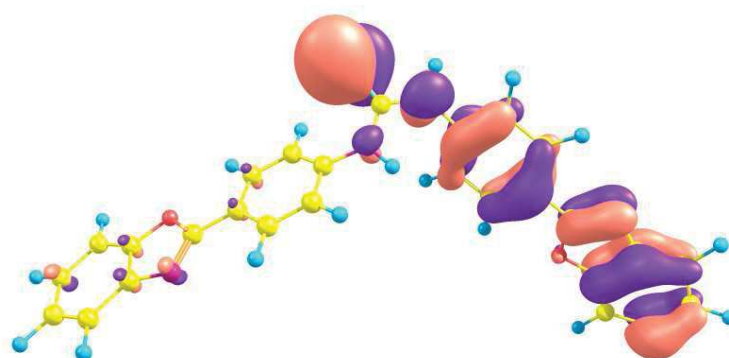


LUMO

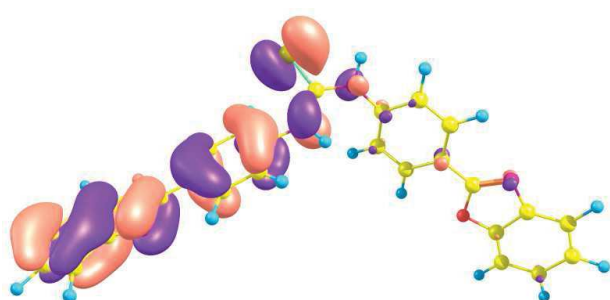
Figura A11: Orbitais da estrutura 2 no estado fundamental utilizando o M06 e solvente DMSO.



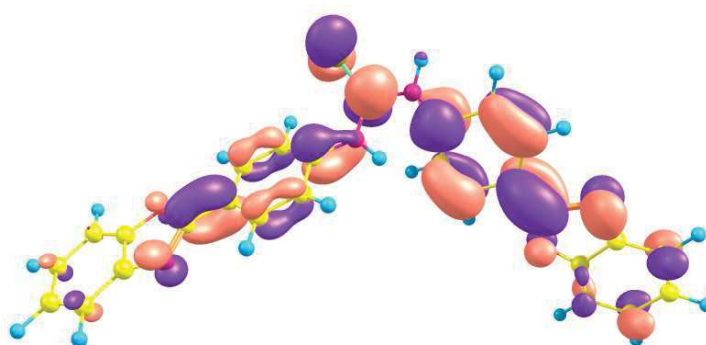
HOMO-2



HOMO-1



HOMO



LUMO

Figura A12: Orbitais da estrutura 2 no estado fundamental utilizando o funcional M06 e solvente DIOX.

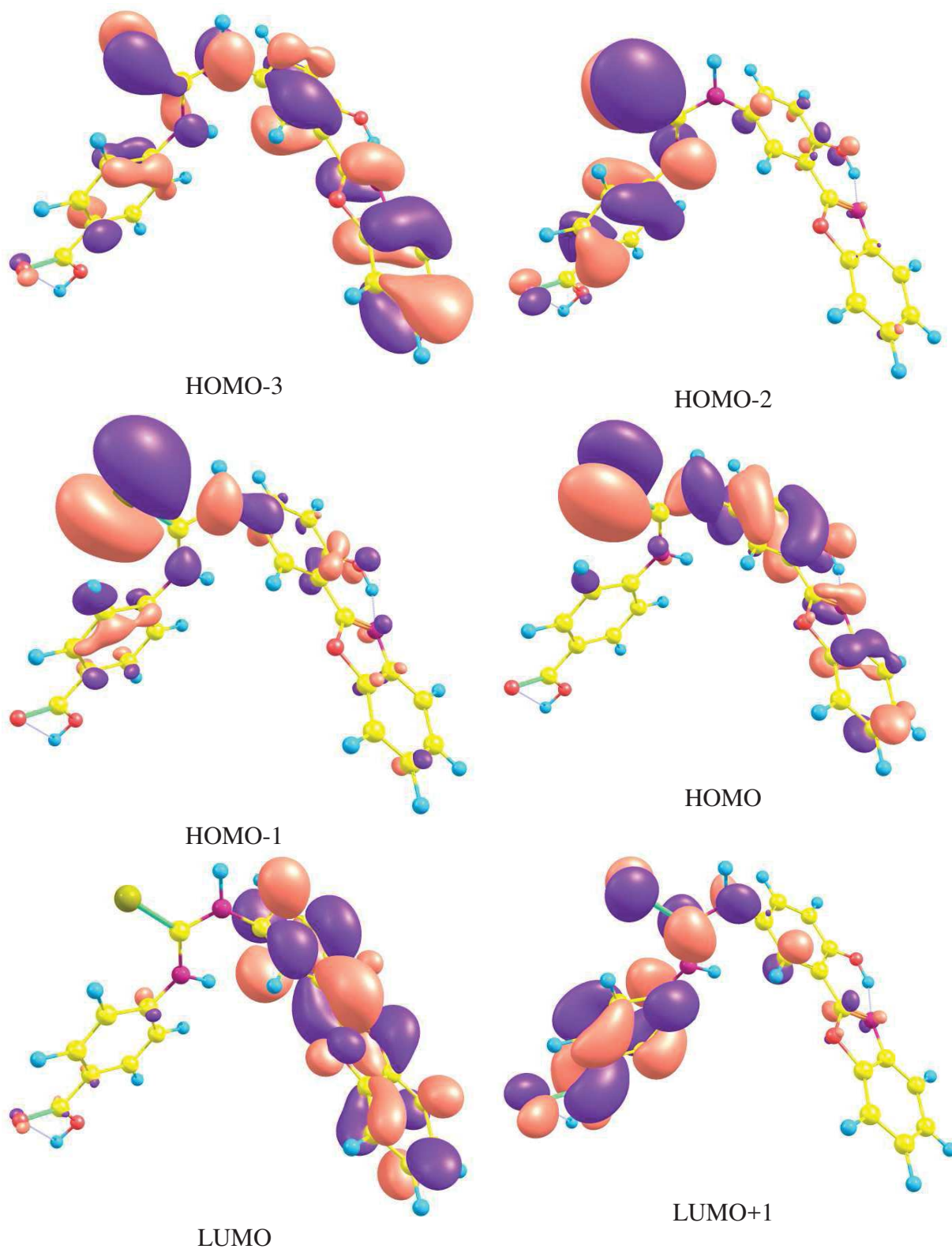


Figura A13: Orbitais da estrutura 3 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DCM.

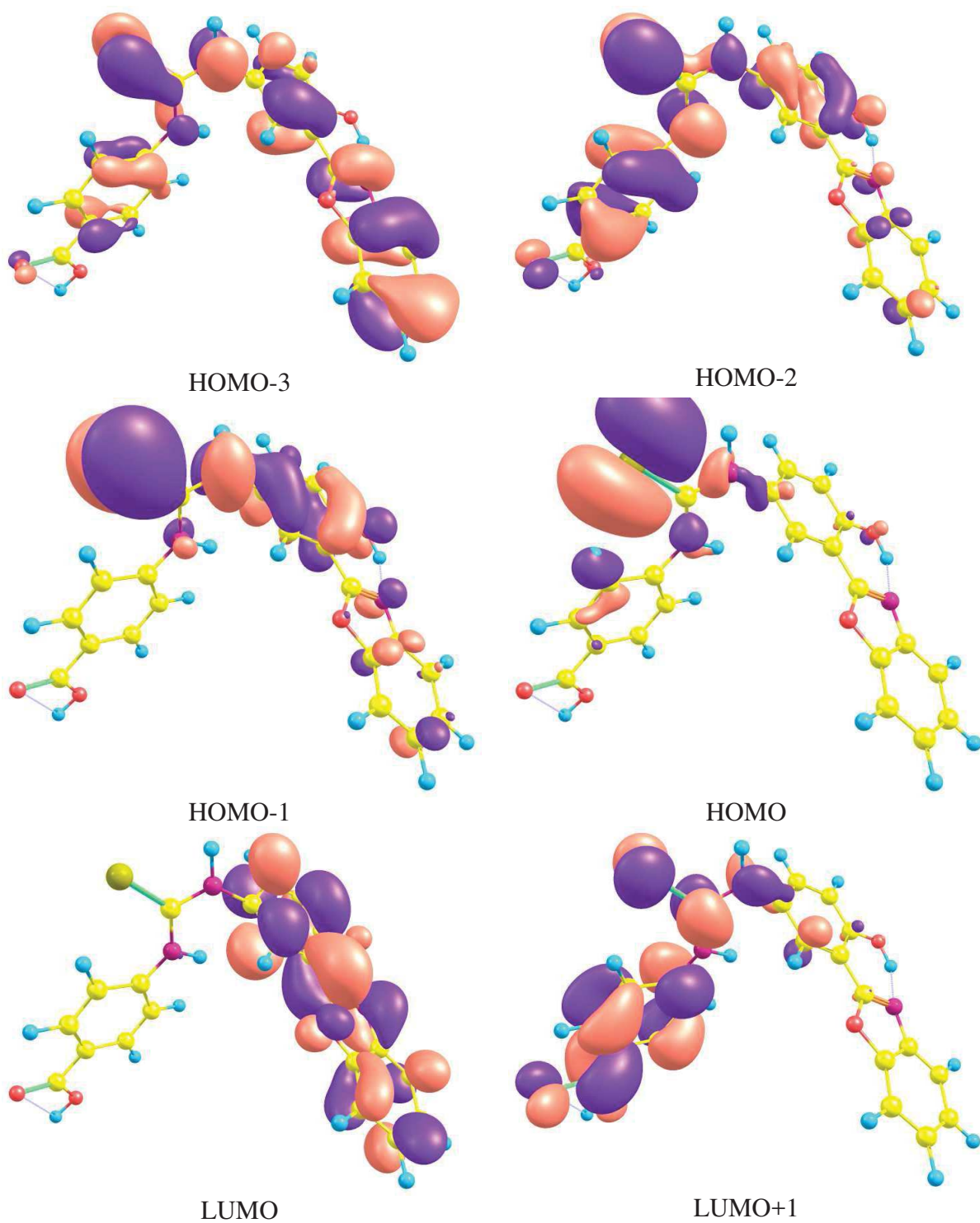


Figura A14: Orbitais da estrutura 3 no estado fundamental utilizando o funcional PBE1PBE e solvente DIOX.

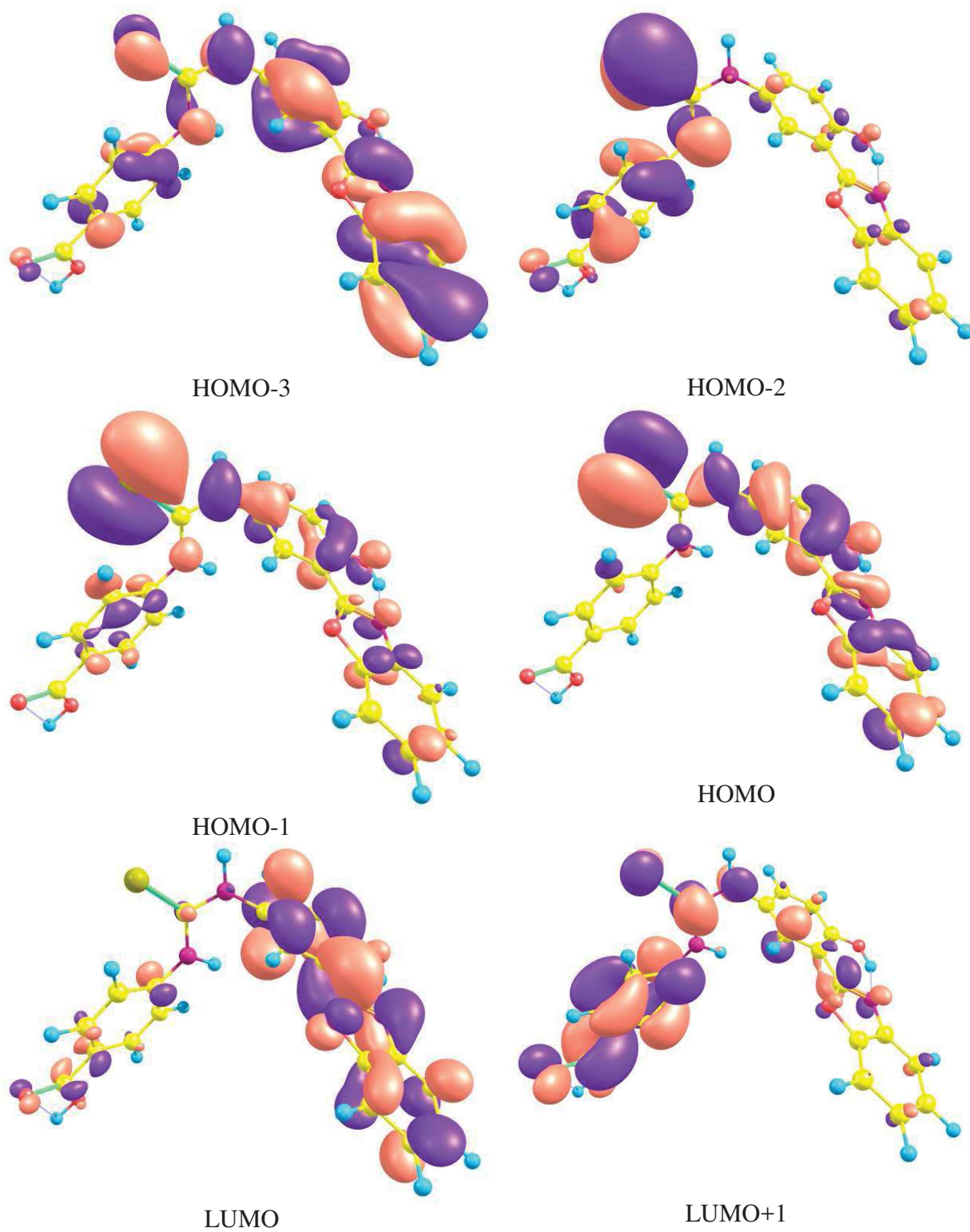


Figura A15: Orbitais da estrutura 3 no estado fundamental utilizando o funcional M06 e solvente DMSO.

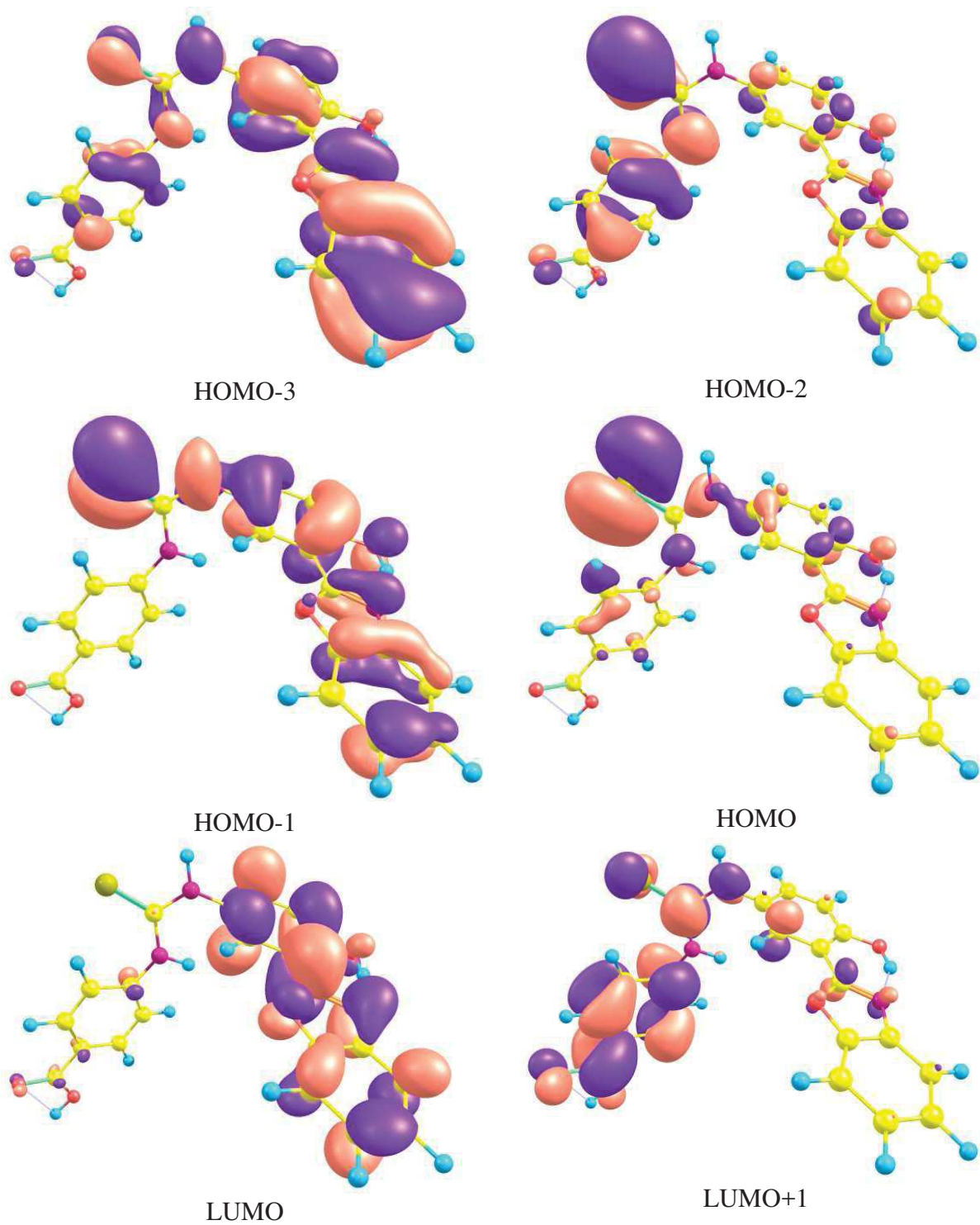


Figura A16: Orbitais da estrutura 3 no estado fundamental utilizando o funcional M06 e solvente DCM.

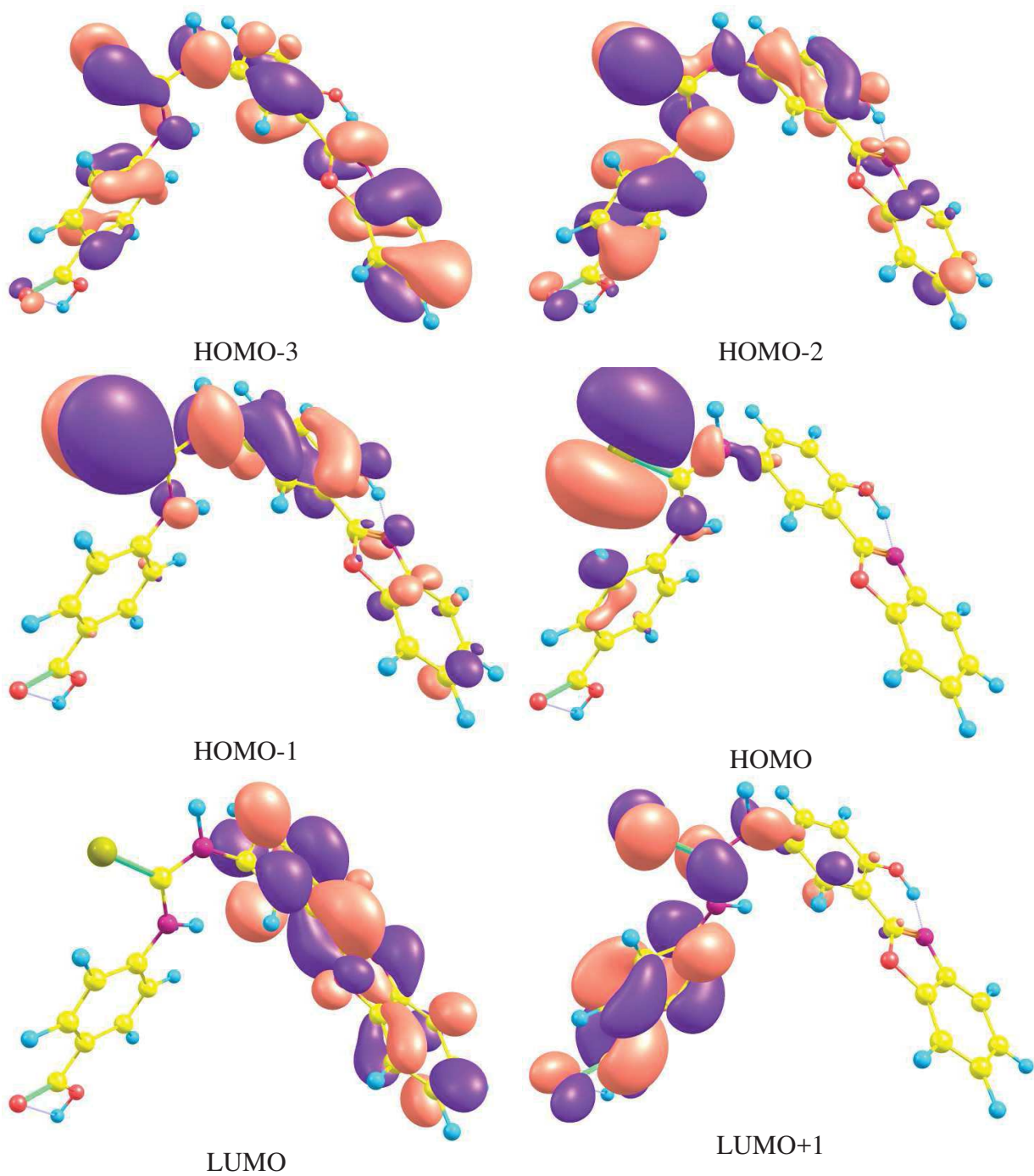


Figura A17: Orbitais da estrutura 3 no estado fundamental utilizando o funcional M06 e solvente DIOX.