

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

**Estudo teórico de transferência protônica intramolecular no  
estado excitado (ESIPT) em derivados de benzazóis**

Dissertação de Mestrado

Cristofer de Moura Santos

Porto Alegre, Dezembro de 2019

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

Cristofer de Moura Santos

**Estudo teórico de transferência protônica intramolecular no  
estado excitado (ESIPT) em derivados de benzazóis**

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

Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves  
Orientador

Porto Alegre, Dezembro de 2019

“Sit down, be humble”  
(Lamar, Kendrick; Humble, 2017)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Grupo de química teórica por todos os recursos computacionais oferecidos; ao Grupo de pesquisa em fotoquímica orgânica aplicada, por fornecer os dados experimentais necessários para complementar o trabalho; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por fornecer a bolsa auxílio; agradeço à minha companheira pelo apoio emocional, psicológico e pela ajuda; por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para tornar esse trabalho realidade.

## Sumário

Lista de Figuras.....	VIII
Lista de Esquemas.....	IX
Lista de Tabelas.....	X
Lista de símbolos e abreviações .....	XI
1. Introdução .....	12
2. Objetivos .....	16
3. Fundamentação teórica .....	17
3.1. Transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT).....	17
3.2. Hartree- Fock (HF).....	25
3.3 DFT .....	27
4. Metodologia.....	35
5. Resultados e discussão .....	37
5.1. Ligação de Hidrogênio .....	37
5.2. Geometrias e Energias .....	38
5.3. Orbitais moleculares de Fronteira .....	43
5.4. Superfícies de Potencial eletrostático.....	45
6. Conclusão .....	49
7. Referências.....	51
8. Material Suplementar .....	61
8.1. Diagrama de quatro níveis.....	61
8.2. Espectros experimentais.....	62
8.3. Orbitais moleculares de fronteira .....	63
8.4. Superfícies de potencial eletrostático .....	64

## Resumo

A transferência protônica é um processo importante em áreas como química e biologia. Uma das formas pelas quais essa transferência acontece é chamada de transferência protônica intramolecular no estado excitado (do inglês, “Excited State Intramolecular Proton Transfer”, conhecida como ESIPT). O processo de ESIPT apresenta aplicações em diversas áreas, uma classe de moléculas comum em estudos são os derivados da 2-(2'-hidroxifenil)benzazola, que além de realizarem transferência protônica também são corantes orgânicos. A principal evidência do ESIPT é o grande deslocamento de Stokes observado nos espectros de absorção e emissão. Neste trabalho foram analisados quatro corantes orgânicos, visando descrever o processo de ESIPT nessas moléculas, através de cálculos computacionais. As metodologias computacionais empregadas foram a teoria do funcional da densidade (DFT) e a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT). Observou-se um comportamento similar entre as quatro estruturas analisadas, devido à proximidade entre a geometria das moléculas, mostrando que a metodologia computacional empregada foi capaz de descrever o processo.

## Abstract

Proton transfer is an important process in areas such as chemistry and biology. One of the ways in which this transfer takes place is called Excited State Intramolecular Proton Transfer, known as ESIPT. The ESIPT process has applications in several areas, a class of molecules common in studies are those derived from 2- (2'-hydroxyphenyl) benzazole, which in addition to carrying out proton transfer are also organic dyes. The main evidence of ESIPT is the large Stokes shift observed in the absorption and emission spectra. In this work, four organic dyes were analyzed, in order to describe the ESIPT process in these molecules, through computational calculations. The computational methodologies employed were the density functional theory (DFT) and the time dependent density functional theory (TD-DFT). A similar behavior was observed between the four geometries in the structures analyzed, because the molecules themselves did not show major changes, the computational methodology employed was able to describe the ESIPT process.

## Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura geral da 2-(2'-hidroxifenil)benzazola.....	15
Figura 2: Conformações principais para a benzazola.....	15
Figura 3: Série de corantes propostos para estudo nesse trabalho.....	17
Figura 4: Deslocamento de Stokes, aqui representado de forma genérica.....	21
Figura 5: Uma das primeiras propostas de processo ESIPT.....	22
Figura 6: Conformações possíveis para os benzazóis.....	24
Figura 7: Exemplo de molécula com grupamento doador de densidade.....	26
Figura 8: Geometrias otimizadas no estado fundamental para os corantes.....	40
Figura 9: Diagrama de energia de quatro níveis para o corante (1).....	42
Figura 10: Orbitais moleculares de fronteira para o corante (1).....	46
Figura 11: Superfície de potencial eletrostático para o corante (1).....	48
Figura 12: Superfície de potencial eletrostático para o corante (3).....	49
Figuras complementares:.....	62-65

## **Lista de Esquemas**

Esquema 1: Diagrama de foster para a 2-(2'-hidroxifenil)benzazola.....	20
Esquema 2: Diagrama de Jablonski.....	22
Esquema 3: Possíveis caminhos para reações onde ocorre ESIPT e transferência protônica.....	26
Esquema 4. Representação do mecanismo da reação ESIPT por controle cinético e termodinâmico.....	27
Esquema 5. Estrutura geral das quatro estruturas obtidas, dando destaque para algumas partes da molécula.....	39

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1: Comprimentos e ângulos de ligação obtidos nos cálculos.....	39
Tabela 2: Valores de energia relativa para cada geometria.....	42
Tabela 3: Valores calculados para absorção e emissão dos corantes (1)-(4).....	43

## Lista de símbolos e abreviações

ESIPT	Transferência protônica intramolecular no estado excitado
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
DFT	Teoria do funcional da densidade
TD-DFT	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo
CHELPG	Cargas de potencial eletrostático usando um método baseado em grid
S <sub>0</sub>	Estado eletrônico fundamental Singlete
S <sub>1</sub>	Estado eletrônico excitado Singlete
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothan
CLOA	Combinação linear de orbitais atômicos
ICT	Transferência de carga intramolecular
$\lambda_{abs}$	Comprimento de onda de absorção
$\lambda_{em}$	Comprimento de onda de emissão
$\Delta\lambda_{ST}$	Deslocamento de Stokes
PCM	Modelo do contínuo polarizável
THF	Tetrahidrofurano
N <sup>a</sup> -H <sup>a</sup>	Comprimento de ligação entre N <sup>a</sup> e H <sup>a</sup>
N <sup>a</sup> -H <sup>a</sup> -O <sup>a</sup>	Ângulo de ligação entre N <sup>a</sup> , H <sup>a</sup> e O <sup>a</sup>
kcal/mol	Quilocalorias por mol
eV	Elétron-volts
OM	Orbital molecular
k <sub>b</sub>	Constante de Boltzmann (1,38.10 <sup>-23</sup> m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )
h	Constante de Planck (6,626.10 <sup>-34</sup> J.s)
c	Velocidade da luz no vácuo (299.792.458 m/s)

## 1. Introdução

A transferência protônica é um processo importante dentro de áreas como química e biologia, sendo caracterizado pela transferência do hidrogênio ácido que se encontra em um local de baixa densidade eletrônica para uma região de alta densidade eletrônica, podendo ocorrer tanto no estado fundamental quanto no estado excitado.<sup>1,2</sup>

Na área da biologia, a transferência protônica aparece com frequência em sistemas contendo muitas ligações de hidrogênio, como é o caso de organismos vivos. Dentre as possíveis utilizações desse tipo de transferência em sistemas biológicos, uma das aplicações importantes estuda de que maneira uma molécula externa auxilia na migração do próton como, por exemplo, de que maneira a transferência protônica ocorre em um sistema água-creta<sup>3</sup> assim como estudos computacionais de efeitos isotópicos em um sistema biológico modelo<sup>4</sup> ou ainda estudos de quimiosensores que podem diminuir a eficiência da transferência protônica.<sup>5</sup>

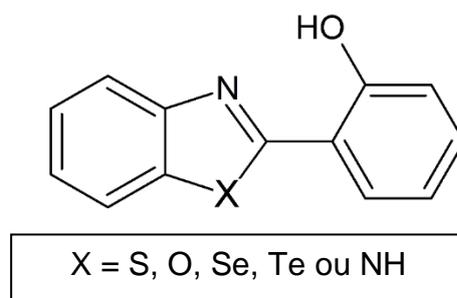
Considerando a área da química, no que se refere a transferência protônica intramolecular, uma das possíveis maneiras pela qual ela acontece é via absorção de radiação. Um exemplo disso é a Transferência protônica intramolecular no estado excitado, do inglês “Excited State Intramolecular Proton Transfer”, conhecida como ESIPT, onde a transferência do hidrogênio de uma parte a outra da molécula é favorecida no estado excitado, e isso costuma acarretar em um tautomerismo que pode ser ceto-enólico<sup>6</sup> ou aldo-enólico.<sup>7</sup>

Dentre as formas de transferência protônica citadas, o ESIPT vem recebendo bastante atenção devido a suas aplicações práticas. Algumas das aplicações que são encontradas na literatura são: fotoestabilizadores,<sup>8</sup> corantes laser,<sup>9</sup> materiais emissores de luz para dispositivos eletroluminescentes,<sup>10</sup> sensores fluorescentes de interruptores moleculares,<sup>11</sup> sistemas biológicos<sup>12</sup> e polímeros.<sup>13,14</sup>

Uma classe de moléculas que apresenta aplicações nas áreas de fotoquímica e fotofísica são os corantes orgânicos, que são moléculas capazes de absorver luz na região visível do espectro eletromagnético (entre 400-700 nm), onde esses corantes são constituídos por cromóforos, que são responsáveis pela coloração, e a cor dos compostos ocorre quando há excitação

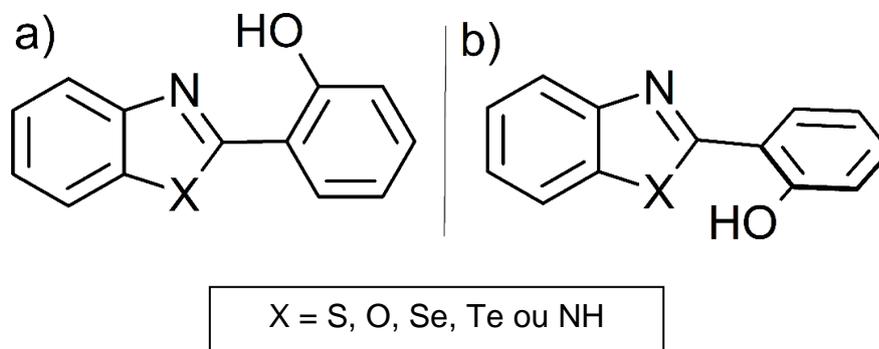
dos elétrons  $\pi$  de valência pela luz visível. Dentre os cromóforos, duas classes amplamente estudadas e documentadas em diversas áreas são as que contêm grupamentos azo<sup>15</sup> e nitro.<sup>16</sup>

Na busca por outras classes de corantes orgânicos, foram descobertas que moléculas contendo anel fenólico também são capazes de apresentar cor, inclusive algumas são responsáveis pela síntese de polímeros fluorescentes,<sup>17,18</sup>. Esses corantes contendo anel fenólico também se mostram importantes em reações onde ocorre ESIPT, onde a principal característica é o deslocamento de Stokes pronunciado dessas moléculas.<sup>12,13</sup> Dentre os estudos envolvendo ESIPT, as estruturas que apareceram com frequência são os corantes orgânicos derivados da 2-(2'-hidroxifenil)benzazola, e neste trabalho ela será referida apenas como benzazola (Figura 1).



**Figura 1.** Estrutura geral da 2-(2'-hidroxifenil)benzazola

O anel fenólico pode se encontrar em duas conformações principais, uma é chamada de Enol-Cis (Figura 2a) e a outra é o seu rotâmero chamado de Enol-Trans (Figura 2b). Existindo uma barreira de energia (barreira de torção do anel) entre Enol-Cis e Enol-Trans que pode ser observada em algumas moléculas, ela influencia na forma como o ESIPT ocorre.<sup>6,19</sup>



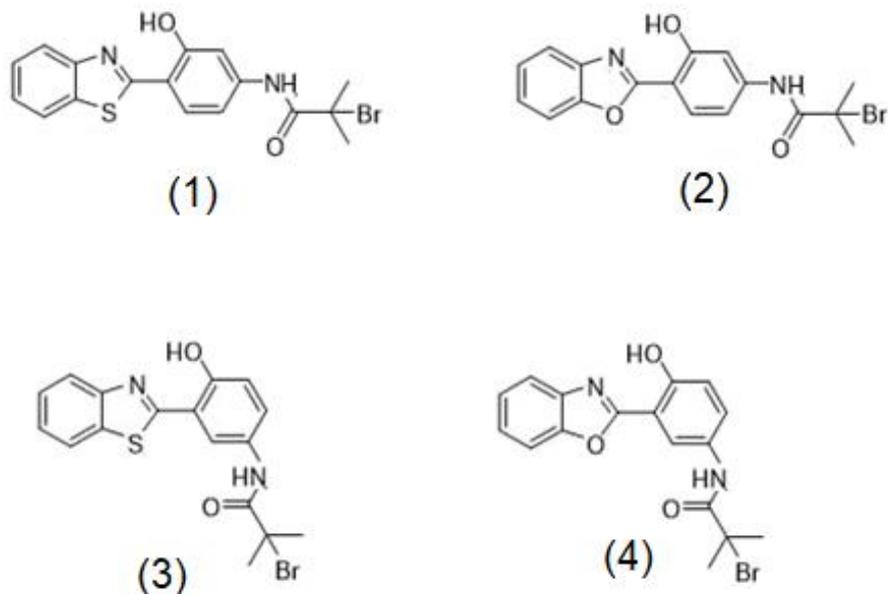
**Figura 2.** Conformações principais para a benzazola. a) Enol-Cis b) Enol-Trans.

Uma característica marcante dos espectros de absorção e emissão experimentais é o comprimento de onda máximo de absorção e emissão, que permite calcular o deslocamento de Stokes, característica marcante do ESIPT. Contudo, nem todas as propriedades do sistema são acessíveis experimentalmente utilizando os espectros, como é o caso de geometria molecular ao longo do ESIPT, os orbitais moleculares, a distribuição da densidade eletrônica, as energias, dentre outras.

Tendo isso em vista, trabalhos que se valem da química computacional procuram prever os comportamentos fotofísicos das moléculas como a superfície de potencial eletrostático e os orbitais HOMO e LUMO, que não podem ser observadas experimentalmente.<sup>20,21</sup>

A vantagem da utilização desses métodos, é que nem sempre é necessário conhecer as características das moléculas, pois os cálculos são capazes de prever comportamentos e características sem a necessidade de parâmetros experimentais. Dentre os métodos computacionais mais utilizados para prever essas propriedades, a teoria do funcional da densidade, do inglês “Density Functional Theory”, conhecida como DFT e teoria do funcional da densidade dependente do tempo, do inglês “Time Dependent Density Functional Theory”, conhecida como TD-DFT, se destacam por serem capazes de descrever o comportamento fotofísico de moléculas complexas — sistemas que possuem muitos átomos. Na literatura, metodologias computacionais já foram desenvolvidas para se trabalhar com moléculas que sofrem ESIPT.<sup>22,23</sup>

Tendo isso em vista, nesse trabalho serão investigados 4 corantes orgânicos derivados de benzazolas (Figura 3). São eles a N-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (Corante 1), a N-(4-(benzo[d]oxazol-2-il)-3-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (Corante 2), a N-(3-(benzo[d]tiazol-2-il)-4-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (Corante 3) e a N-(3-(benzo[d]oxazol-2-il)-4-hidroxifenil)-2-bromo-2-metilpropanamida (Corante 4). Os corantes escolhidos apresentam estruturas similares, com alterações na posição do grupamento contendo bromo e na troca do átomo de enxofre por oxigênio. Essas mudanças na posição do ligante, e a troca de átomo de uma estrutura para outra permitem estudar de que maneira pequenas alterações nas moléculas podem interferir nas suas propriedades fotofísicas.



**Figura 3.** Série de corantes propostos para estudo nesse trabalho.

Os corantes serão investigados através dos métodos computacionais DFT e TD-DFT, descrevendo os espectros de absorção e emissão das moléculas. O trabalho visa, através dos espectros de absorção e emissão, descrever o processo de ESIPT para cada estrutura, calculando o deslocamento de Stokes e as energias de cada estrutura. Os orbitais HOMO e LUMO, assim como as superfícies de potencial eletrostático, também serão calculados para auxiliar na visualização das alterações que o sistema sofre ao longo da transferência protônica. As moléculas desse trabalho foram utilizadas na síntese de polímeros que fazem ESIPT, as características e detalhes referentes a isso encontram-se no trabalho experimental que complementou e corroborou os dados obtidos neste trabalho teórico.<sup>24</sup>

## 2. Objetivos

- A partir da estrutura enol-cis, submeter a molécula aos cálculos computacionais de absorção e emissão, utilizando TD-DFT. Os cálculos computacionais fornecerão o comprimento de onda de absorção e emissão, bem como as energias dessas etapas quando comparados com o estado fundamental.

- De posse das energias, verifica-se a possibilidade de ocorrência do processo de ESIPT, por meio da comparação de estabilidade de cada molécula nos estados fundamental e excitado. Os dados de comprimentos de onda permitem calcular o deslocamento de Stokes.

- Os comprimentos de onda e deslocamentos de Stokes serão comparados com os dados experimentais obtidos, a fim de verificar a consistência da metodologia computacional utilizada.

- Os cálculos computacionais visam obter os coeficientes dos orbitais moleculares em todas as etapas, permitindo que sejam analisados e renderizados os orbitais de fronteira HOMO e LUMO após os cálculos;

- O formalismo CHELPG (do inglês, Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method) será incluído nos cálculos, visando calcular as cargas atômicas parciais. A partir dessas cargas serão geradas as superfícies de potencial eletrostático para todas as moléculas, ao longo das etapas do processo ESIPT.

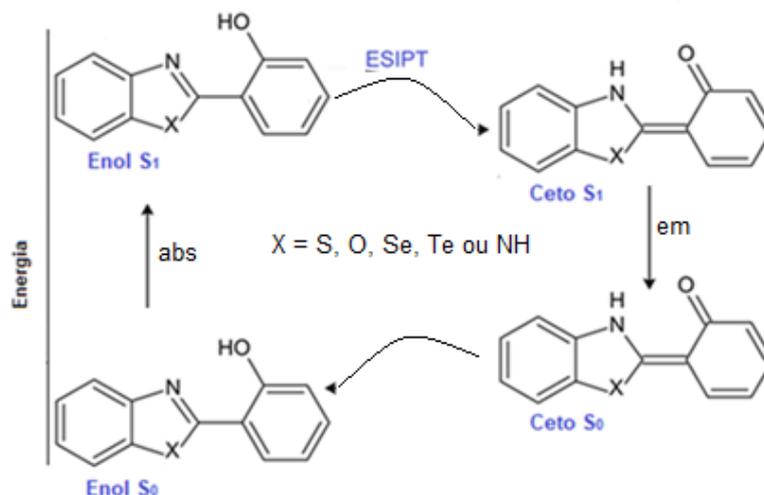
### 3. Fundamentação teórica

#### 3.1. Transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT)

O ESIPT é um processo onde moléculas fotoexcitadas sofrem relaxação de sua energia através de uma tautomerização, na qual ocorre transferência de próton entre dois grupos funcionais da molécula, onde esse processo é favorecido quando há uma ligação de hidrogênio entre dois átomos da molécula.<sup>25</sup> Esse processo pode ser considerado, de maneira simplificada, uma reação ácido-base em que o ácido é o doador de próton e a base é o receptor de próton, dentro da mesma molécula.

Diversos estudos mostram que o processo de ESIPT ocorre principalmente em sistemas contendo hidroxila como grupo doador e carbonila ou nitrogênio como grupo receptor de próton,<sup>8,9,26,27</sup> mas também já foi observado nos casos onde doador e receptor são ambos nitrogênio.<sup>28</sup> Um dos fatores que pode influenciar nessas etapas é o heteroátomo do anel indólico, que podem ser oxigênio, enxofre, selênio, amina ou telúrio. Quando comparadas as estruturas contendo os calcogênios mencionados anteriormente, por eles estarem na mesma família da tabela periódica, e, portanto, apresentarem propriedades semelhantes, espera-se não haver influência significativa nas propriedades fotofísicas do sistema quando há troca de átomo.

Trabalhos utilizando as mais variadas moléculas mostram que o processo ocorre em 4 etapas.<sup>11,28-31</sup> Estas quatro etapas são apresentadas no chamado diagrama de Foster (Esquema 1), onde a molécula do exemplo é a 2-(2'-hidroxifenil)benzazola sem substituintes.



**Esquema 1.** Diagrama de foster para a 2-(2'-hidroxifenil)benzazola sem substituintes,  $S_0$  indica o estado fundamental e  $S_1$  indica o estado excitado.

Após os estudos envolvendo as quatro etapas do Esquema 1 observa-se que:

I. Inicialmente, a molécula Enol no estado fundamental ( $S_0$ ) é excitada para a forma Enol no estado excitado ( $S_1$ ), geralmente com geometria molecular similar à de partida.

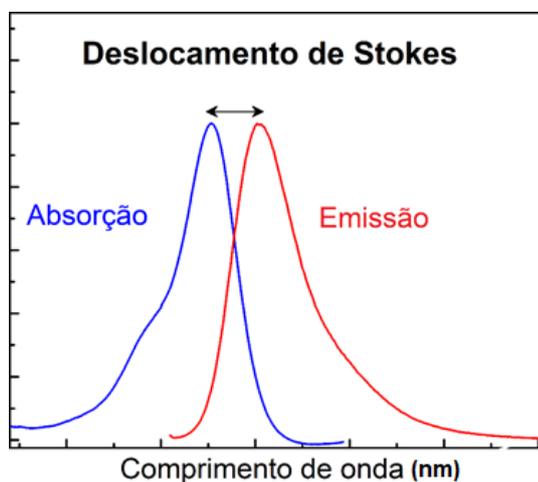
II. No estado excitado ( $S_1$ ), a molécula possui duas conformações possíveis: a Ceto de menor energia e a Enol de maior energia. Nesse caso pode ocorrer fluorescência, voltando ao estado Enol  $S_0$  através da emissão de fóton, ou ocorrer um processo de ESIPT, o qual levará ao estado Ceto  $S_1$ , de menor energia.

III. Caso a molécula sofra tautomerização para a forma Ceto  $S_1$ , visto que houve ESIPT, esse sistema sofrerá emissão na sequência, levando ao estado Ceto  $S_0$ .

IV. No estado fundamental, a configuração de menor energia é o Enol  $S_0$ . Portanto, a molécula na configuração Ceto  $S_0$  poderá retornar ao estado Enol original.

Conforme observado no Esquema 1, o fototautomerismo ceto-enólico da benzazola ocorre devido a ligação de hidrogênio existente entre a espécie que doa próton e a que recebe no estado fundamental, e essa ligação precisa ter comprimento menor que  $2\text{Å}$ .<sup>32</sup> Devido à restrição do tamanho da ligação, o fototautomerismo costuma ocorrer entre grupamento amino ou hidroxila com uma carbonila ou nitrogênio do grupamento piridil.<sup>33,34</sup>

Ao absorver um fóton, o sistema é levado ao estado excitado – de maior energia – e pode sofrer relaxação pela emissão de um fóton, que ocasiona em uma perda de energia. Quando o fóton emitido tem energia menor que o fóton absorvido, a diferença de energia entre o fóton absorvido e o emitido é o chamado deslocamento de Stokes. (Figura 4)



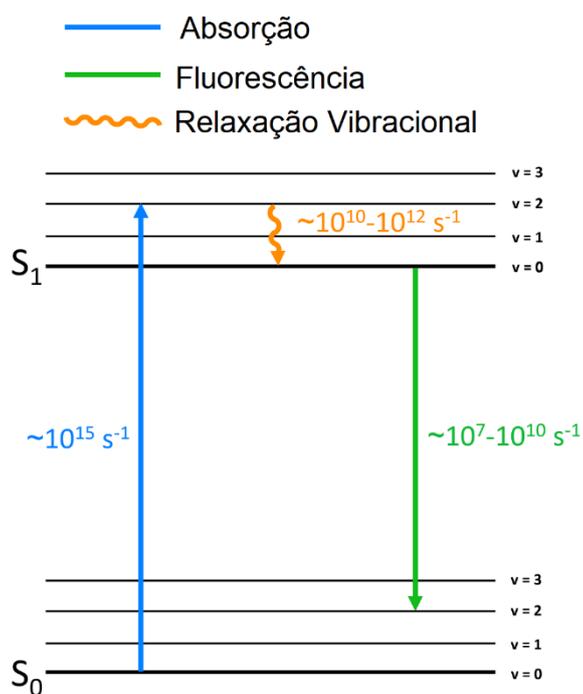
**Figura 4.** Deslocamento de Stokes, aqui representado de forma genérica.

Quando a molécula na forma Enol é excitada, o sistema sofre alteração em sua distribuição eletrônica, portanto a excitação torna a molécula mais energética. Essa conformação possuindo maior energia fará o sistema buscar uma maneira de relaxá-la, e uma das formas disso acontecer é através do processo de ESIPT, pois a molécula na conformação ceto é menos energética no estado excitado, tendo em vista que a carbonila formada pode ser estabilizada por diversos fatores externos. O produto formado após o ESIPT irá emitir radiação em comprimentos de onda maiores que no estado fundamental,<sup>35</sup> tendo em vista que energia e comprimento de onda são inversamente proporcionais.

Considerando o que foi mencionado anteriormente, esse processo irá apresentar um grande deslocamento de Stokes no espectro eletrônico, que costuma ser entre  $8000$  e  $10000\text{ cm}^{-1}$ , podendo, eventualmente apresentar valores menores ( $\sim 6000\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>31</sup> Nos casos em que o deslocamento de Stokes é pronunciado, há uma clara separação entre os picos de absorção e de emissão nos sistemas. Isso os torna atraentes para análises espectroscópicas<sup>6,8,9,26</sup> assim como síntese com aplicação em tecnologia.<sup>36,37</sup>

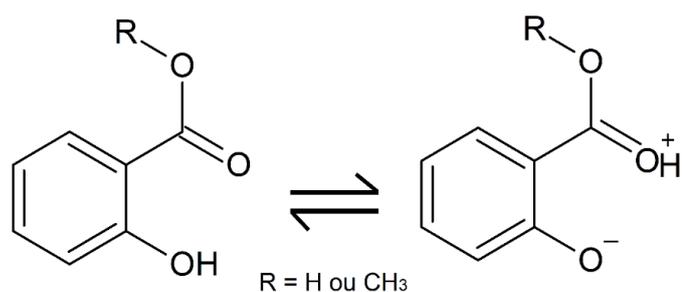
O deslocamento de Stokes também pode ser visto através de um diagrama de Jablonski (Esquema 2), onde ocorre uma excitação inicial do

sistema para um nível vibracional alto, seguido pelo decaimento não radiativo para o estado vibracional mais baixo do  $S_1$ , isso faz com que a fluorescência tenha menos energia do que o fóton inicialmente absorvido, portanto, terá um maior comprimento de onda. No esquema também são mostradas as escalas de tempo que ocorrem cada um dos processos, e pode ser observado que elas estão de acordo com o princípio de Franck-Condon.



**Esquema 2.** Diagrama de Jablonski onde se observa o deslocamento de Stokes.

A primeira observação de ESIPT foi feita no ácido salicílico no trabalho de Weller, na década de 1950<sup>38</sup>. Na época não se possuía conhecimento amplo sobre como funcionavam processos de absorção e emissão, de modo que estes eram representados como equilíbrios químicos (Figura 5) e neste caso as reações eram vistas apenas como zwitteriônicas.



**Figura 5.** Uma das primeiras propostas de processo ESIPT, imagem adaptada do trabalho de Weller.

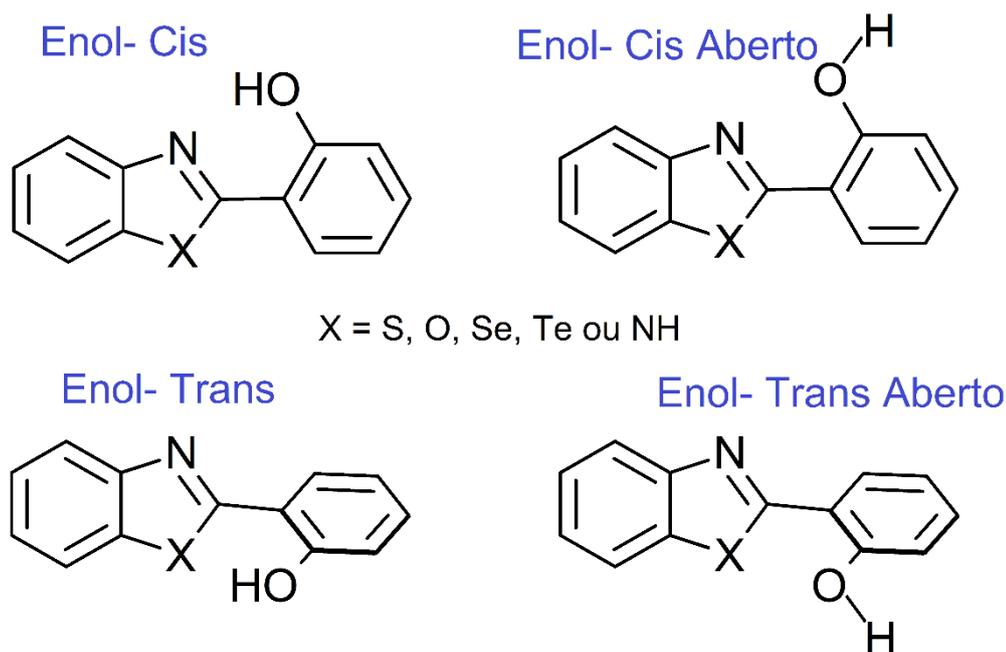
Após os primeiros trabalhos, outros pesquisadores passaram a pesquisar o fenômeno, com estruturas semelhantes e derivadas.<sup>39,40</sup> Dentre os sistemas estudados, os que vieram a apresentar um processo de ESIPT pronunciado são, de maneira geral, derivados de benzofenonas, os benzazóis e eventualmente alguma outra estrutura similar a elas que apresenta uma ligação de hidrogênio intramolecular no estado fundamental.<sup>6,29</sup>

Foi comprovado, então, que o processo de ESIPT ocorre em quatro etapas, e, portanto, passou a ser representado no diagrama de quatro níveis, conforme mostrado no Esquema 1. Também se observou, em certos casos, uma característica conhecida como dupla emissão de fluorescência, onde existem dois máximos de emissão no sistema, um referente a emissão do Enol  $S_1$  para Enol  $S_0$  e outro referente a emissão do Ceto  $S_1$  para Ceto  $S_0$  — observado no tautomerismo ceto-enólico.<sup>6,41</sup> Na literatura, são conhecidos casos onde a dupla emissão de fluorescência é inibida,<sup>42,43</sup> assim como características capazes de inibir a transferência protônica, como a deuteração,<sup>44</sup> por exemplo.

Mediante avanços na espectroscopia, mostrou-se que o decaimento após a transferência de próton pode ocorrer por processos radiativos (como a fluorescência, por exemplo) ou não radiativos (como o cruzamento intersistema, entre outros, por exemplo).<sup>31</sup> Também se observou que a escala de tempo em que ocorre a transferência de próton varia de acordo com a molécula, mas de maneira geral, é da ordem de femtossegundos, mesmo a baixas temperaturas.<sup>29,45,46</sup>

Dentre os compostos citados anteriormente, destaca-se a classe dos benzazóis e seus derivados. Classe alvo de estudos por apresentar acentuada transferência protônica.<sup>6,12,26,29,41</sup> Falando especificamente de derivados de benzazóis, observou-se que o solvente, assim como a barreira de rotação, pode levar a formação de outros rotâmeros, conforme representado na Figura 6.

Para que o processo de ESIPT aconteça, costuma haver uma barreira energética entre a forma Enol e Ceto da ordem de  $2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .<sup>47</sup>



**Figura 6.** Conformações possíveis para os benzazóis.

O rotâmero Enol-Trans é formado nos casos onde a ligação de hidrogênio é formada com o átomo X, e a barreira de rotação favorece a torção do anel. Os rotâmeros do tipo aberto ocorrem quando o próton que realiza o ESIPT possui ligação de hidrogênio intermolecular com o solvente. Caso o sistema se encontre na conformação aberto, o ESIPT pode ocorrer de maneira pouco significativa, ou até não ocorrer, devido ao aumento da distância entre os sítios onde ocorre a transferência de próton.<sup>40,48</sup> Caso haja inibição do ESIPT, existe apenas uma única emissão observada em menores comprimentos de onda, correspondente a emissão do Enol  $S_1$  para Enol  $S_0$ .<sup>6,48,49</sup>

O processo de ESIPT, de forma geral, depende da ligação de hidrogênio existente entre as espécies no estado fundamental, normalmente essas sendo grupos hidroxila ou amina interagindo com grupamentos carbonila ou nitrogênio de grupamentos indol. O comprimento dessas ligações varia entre 1,6-2,0 Å e o ângulo dessa ligação depende da geometria do sistema, geralmente variando entre 130-180°.<sup>50,51</sup> De acordo com Zhao e colaboradores,<sup>41</sup> o processo de ESIPT é mais rápido que o decaimento de fluorescência da espécie Enol, portanto a fluorescência observada corresponde a da forma Ceto.

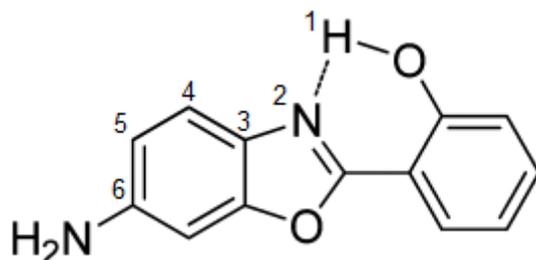
Formosinho<sup>52</sup> relaciona, do ponto de vista mecânico quântico, o cruzamento intersistema ao tunelamento quântico. Isso fornece uma ideia de como a transferência protônica pode acontecer via processos não radiativos,

porém, esse estudo se limita a sistemas pequenos de hidrocarbonetos aromáticos, não havendo uma análise direta de transferência protônica.

Um trabalho contemporâneo ao de Formosinho foi feito por Schriever e colaboradores.<sup>53</sup> Nesse trabalho foi analisado o efeito de tunelamento quântico em benzazolas com geometrias como as da Figura 1, com X sendo enxofre — onde a molécula é chamada de HBT- a partir de modelos teóricos, diagramas de energia potencial e evidências experimentais. O estudo utilizou poços de energia potencial, medindo a distância de separação entre a espécie contendo OH (estado fundamental) e a que contém NH (após o ESIPT). Foi observado que, quando a distância entre a forma enol e ceto é maior que 0,377 Å no diagrama de energia, a barreira de energia para o ESIPT é alta o suficiente para que o efeito do tunelamento quântico não determine a forma como ocorre a transferência protônica. Os autores concluíram que a molécula HBT não sofre transferência protônica por meio de tunelamento, tendo sido constatado comportamento similar para outro sistema químico similar ao HBT que também apresenta ESIPT.<sup>54</sup>

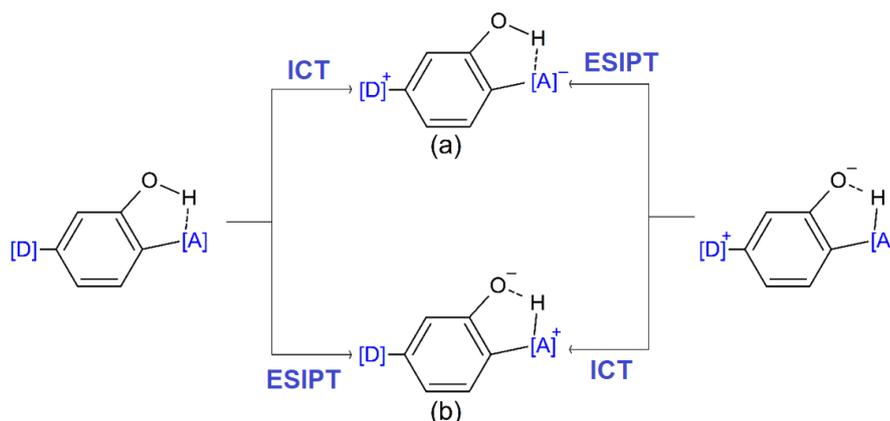
Quando há competição entre os efeitos de polarização do solvente e o processo de ESIPT, é necessário verificar a magnitude da transferência de carga intramolecular, do inglês, “*intramolecular charge transfer*”, conhecida como ICT. Verificou-se que a ICT é responsável pelo forte solvatocromismo apresentado pelos benzazóis,<sup>55,56</sup> e ainda que depende da natureza e posição dos grupos doadores.<sup>57,58</sup> Esses grupos interagem com o anel aromático por meio de conjugação  $\pi$ , podendo alterar a distribuição de cargas no estado excitado e, por consequência, interferir em suas propriedades espectroscópicas.<sup>6,59,60</sup> De maneira qualitativa, o ICT pode ocorrer quando há uma clara separação na localização dos orbitais durante a excitação do HOMO para o LUMO,<sup>61,62</sup> porém para uma análise quantitativa é necessário utilizar outras metodologias computacionais. Como exemplo, podem ser citados o descritor de transferência de carga  $\Delta r$ , o código TheoDORE e o método DCT, que já foram utilizados em trabalhos sobre ESIPT e são metodologias de análise quantitativa.<sup>63–65</sup> O solvente tem pouca influência em sistemas onde a transferência de próton acontece antes da transferência de carga, pois o solvente tende a estabilizar transferência de carga e conseqüentemente diminuir o ESIPT.<sup>60,66,67</sup>

De maneira geral, estudos mostraram que grupos retiradores de elétrons na posição 6 costumam ter ESIPT seguido de ICT,<sup>58</sup> e o efeito contrário é observado no caso de grupos doadores de densidade eletrônica.<sup>57,58</sup> Um exemplo de molécula que possui um grupamento doador de densidade eletrônica na posição 6 é mostrado na Figura 7.



**Figura 7.** Exemplo de molécula onde existe um grupamento doador de densidade eletrônica na posição 6.

De acordo com Hsieh e colaboradores,<sup>68</sup> quando um grupo doador (D) está meta em relação a hidroxila e um grupo aceptor (A) está próximo do hidrogênio doador, as reações onde ocorre ESIPT e transferência de carga podem ser classificadas de duas formas (Esquema 3, adaptada do trabalho de Hsieh), a primeira é quando a transferência de carga é mais rápida que o ESIPT (Esquema 3a) e a segunda é quando o ESIPT ocorre mais rápido que a transferência de carga (Esquema 3b). Nos dois casos do Esquema 3, ocorre a formação da espécie zwitteriônica, onde a molécula intermediária que possui carga negativa sobre o oxigênio – gerada após a transferência de próton – torna-se um forte grupo doador, transferindo carga para o sistema por conjugação  $\pi$ .<sup>6</sup>

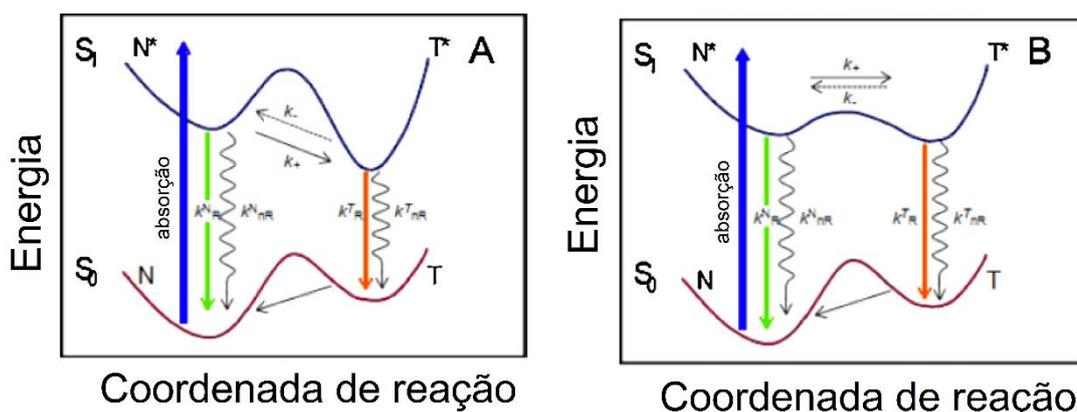


**Esquema 3.** Possíveis caminhos para reações onde ocorre ESIPT e transferência protônica, onde: a) Transferência de carga antes do ESIPT; b) ESIPT antes da transferência protônica.

Tomin e colaboradores estudaram como o controle da reação afeta a reação de ESIPT,<sup>56</sup> ao comparar o efeito cinético com o termodinâmico foram propostos os diagramas a seguir (Esquema 4), onde N representa a estrutura de partida (no caso desse trabalho, a enol), N\* corresponde ao estado excitado, T\* corresponde a estrutura obtida após o ESIPT, T corresponde ao seu estado fundamental e os k's da fórmula correspondem as constantes cinéticas de velocidade.

Caso a reação se dê por controle cinético (Esquema 4.A), existe um grande gap de energia entre N\* e T\*, fazendo com que o equilíbrio se desloque majoritariamente para a forma T\*. Isso torna a reação inversa lenta, fazendo com que a reação química de maneira geral seja irreversível. Essa barreira energética pode ser gerada pela mobilidade intramolecular ou pela formação de uma ligação de hidrogênio entre a molécula e o solvente, em virtude disso o ESIPT pode ser sensível a temperatura, polaridade ou viscosidade.

Caso a reação se dê por controle termodinâmico (Esquema 4.B), a reação de ESIPT pode ser bastante rápida. Nesse caso, a reação reversa de equilíbrio ocorre na mesma escala de tempo que a direta, fazendo com que o equilíbrio seja atingido mais rápido que o decaimento fluorescente de N\* e T\*. Portanto, se o estado inicial e final são próximos em energia, as duas bandas de emissão aparecem com intensidades próximas.



**Esquema 4.** Representação do mecanismo da reação ESIPT onde a espécie N passa para a T, onde: a) Reação de controle cinético; b) Reação de controle termodinâmico.

### 3.2. Hartree- Fock (HF)

A teoria do funcional da densidade é uma metodologia mecânico quântica utilizada em áreas como física, química e ciência dos materiais com a finalidade

de estudar a estrutura eletrônica de sistemas com muitos corpos, principalmente átomos, moléculas e fases condensadas. A teoria é fundamentada em utilizar a densidade eletrônica, ao invés da função de onda, para calcular a energia, tendo em vista que a energia é um funcional (função de uma função) da densidade, isto é, a energia é função da densidade e essa por sua vez é função da posição relativa entre os prótons e elétrons do sistema.

O principal fundamento da teoria consiste em utilizar um potencial que irá interagir com todos os elétrons do sistema. O potencial eletrônico na DFT é construído pela soma de potenciais externos, determinados apenas pelo núcleo do sistema, em conjunto com o potencial efetivo, que representa as interações intereletrônicas. Com isso, o problema de descrever um sistema de  $n$  elétrons pode ser reduzido para  $n$  sistemas de um elétron, ou seja, isso significa que a descrição do sistema depende apenas das 3 coordenadas espaciais do espaço tridimensional.

A primeira teoria consolidada que serviu de base para a DFT, foi o método de Hartree-Fock (HF),<sup>69</sup> que consiste em determinar de forma aproximada a função de onda e a energia de um sistema quântico de muitos corpos em estado estacionário. Essa teoria, em sistemas químicos, aproxima a função de onda exata através de um único determinante de Slater. O método de HF utiliza o método do campo auto-consistente para resolver as equações que descrevem o sistema, isso significa que cada partícula interage com o campo médio gerado por todas as partículas.

As equações implementadas pelo método HF, e outras metodologias computacionais, baseiam-se nos fundamentos da álgebra linear, utilizando conceitos de funções de base, combinação linear, dentre outros. A base para um sistema vetorial é o menor conjunto de vetores linearmente independentes que pode ser utilizado para gerar todo o espaço, e isso é feito a partir da combinação linear desses vetores, isto é, multiplicando os vetores base por números escalares e somando-os, é possível gerar coordenadas que formam todo espaço acessível para aqueles vetores. Utilizando álgebra linear também é possível fazer transformações das funções de base, com uma matriz de mudança de base, que permite determinar um único conjunto de base para uma série de vetores distintos, o que evita a resolução de um sistema de equações para encontrar o conjunto de base para cada vetor.

Quando Roothaan acrescentou o conceito de combinação linear de orbitais atômicos (CLOA) ao método HF, deu-se origem ao método de Hartree-Fock-Roothaan (HFR),<sup>70</sup> onde a CLOA implementou uma abordagem matricial das equações utilizadas pela metodologia HF. No método HFR, as funções de bases consistem em um conjunto de funções matemáticas utilizadas para representar a função de onda eletrônica de um determinado sistema. Alguns exemplos de bases, posteriormente desenvolvidas, são: a base mínima STO-3G e bases com polarização do tipo 6-31G\*. Devido a possibilidade de resolver problemas matriciais de maneira eficiente, a metodologia HFR passou a ser utilizada em cálculos computacionais, o que permitiu que outras metodologias posteriores também fossem implementadas em computadores.

Orbitais do tipo Slater, do inglês “Slater Type Orbitals”, conhecidos como STOs, são bases que descrevem os orbitais atômicos com uma função similar ao orbital hidrogenóide, enquanto que funções de base gaussiana, do inglês “Gaussian Type Orbitals”, conhecidos como GTOs, descrevem os orbitais atômicos apenas utilizando funções gaussianas, sendo assim, um método aproximativo para as STOs.

As bases STO possuem interpretação física direta, porém, do ponto de vista computacional, apresentam custo computacional 4-5 ordens de magnitude maiores que as GTO. Ainda, as bases GTO apresentam fácil aplicação na CLOA, devido à propriedade aditiva da função gaussiana. A multiplicação de duas funções gaussianas leva a uma terceira função – também gaussiana. Outra característica dessas funções é a separação das coordenadas espaciais e angulares de forma independente, o que facilita a integração das funções de onda, quando comparadas ao método de Slater, o que faz com que as bases GTO tenham um bom custo/benefício para cálculos computacionais. Portanto, muitas bases utilizadas em cálculos computacionais utilizam funções GTO para descrever os orbitais, ao invés de STO.

### **3.3 DFT**

As primeiras ideias da DFT provêm dos trabalhos de Thomas<sup>71</sup> e Fermi,<sup>72</sup> nos quais foi feita uma primeira abordagem estatística sobre como trabalhar com densidade eletrônica em vez de função de onda, essas ideias têm como base a metodologia HF. Essas primeiras abordagens se mostraram corretas

apenas no limite de carga nuclear infinita, apresentando resultados ineficientes na descrição quantitativa de sistemas reais. É importante ressaltar que, apesar de não apresentar resultados quantitativos interessantes, é um bom modelo para primeiras aproximações qualitativas. Devido à falta de exatidão desse modelo, principalmente por não incluir o Princípio de Pauli na descrição de sistemas. Dirac introduziu o conceito de energia de troca, onde essa energia precisa descrever se a função de onda de partículas indistinguíveis poder se manter inalterada (simétrica) ou com sinal trocado (antissimétrica) quando duas partículas são trocadas de posição.<sup>73</sup> O modelo de Thomas-Fermi-Dirac também não se mostrou capaz de descrever sistemas químicos, pois não era capaz de descrever a energia cinética e não considerava a energia de correlação eletrônica. Correções posteriores foram implementadas para melhorar as descrições que a teoria falhava em fazer, como a correção de Weizsäcker para energia cinética, por exemplo.<sup>74</sup>

As fundamentações para utilizar densidade eletrônica ao invés de função de onda provêm dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn.<sup>75</sup> O primeiro teorema demonstra que as propriedades do estado fundamental de um sistema de multieletrônico são unicamente determinadas pela densidade eletrônica, a qual depende apenas de três coordenadas espaciais. O segundo teorema define um funcional de energia e prova que a energia exata do estado fundamental minimiza esse funcional.

Dos diversos trabalhos citados anteriormente, a DFT pode ser descrita, de forma resumida, por meio de dois postulados, que são feitos a partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn:

1) A função de onda é um funcional da densidade eletrônica ( $\psi(\mathbf{r})$ ) e, por consequência, todas as outras propriedades do sistema no estado fundamental também são.

2) A energia exata do estado fundamental ( $E_0[\rho(\mathbf{r})]$ ) de um sistema, sob ação de um potencial externo ( $V(\mathbf{r})$ ) pode ser calculada através da equação mostrada abaixo, onde  $F[\rho(\mathbf{r})]$  representa o funcional universal da densidade eletrônica, que independe do potencial externo aplicado ao sistema.

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})]$$

A equação acima fornece o valor exato para a energia, porém, caso se utilize uma densidade eletrônica aproximada ( $\rho'(r)$ ), o valor de energia calculado para o estado fundamental aumenta, e teremos  $E_0' > E_0$ .

A partir das ideias de Thomas e Fermi criou-se um conceito para ser aplicado na DFT: a aproximação local da densidade, do inglês “Local Density Approximation” conhecida como LDA. A ideia original dessa aproximação é determinar as propriedades eletrônicas como funcionais da densidade eletrônica através de relações locais para os sistemas eletrônicos homogêneos. Posteriormente, essa ideia serviu como base para uma classe de aproximações na energia de troca-correlação na DFT, onde a energia depende apenas do valor da densidade eletrônica em cada ponto do espaço.

A mecânica quântica é baseada na equação de Schrödinger, a qual possui um operador Hamiltoniano, que contém informações sobre energia cinética e potencial de uma molécula. Assim, esse operador pode ser ampliado em alguns termos, são eles: a energia cinética dos elétrons, a energia potencial de Coulomb entre prótons do núcleo e os elétrons da molécula, energia potencial de repulsão entre os elétrons da molécula, energia potencial do núcleo, energia de troca e energia de correlação.

A interação de troca é um efeito mecânico quântico que descreve a interação entre elétrons desemparelhados, podendo estar no mesmo átomo ou em átomos diferentes. Essa interação ocorre quando as funções de onda desses elétrons se sobrepõem, ou seja, quando estão relativamente próximos. A energia de troca corresponde a energia dessa interação, que irá depender da simetria dos seus orbitais e da orientação relativa de seus spins.

A correlação ocorre devido às interações entre elétrons dentro da estrutura eletrônica de um sistema quântico. A energia de correlação corresponde a medida de quanto o movimento de um elétron é afetado pela presença dos demais elétrons, e ela não é prevista na teoria (HF). De acordo com o teorema variacional, se o método utilizado para calcular a energia for variacional, a energia fornecida por esse método será sempre maior que a energia exata encontrada a partir da equação de Schrödinger. Tendo isso em vista, a energia de correlação é a diferença entre a energia HF e a energia exata.

A correlação pode ser dividida em correlação dinâmica e estática. O método HF considera parte da correlação, pois ele prevê a interação entre

elétrons com spins paralelos. No método DFT, assim como no HF, os elétrons não interagem instantaneamente entre si, mas com o campo médio gerado pelos outros elétrons. Uma das falhas da teoria HF é a não descrição desse movimento, o que impacta em uma diferença com a energia exata. Um dos fatores que corrige essa diferença é a correlação dinâmica, que está diretamente relacionada com o movimento dos elétrons (ou dinâmica dos elétrons). Esse tipo de correlação pode ser incluída utilizando métodos como interação de configuração (CI)<sup>76</sup> e *coupled-cluster* (CC).<sup>77</sup> A correlação estática é importante para moléculas onde o estado fundamental pode ser descrito apenas por mais de um determinante parcialmente degenerado, nesse caso a teoria HF falha porque utiliza apenas um determinante. Um exemplo de aplicação desse tipo de correlação é a metodologia campo auto consistente multi-configuracional, do inglês “*Multi-configurational self-consistent field*”, conhecida como MCSCF.<sup>78</sup>

Utilizando os dois teoremas de Hohenberg e Kohn, as ideias já conhecidas de HF e o modelo de Thomas-Fermi, Kohn e Sham foram capazes de desenvolver equações auto-consistentes que incluem efeitos de troca e correlação para cálculos de moléculas, utilizando a densidade eletrônica.<sup>79</sup> Utilizando as equações de Kohn-Sham e a contribuição de diversos pesquisadores para a melhoria da capacidade computacional de realizar os cálculos,<sup>80</sup> foi desenvolvida a DFT para a descrição e cálculo de energia de sistemas no estado fundamental. Vantagens da teoria incluem o baixo custo computacional, pois, enquanto as ordens de grandeza da metodologia HF são de  $N^4$ ,  $N^5$  ou maiores, para a DFT é de  $N^3$ , ou seja, isso significa que a convergência dos cálculos numéricos DFT são, no mínimo, de 10 a 100 vezes mais rápidos que a metodologia HF.

Portanto, apesar da DFT apresentar fundamentação *ab initio* (método mecânico quântico que depende apenas de constantes físicas), a teoria apresenta um problema na descrição exata da densidade eletrônica que representa o sistema, pois não se conhece uma expressão analítica para a densidade eletrônica exata. Conforme a evolução da tecnologia de informação e computadores, foi possível implementar a DFT em sistemas computacionais para resolver as equações de Kohn-Sham com métodos numéricos iterativos. Isso implica que não há necessidade de conhecer a função de onda inicial de um determinado sistema, pois é possível utilizar uma função de onda inicial

aproximada e através de iterações melhorar o valor dessa função para minimizar a energia. O que torna a DFT interessante é a boa relação custo/benefício, fornecendo resultados precisos com um custo computacional melhor que outras metodologias *ab initio*, dentro das capacidades da metodologia e da faixa de erros aceitáveis.<sup>78</sup>

A DFT permite, então, calcular as energias ( $E_{DFT}[\rho(r)]$ ) de moléculas no estado fundamental utilizando a energia cinética dos elétrons ( $T[\rho(r)]$ ), a energia de interação dos prótons no núcleo com os elétrons ( $E_{ne}[\rho(r)]$ ), a energia potencial de Coulomb ( $J[\rho(r)]$ ) e a energia de troca-correlação ( $E_{xc}[\rho(r)]$ ), conforme mostrado na equação abaixo.

$$E_{DFT}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

Onde, nessa equação, o único termo que não possui uma expressão analítica conhecida é a energia de troca-correlação, portanto é necessário fazer uma aproximação desse termo.

### 3.3.1- Funcionais

As implementações da DFT em softwares de computador permitiram o uso de algoritmos de solução numérica para encontrar essa energia, com isso surge o conceito de funcional, que é uma união de modelos matemáticos a fim de descrever da melhor forma possível o termo de troca-correlação.

Buscando aproximações na descrição da troca-correlação, inicialmente eram feitos cálculos separados para cada termo e para obter a energia final os dois termos eram somados. Dentre os funcionais utilizados para calcular a energia de troca, pode-se citar como exemplo o funcional de Becke<sup>81</sup> e o funcional PBE,<sup>82,83</sup> enquanto para cálculos de energia de correlação pode-se citar como exemplo o funcional LYP<sup>84,85</sup> e o PBE.<sup>82,83</sup> Visando otimizar os cálculos computacionais, foram implementados funcionais híbridos, os quais utilizam parte da energia de troca HF em conjunto com energias de troca-correlação de outras fontes (métodos *ab initio* ou até empíricos), aqui podemos citar o B3LYP,<sup>86</sup> o PBE0,<sup>87</sup>  $\omega$ B97XD<sup>88</sup> e o CAM-B3LYP.<sup>89</sup>

### 3.3.2 – Conjuntos de base

As funções de base já utilizados no método HFR seguiram sendo utilizadas junto com os funcionais mencionados anteriormente. Dentre esses, o conjunto de base desenvolvido por Dunning e colaboradores apresentou vasta aplicação na DFT, o chamado conjunto de base “correlação-consistente” (do inglês, *correlation-consistent*).<sup>90</sup> A partir dessas funções, surgem as bases do tipo cc-pVNZ, onde “cc-p” indica que a base é correlação-consistente polarizada, o “V” indica a presença de apenas bases que descrevem a valência dos átomos e N indica a complexidade da base (N=D(dupla), N=T(Tripla) etc...). Essas bases também foram parametrizadas como bases do tipo “aug-“ (do inglês *augmented*, que significa base aumentada) que são capazes de incluir funções difusas nos cálculos. Funções difusas auxiliam a descrever interações onde o elétron se encontra mais afastado do núcleo (longo alcance), como é o caso de sistemas com muitos elétrons, por exemplo. O único problema das bases aumentadas desenvolvidas por Dunning e colaboradores é o seu elevado custo computacional.

Baseando-se nas funções de base correlação-consistente do tipo “aug-“ Truhlar e colaboradores<sup>91</sup> ampliaram a metodologia, visando melhorar a relação custo/benefício dos cálculos computacionais, e criaram as chamadas bases *calendário* (devido a sua semelhança com os meses do ano, em inglês). Conforme descrito no trabalho, “aug-“ é o conjunto de base desenvolvido por Dunning (o qual remete ao mês de agosto), e as demais bases recebem prefixos como “may-“ (remete ao mês de maio), “jun-“ (remete ao mês de junho), etc. A base original apresenta o maior número de funções difusas e, quanto menor o mês do ano representado pelo prefixo da base, menor o número de funções difusas dessa. Conforme recomenda Truhlar, dentre as bases calendário estudadas, as bases do tipo “jun-“ apresentaram melhor relação custo/benefício na descrição de moléculas com muitos átomos.

### 3.3.3 – Efeito de solvente

Devido a necessidade de descrever da melhor forma possível um sistema real, a DFT precisa incluir efeito de solvente nos cálculos computacionais de sistemas químicos, onde esse solvente pode ser descrito de forma implícita ou explícita. O solvente explícito necessita que as moléculas de solvente sejam

descritas junto com a molécula alvo, ou seja, é necessário descrever a posição do solvente em relação a molécula ou a parte da molécula onde ele interage. O solvente implícito possui interação molécula-solvente inserida nos cálculos através de parâmetros que representem o solvente, sem a necessidade de descrevê-lo diretamente. A principal diferença entre as descrições de solvente ocorre quando há necessidade de interações específicas do solvente com a molécula, como é o caso da ligação de hidrogênio, por exemplo, onde nesse caso o solvente implícito não é suficiente para descrever essa ligação.

Devido ao solvente implícito ser mais simples do ponto de vista computacional, essa descrição costuma ser utilizada preferencialmente quando não se deseja efeitos específicos de solvente. Uma das maneiras de descrever o solvente de forma implícita é o modelo do contínuo polarizável, do inglês, “*Polarizable Continuum Model*” conhecido como PCM.<sup>92</sup> Esse modelo descreve o solvente como um dielétrico que interage com a molécula, sendo que cada solvente possui uma constante dielétrica própria, e os efeitos de solvente aparecem através da interação eletrostática entre a molécula e o dielétrico.

### 3.3.4 – TD-DFT

Uma limitação da DFT é o fato dela descrever apenas estados fundamentais das moléculas, para isso faz-se necessário implementar a teoria para incluir cálculos de excitação. A metodologia capaz de descrever estados excitados é baseada nos teoremas de Runge-Gross,<sup>93</sup> que são análogos aos teoremas de Hohenberg-Kohn, porém inclui dependência temporal no formalismo, e com essas ideias formulou-se a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT). Os teoremas provam matematicamente que, o potencial que descreve uma partícula dependente do tempo pode resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo. Com isso, é possível provar que a densidade também dependerá do tempo e ainda é demonstrado como obter as equações para descrição desses sistemas.

Do ponto de vista químico, os teoremas de Runge-Gross permitem interpretar que, para uma dada função de onda inicial, existe um único mapeamento entre o potencial externo dependente do tempo e sua densidade dependente do tempo. Isso implica que, uma função de onda em um sistema de muitos corpos, a qual depende de  $3N$  variáveis (onde  $N$  é o número de corpos),

passa a depender de apenas 3 variáveis, demonstrando que todas as propriedades do sistema podem ser determinadas conhecendo-se apenas a densidade.

Ao incluir a metodologia TD-DFT em cálculos computacionais foi possível trabalhar, por exemplo, com moléculas contendo muitos átomos, que sofrem processos espectroscópicos de absorção e emissão,<sup>94-98</sup> processos de transferência de carga,<sup>10,99,100</sup> transferência protônica no estado excitado.<sup>101-103</sup> Essa metodologia é um método DFT dependente do tempo, tendo em vista que as teorias são similares, utilizando os mesmos funcionais e funções de base.

## 4. Metodologia

Todos os cálculos de DFT e TD-DFT foram efetuados utilizando o software Gaussian 16.<sup>104</sup> Para a descrição dos sistemas se utilizou o funcional CAM-B3LYP em todos os cálculos, onde esse funcional é capaz de inserir correções fracas de Coulomb para interações de longo alcance, o que melhora a descrição dos corantes utilizados. A geometria das moléculas foi otimizada com o conjunto de base cc-pVDZ, ao passo que os cálculos de absorção e emissão foram efetuados com o conjunto de base *jun*-cc-pVTZ. Para descrever o solvente foi utilizada a metodologia PCM, e o único solvente utilizado nesse trabalho foi tetrahidrofurano (THF), visando descrever da melhor forma possível as condições experimentais utilizadas nas moléculas

Inicialmente, verificou-se a presença de ligação de hidrogênio entre os átomos que podem fazer a transferência protônica, assim como o ângulo de ligação entre os átomos onde ocorre o ES IPT. Após essas etapas, buscou-se a conformação de menor energia para cada molécula Enol- Cis  $S_0$ . Utilizando a conformação de menor energia como estruturas iniciais dos cálculos fotofísicos, foram feitos cálculos de absorção utilizando os funcionais e conjuntos de base anteriormente descritos, obtendo o Enol  $S_1$ .

Na próxima etapa, a geometria da molécula Enol  $S_1$  foi otimizada a fim de se obter a forma Ceto  $S_1$  (visto que ela é a conformação de menor energia nesse estado). Em seguida, partindo da molécula na forma Ceto  $S_1$ , foi efetuada a emissão para obter a forma Ceto  $S_0$ . A partir da forma Ceto  $S_0$  foi feita uma nova otimização da geometria, obtendo-se a forma Enol  $S_0$  de partida (visto que ela é mais estável nesse estado) e formando o diagrama de quatro níveis como o Esquema 1. Em todas as etapas foi incluído efeito de solvente.

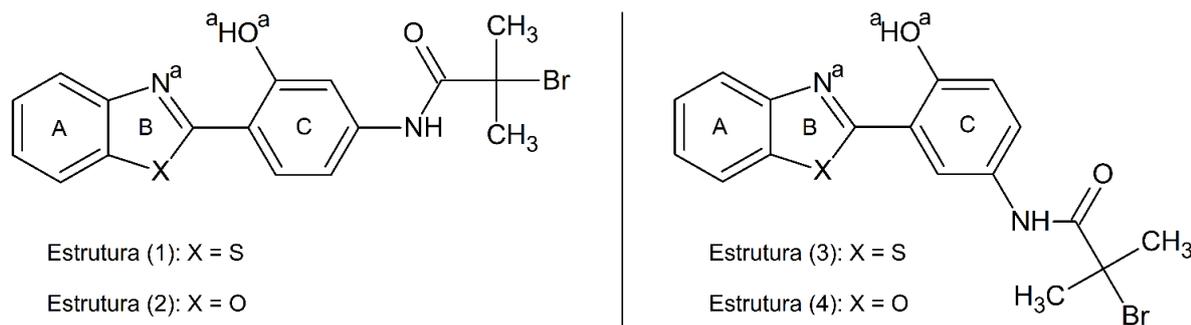
Para descrever as superfícies de potencial eletrostático, foi utilizado o formalismo CHELPG<sup>105</sup> para obtenção da distribuição de cargas da molécula, a densidade de campo auto-consistente (SCF) auxiliou nos cálculos de estado fundamental e a densidade de configuração de interação (CI) auxiliou nos cálculos de estado excitado. Finalizados os cálculos, os orbitais de fronteira HOMO e LUMO das moléculas foram renderizados utilizando o software Chemcraft.<sup>106</sup>

Os resultados obtidos com os cálculos computacionais forneceram os comprimentos de onda máximo de absorção ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) e emissão ( $\lambda_{\text{em}}$ ). A fim de verificar se a metodologia utilizada é suficiente para a descrição das moléculas, o  $\lambda_{\text{abs}}$  e  $\lambda_{\text{em}}$  foram comparados com dados experimentais.

## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Ligação de Hidrogênio

O Esquema 5, que mostra a estrutura geral das benzazolas (1)-(4), com destaque para os anéis aromáticos A, B e C em conjunto com os átomos N<sup>a</sup>, H<sup>a</sup> e O<sup>a</sup>. O ESIPT ocorre entre o N<sup>a</sup> e o H<sup>a</sup>, portanto é necessário analisar a distância entre eles, assim como o ângulo N<sup>a</sup>-H<sup>a</sup>-O<sup>a</sup> para verificar a ocorrência da ligação de hidrogênio, conforme já discutido anteriormente.



**Esquema 5.** Estrutura geral das quatro estruturas, dando destaque para os anéis aromáticos A,B e C, assim como os átomos N<sup>a</sup>, H<sup>a</sup> e O<sup>a</sup>.

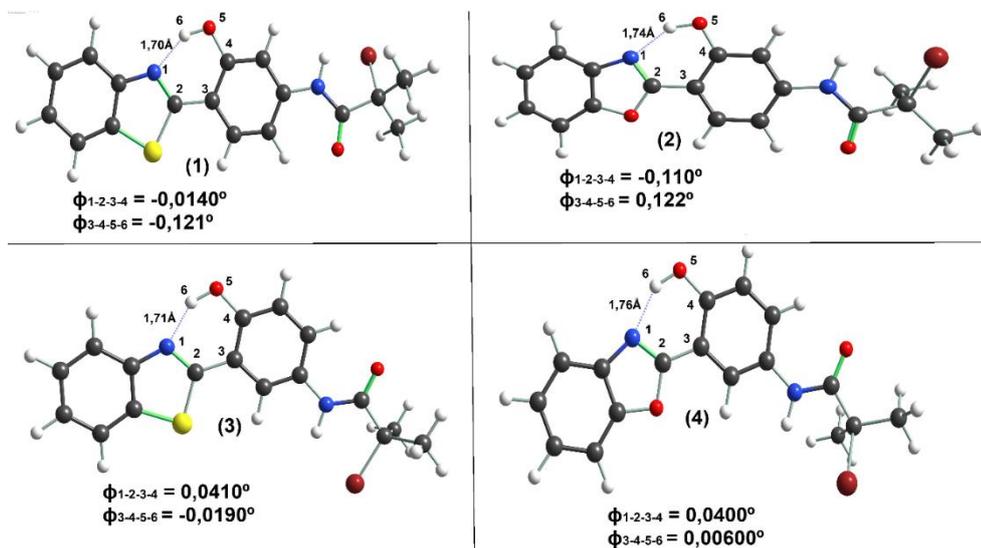
A partir das geometrias otimizadas de cada estrutura, no estado fundamental, foram calculadas as distâncias entre N<sup>a</sup> e H<sup>a</sup> e os ângulos entre os átomos N<sup>a</sup>-H<sup>a</sup>-O<sup>a</sup> – esses dados são mostrados na Tabela 1. Conforme a tabela mostra, os comprimentos de ligação estão em torno de 1,7-1,76 Å e os ângulos de ligação entre 147-148,40° no estado fundamental, o que corresponde a uma ligação de hidrogênio característica de moléculas que passam pelo processo de ESIPT. Além dos dados calculados, outros trabalhos na literatura com benzazolas similares que realizam ESIPT apresentam resultados com mesmas características das observadas na Tabela 1,<sup>107,108</sup> isso corrobora com o que foi observado para as estruturas (1)-(4).

**Tabela 1.** Comprimento da ligação N<sup>a</sup>-H<sup>a</sup> e ângulo entre os átomos N<sup>a</sup>-H<sup>a</sup>-O<sup>a</sup> para as estruturas (1)-(4). Os comprimentos de ligação estão em angstroms (Å) e os ângulos estão em graus (°). Ambos foram calculados com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ.

Estrutura	N <sup>a</sup> -H <sup>a</sup> (Å)	N <sup>a</sup> -H <sup>a</sup> -O <sup>a</sup>
1	1,70	148,39°
2	1,74	147,65°
3	1,71	147,85°
4	1,76	147,10°

## 5.2. Geometrias e Energias

Após a primeira etapa dos cálculos, foi obtida a geometria para as estruturas Enol no estado fundamental. Essas geometrias são mostradas na Figura 8, onde são apresentadas as distâncias N<sup>a</sup>-H<sup>a</sup> já discutidas anteriormente e o ângulo diedro ( $\phi$ ). Os diedros  $\phi_{1-2-3-4}$  e  $\phi_{3-4-5-6}$  próximos a zero em todas as estruturas mostram que elas são essencialmente planares, possuindo apenas o grupamento contendo bromo e as metilas como parte não planar, em todas as quatro estruturas. Tendo em vista que a parte da molécula que irá sofrer transferência protônica é a parte contendo ligação de hidrogênio, é esperado que o resto da molécula não sofra alteração significativa durante as etapas de absorção e emissão.



**Figura 8.** Geometrias otimizadas no estado fundamental para os corantes (1)-(4) em THF. As otimizações foram feitas com CAM-B3LYP/cc-pVDZ.

Os cálculos forneceram as energias individuais das moléculas em cada uma das quatro etapas do processo de absorção e emissão. A partir dessas energias, foi possível calcular a energia de absorção (diferença de energia entre Enol S<sub>1</sub> e Enol S<sub>0</sub>) e a energia de emissão (diferença de energia entre Ceto S<sub>1</sub> e Ceto S<sub>0</sub>) e montar os diagramas de quatro níveis para as moléculas.

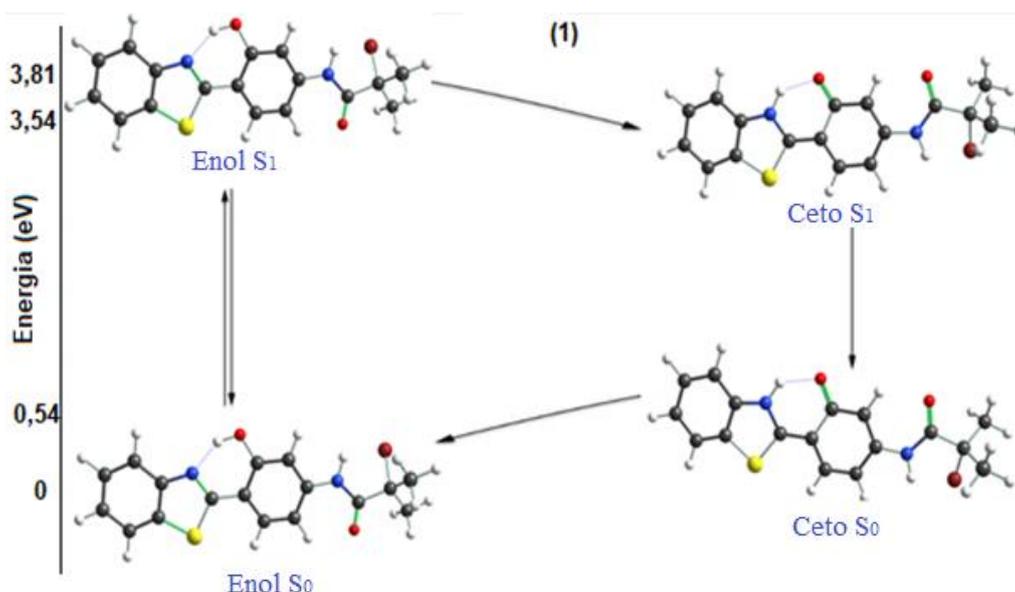
A figura 9 mostra o diagrama de quatro níveis para o corante (1), onde pode ser observado como a geometria do sistema se altera durante a absorção e emissão, no diagrama ainda é possível observar o ESIPT. Para melhor entendimento dos gráficos, são mostradas as energias relativas, onde o estado

de mais baixa energia é o ponto de energia zero e os outros estados tem sua energia calculada em relação a ele.

Altas energias de absorção dificultam a excitação da molécula, diminuindo a probabilidade da ocorrência do processo de ESIPT, pois torna mais difícil a passagem da forma Enol  $S_0$  para Enol  $S_1$ . Em contrapartida, baixas energias de absorção facilitam a passagem da forma Enol  $S_0$  para Enol  $S_1$ , aumentando as chances da realização do processo de ESIPT.

De acordo com as energias obtidas nos cálculos teóricos, se observa que a estrutura Enol  $S_0$  é mais estável no estado fundamental, por apresentar a menor energia entre todas as formas estudadas neste trabalho. Em termos de energia relativa, a forma Enol  $S_1$  tem energia de 3,81 eV, sendo mais energética que a forma Ceto  $S_1$ , que apresenta energia de 3,54 eV. Ou seja, uma diferença de 0,27 eV entre as duas formas, comprovando a maior estabilidade da forma Ceto no estado excitado. Observando a energia da forma Ceto  $S_0$  – 0,54 eV –, a energia de emissão para essa molécula foi de 3,00 eV, enquanto que a de absorção foi de 3,81 eV.

Como essa molécula possui ligação de hidrogênio e o diagrama de quatro níveis mostra que as tendências energéticas da molécula são favoráveis ao ESIPT, isso corrobora a ideia de que esse processo realmente ocorre. Durante as etapas de absorção e emissão, a única mudança aparente nas estruturas foi a região onde ocorre o ESIPT, o resto da molécula se manteve praticamente inalterado para as análises feitas nesse estudo.



**Figura 9.** Diagrama de energia de quatro níveis para o corante (1), calculado com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ. As energias são apresentadas em eV.

As demais estruturas apresentaram comportamento similar ao da estrutura (1), portanto seus diagramas encontram-se no material suplementar (M.S- 1.1-1.3). As energias de absorção e emissão para cada uma das outras moléculas encontram-se na tabela abaixo.

**Tabela 2.** Valores de energia relativa para cada geometria das estruturas (2)-(4) e energias de absorção e emissão de cada uma.

Corante	S <sub>0</sub>		S <sub>1</sub>		E <sub>abs</sub> (eV)	E <sub>em</sub> (eV)
	E <sub>enol</sub> (eV)	E <sub>ceto</sub> (eV)	E <sub>enol</sub> (eV)	E <sub>ceto</sub> (eV)		
2	0	0,64	3,96	3,64	3,96	3,00
3	0	0,54	3,54	2,99	3,54	2,45
4	0	0,72	3,85	3,36	3,85	2,64

Tendo em vista que nesse trabalho não foram calculadas as barreiras de energia para passagem da forma enol em ceto, podemos afirmar que o processo de ESIPT é favorável nas quatro estruturas apenas de forma qualitativa por comparação de energias e observando a presença da ligação de hidrogênio.

Comparando-se os diagramas das quatro estruturas, se observa que a substituição do átomo de enxofre por oxigênio não acarretou em nenhuma mudança significativa nas energias relativas da molécula. As geometrias das quatro estruturas apresentaram mudanças apenas na região onde ocorre o

ESIPT, e a mudança do átomo de enxofre por oxigênio não influenciou de maneira significativa o sistema. Como as quatro estruturas estudadas apresentam apenas pequenas alterações entre si, como a troca de um átomo de enxofre por oxigênio ou a posição de um ligante, são esperadas geometrias e energias relativas similares.

A estrutura 3 apresentou energias relativas menores que as demais, isso pode ser explicado pela menor interação eletrostática entre os ligantes, tendo em vista que o grupamento contendo bromo está *para* orientado em relação a hidroxila nessa estrutura e que as moléculas contendo enxofre apresentaram menores energias que as contendo oxigênio no anel aromático B.

A partir dos cálculos computacionais, também foram obtidos os comprimentos de onda de absorção e emissão para cada corante. A tabela 3 mostra os comprimentos de onda obtidos para os corantes (1)-(4) através dos cálculos computacionais, assim como também mostra os resultados obtidos nos espectros experimentais<sup>24</sup> (M.S- 2).

**Tabela 3.** Valores calculados para absorção e emissão dos corantes (1)-(4).  $\lambda$  é o comprimento de onda de absorção(abs) ou emissão(em) em nm, ST é o deslocamento de Stokes em  $\text{cm}^{-1}$ .

Corante			Enol		Ceto	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)
1	327,82	345	389,29	392	431,1	511
2	312,97	330	370,02	370	413,64	480
3	334,58	354	403,08	396	491,67	555
4	322,11	340	379,04	378	470,1	518

Conforme observado anteriormente, as estruturas têm pouca alteração entre si, por isso espera-se que os comprimentos de onda devam estar na mesma região do espectro. Conforme a tabela 3 mostra, todos os comprimentos de onda de absorção calculados são próximos entre si (entre 310-327 nm) e o mesmo é observado para os comprimentos de onda de emissão do enol (entre 370 – 403 nm) assim como para os comprimentos de onda de emissão da forma ceto (entre 413 – 491 nm). Essa proximidade dos resultados mostra que a

metodologia computacional empregada é consistente, pois os comprimentos de onda estão seguindo o comportamento esperado.

Observando o espectro experimental, se comprova que todas as moléculas realizam o processo de ESIPT, portanto, o comportamento previsto através de metodologias computacionais condiz com o que se observa no experimento. Isso corrobora com a metodologia empregada, que é capaz de descrever com boa aproximação o comportamento esperado das moléculas.

Os resultados mostram que a região de emissão de cada molécula está dentro do espectro da luz visível (400-700 nm), portanto, as estruturas são capazes de emitir cor quando submetidos à transferência protônica. Quando comparados os valores experimentais e teóricos, a diferença relativa entre os resultados é em torno de 5% para o comprimento de onda de absorção, 1% ou menos para o comprimento de onda de emissão da forma enol e entre 9-15% para o comprimento de onda de emissão da forma ceto. O comprimento de onda de emissão da forma enol apresenta erros relativamente altos comparados aos outros resultados, porém esse erro é esperado para a metodologia empregada, conforme observado em outros trabalhos de ESIPT encontrados na literatura.<sup>109-111</sup> Os erros observados podem ser causados por uma série de diferenças entre os cálculos e os experimentos:

- As metodologias DFT/TD-DFT utilizadas descrevem a absorção e a emissão com uma precisão limitada pela correlação eletrônica, pois os cálculos computacionais não são capazes de incluir 100% desse valor, assim como não existe um termo exato para descrever a troca-correlação de um sistema computacional;

- O funcional utilizado descreve razoavelmente bem a absorção, porém o mesmo não é observado para a emissão. Um estudo feito utilizando uma série de corantes<sup>112</sup> mostrou que, quando o funcional utilizado é o CAM-B3LYP, as energias de emissão podem sofrer uma variação em relação aos valores calculados utilizando métodos experimentais de 0,2 eV, podendo chegar até 0,4 eV para alguns corantes. O estudo mostrou ainda que, quando são incluídos efeitos de solvente nas moléculas, os erros tendem a diminuir em até 0,05 eV. Para comparar os resultados obtidos nesse trabalho, primeiro é necessário encontrar a energia correspondente a cada comprimento de onda. Comparando as energias calculadas com as energias experimentais, se observa que elas se

encontram dentro dos erros esperados para o método CAM-B3LYP, onde metodologias de maior custo computacional poderiam aumentar a exatidão dos resultados, como a metodologia CASSCF/CASPT2, dentre outras.

- As condições experimentais exatas são complexas de descrever computacionalmente. Por isso se faz necessário utilizar solvente implícito, dentre outras metodologias aproximativas já comentadas.

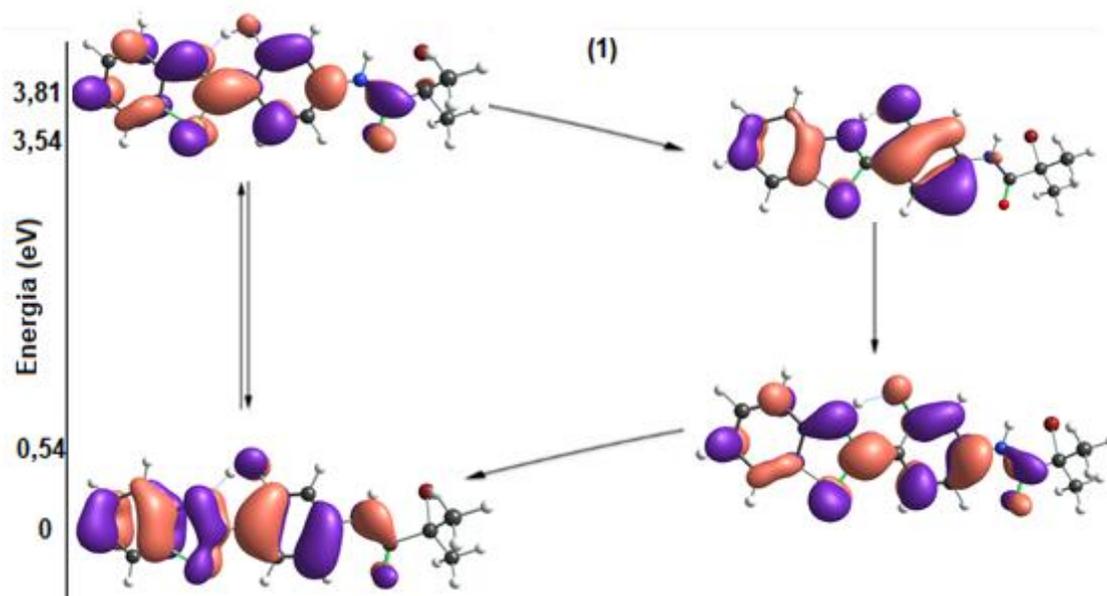
### 5.3. Orbitais moleculares de Fronteira

Os orbitais moleculares de fronteira permitem uma análise qualitativa do comportamento da molécula ao longo das quatro etapas do processo de ESIPT. Os métodos computacionais calculam os coeficientes dos orbitais, os quais permitem obter as figuras que o representam os orbitais como lóbulos em imagens tridimensionais, esses coeficientes definem a forma e o tamanho do lóbulo observado, de maneira que, quanto maior o coeficiente do orbital, maior o lóbulo observado. Os coeficientes dos orbitais também são um indicativo das fases dos orbitais, onde a cor depende da fase do lóbulo do orbital. Uma evidência qualitativa de quando há transferência de carga pode ser visualizada com auxílio dos orbitais de fronteira, ela ocorre quando há mudança clara na sua localização, ou seja, se antes do ESIPT os coeficientes dos orbitais eram mais pronunciados em uma região da molécula e após o ESIPT eles não estão mais nessa região e se encontram mais pronunciados em outra região da molécula, isso sugere transferência de carga no sistema.<sup>113</sup>

A representação dos orbitais de fronteira para a molécula 1 se encontra na Figura 10. Conforme a figura mostra, no Enol  $S_0$  os orbitais encontram-se distribuídos por toda a estrutura da molécula, concentrando-se principalmente nos anéis aromáticos. No Enol  $S_1$  os orbitais continuam distribuídos por toda molécula, porém com coeficientes dos orbitais menores do que no estado fundamental. Quando a molécula passa para o estado Ceto  $S_1$ , os orbitais voltam a se distribuir pela estrutura, porém com baixos coeficientes dos orbitais nos anéis A e B, mas altos coeficientes no anel C. Ao retornar para o estado fundamental, a estrutura Ceto apresenta os orbitais distribuídos de forma similar ao que foi visto para o Enol  $S_1$ .

Como não há uma clara separação entre os orbitais em nenhuma das transições, não há transferência de carga no sistema. Em nenhuma das

estruturas foi observada a localização de orbitais de fronteira no grupamento contendo bromo, indicando que ele não participa nem influencia nas transições da molécula. Os coeficientes dos orbitais, em conjunto com sua forma, mostram que eles apresentam simetria  $\pi$ .



**Figura 10.** Orbitais moleculares de fronteira para o corante (1), calculado com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ.

Assim como no caso anterior, os orbitais moleculares de fronteira para as demais estruturas apresentaram comportamento semelhante, portanto eles se encontram no material suplementar (MS- 3). Para todas as estruturas, não é possível observar uma considerável separação na localização dos orbitais de fronteira nos estados fundamental e excitado, indicando que não existe transferência de carga nestes sistemas. A análise dos coeficientes dos orbitais HOMO/LUMO indica que os orbitais são de simetria  $\pi$ , para todas as estruturas. Esse tipo de excitação também é corroborado pela forma e simetria dos orbitais ao longo das excitações, o que já foi observado em outros trabalhos.<sup>96,108,114</sup> O grupamento bromo não apresentou um papel significativo nas etapas de absorção e emissão para nenhuma molécula, o que indica que ele não participa das etapas de absorção e emissão estudadas nesse trabalho. De maneira geral, as quatro estruturas não apresentaram diferença significativa entre elas, porém as estruturas 1 e 2 apresentaram uma boa proximidade nos orbitais assim como as estruturas 3 e 4, tendo em vista que entre os pares de estruturas é feita

apenas a troca de um ligante enxofre para oxigênio, portanto a similaridade é esperada.

#### **5.4. Superfícies de Potencial eletrostático**

Superfícies de potencial eletrostático permitem visualizar, de forma tridimensional, as regiões carregadas das moléculas em um dado momento, isso possibilitando o entendimento das interações de certas estruturas entre si, além de permitir compreender como funciona a densidade eletrônica. Para obter essas superfícies, se utiliza a energia potencial eletrostática de Coulomb.

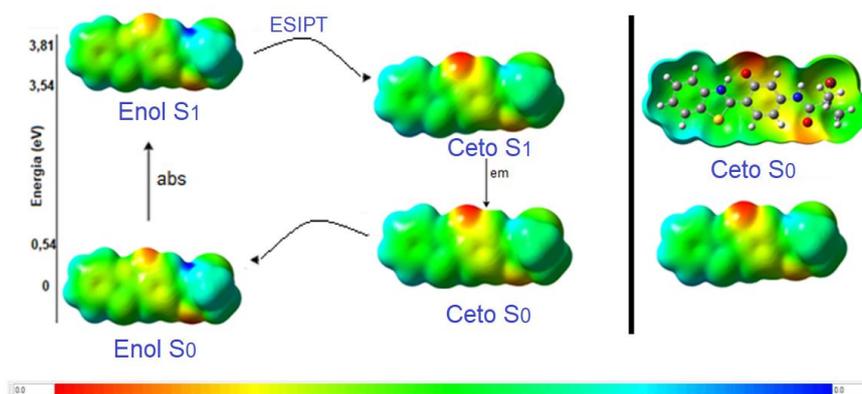
Ao fazer uma carga de prova interagir com uma dada região da molécula, é possível calcular a energia dessa interação. A fim de tornar esse processo mais prático de visualizar e discutir, são atribuídas cores para as regiões onde essa energia de interação é alta, onde ela é baixa, e onde ela é zero.

Quando se estuda o potencial eletrostático, a coloração verde é considerada uma cor intermediária, utilizada como padrão (potencial zero, de referência). As regiões com cores próximas do azul apresentam potencial eletrostático mais negativo, enquanto cores mais próximas do vermelho são cores de potencial eletrostático mais positivo, quando comparadas com a cor de referência. Essas colorações estão melhor relacionadas com a densidade eletrônica pois, quanto maior o potencial eletrostático na região, maior a densidade eletrônica local. As Figuras 11 e 12 mostram, respectivamente, as superfícies de potencial eletrostático para os corantes (1) e (3), onde é possível observar as regiões em que ocorrem mudanças na densidade eletrônica dos sistemas estudados nesse trabalho.

Sabendo que as estruturas (1)-(2) apresentaram similaridade entre seus comportamentos, nos casos analisados anteriormente, espera-se que o potencial eletrostático dessas moléculas também seja próximo. A Figura 11 apresenta a forma das superfícies de potencial eletrostático para o corante (1), onde os potenciais são apresentados como um diagrama de quatro níveis, o diagrama referente ao corante (2) encontra-se no material suplementar (MS-4.1). Para auxiliar na visualização do que acontece com a molécula, ao lado do diagrama de quatro níveis é apresentada uma das estruturas que mostra a organização dos átomos e, logo abaixo dela, é apresentado sua superfície de potencial eletrostático. Ao comparar o padrão de cores das estruturas (1) e (2), pode-se observar que não há alteração significativa nessa superfície, portanto

podemos explicar o que acontece com as duas estruturas da mesma forma. Para as estruturas (1) e (2) é observado que os hidrogênios do anel A tem pouca participação no processo de ESIPT, tendo em vista que sua coloração azul fraca permanece ao longo de todas as etapas de absorção e emissão, e comportamento similar é observado para o grupamento contendo bromo, estando assim de acordo com o que foi proposto anteriormente sobre a parte da estrutura contendo bromo. A parte central da molécula, que contém os anéis A, B e C permanece com potencial eletrostático praticamente nulo durante as quatro etapas, indicando também que essa parte não participa das reações.

Considerando o que foi dito anteriormente, o que pode ser destacado são as regiões onde efetivamente houve mudança. Conforme é mostrado na Figura 20, enquanto a molécula se encontra em conformação Enol  $S_0$  ou  $S_1$ , é observada uma região vermelha na parte da molécula contendo a hidroxila, sendo, portanto, uma das regiões de maior densidade eletrônica da molécula. Quando a molécula sofre ESIPT e chega à forma Ceto, é observado um aumento na densidade eletrônica da carbonila, tendo em vista que esses grupamentos possuem maior densidade eletrônica que hidroxila. Esse aumento na densidade eletrônica da carbonila explica o porquê do solvente polar prótico estabilizar algumas moléculas, pois a maior densidade eletrônica nessa região pode ser estabilizada pelo solvente.

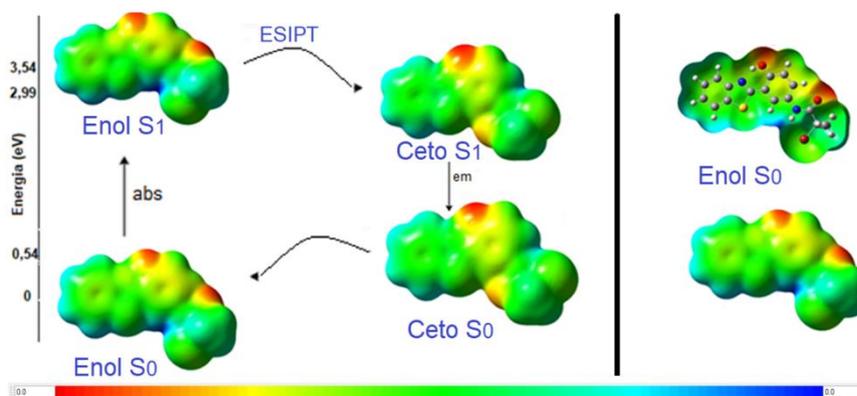


**Figura 11.** Superfície de potencial eletrostático para o corante (1). Ao Lado do diagrama de quatro níveis, para auxiliar a compreensão da figura, é mostrado um exemplo de como a superfície de potencial eletrostático está sobreposta na estrutura da molécula.

Analogamente as moléculas (1) e (2), as estruturas (3) e (4) também apresentaram um comportamento semelhante quando as geometrias, comprimentos de onda, orbitais. A Figura 12 mostra a superfície de potencial

eletrostático para o corante (3), onde as superfícies são mostradas como um diagrama de quatro níveis. Ao lado de cada figura, é mostrado como a superfície se sobrepõe a geometria da molécula. Analisando a figura, pode ser observado que os potenciais eletrostáticos das duas estruturas têm comportamento semelhante, portanto elas podem ser estudadas utilizando o mesmo critério. Os hidrogênios no anel A apresentam coloração azul fraca, assim como o grupamento contendo bromo, indicando que aquela é uma região de baixa densidade eletrônica, observado em todas as estruturas. O grupo funcional amida apresenta, enquanto a molécula se encontra na forma Enol, baixa densidade eletrônica no nitrogênio e alta densidade na carbonila, porém quando a molécula passa para a forma Ceto esse padrão de cores se inverte, tornando a carbonila uma região de relativa baixa densidade e o nitrogênio uma região de alta densidade.

A parte da molécula que apresentou maior variação na transição de cores foi a região onde ocorre o ESIPT. Observa-se, inicialmente, alta densidade eletrônica na hidroxila na forma Enol, porém quando a molécula está na forma Ceto essa região vermelha se intensifica. Tendo em vista que uma carbonila apresenta maior densidade eletrônica que uma hidroxila, esse aumento de intensidade da coloração vermelha é esperado, assim como a diminuição da densidade eletrônica na região próxima da carbonila, tendo em vista que a molécula ao passar para a forma ceto tem sua densidade eletrônica reorganizada. As superfícies de potencial eletrostático referentes ao corante (4) encontram-se no material suplementar. (MS- 4.2)



**Figura 12.** Superfície de potencial eletrostático para o corante (3). Ao Lado do diagrama de quatro níveis, para auxiliar a compreensão da figura, é mostrado um exemplo de como a superfície de potencial eletrostático está sobreposta na estrutura da molécula.

Para os quatro corantes estudados, as superfícies de potencial eletrostático foram capazes de auxiliar na descrição das estruturas, complementando os resultados observados para os orbitais de fronteira e as geometrias das moléculas. De forma geral, as superfícies mostraram que as regiões onde efetivamente ocorre mudança na densidade eletrônica é onde o ESIPT ocorre, ficando os anéis A, B e C aproximadamente com densidade zero e algumas regiões mais externas das moléculas, como o grupamento contendo bromo e alguns hidrogênios, com densidade eletrônica baixa.

A única parte da molécula que sofre alteração significativa, é a região onde ocorre o ESIPT, sugerindo que, para análise de absorção e emissão feita nesse trabalho, as demais regiões da molécula não interferem no processo de ESIPT, só auxiliam a estabilizar as geometrias Enol e Ceto conforme elas passam pelas quatro etapas. Esse resultado corrobora as observações feitas anteriormente, quando foram analisados os orbitais, sugerindo o motivo das quatro estruturas apresentarem comportamentos similares entre si. Já que a região que apresenta alteração significativa nas moléculas é a região do ESIPT, então essa região é a principal responsável pelas propriedades das moléculas. Como a região onde o ESIPT ocorre é a mesma para todas moléculas, elas apresentariam propriedades aproximadamente iguais.

## 6. Conclusão

A metodologia computacional empregada permitiu determinar as geometrias de menor energia de cada molécula, as energias relativas de cada uma das quatro formas de cada molécula, além disso também possibilitaram obter a forma dos orbitais de fronteira e as superfícies de potencial eletrostático. Os resultados calculados foram consistentes entre si, mostrando que o funcional empregado e o conjunto de base são adequados na descrição de absorção e emissão para os sistemas estudados.

Todas as moléculas apresentaram geometria essencialmente planar, onde a única parte não planar é o grupamento contendo bromo, observado para todas as quatro formas de todos os corantes. Analisadas as energias relativas de todas as formas dos corantes, observou-se que a forma mais estável no estado fundamental é a enol, enquanto no estado excitado a forma mais estável é a ceto, em todos os casos, portanto, o ESIPT é favorecido energeticamente nessas estruturas.

Os comprimentos de onda de absorção e emissão calculados apresentaram um grande deslocamento de Stokes, corroborando a ocorrência do processo de ESIPT. Os espectros experimentais de absorção e emissão, quando comparados com os obtidos pelos métodos computacionais, apresentam boa concordância. Apesar dos bons resultados obtidos nos cálculos teóricos, o comprimento de onda de emissão da forma enol ficou abaixo do valor experimental esperado para todas as estruturas, porém esse erro é inerente a metodologia empregada. Todos os comprimentos de onda de absorção e emissão para as quatro moléculas se mostraram próximos entre si, quanto a seus valores numéricos.

Na análise dos orbitais moleculares de fronteira, durante as etapas de absorção e emissão, não foi observada uma mudança clara na magnitude dos coeficientes dos orbitais de uma região a outra da molécula, o que sugere que não há transferência de carga nos sistemas estudados.

Na análise das superfícies de potencial eletrostático, os resultados mostraram que a região que efetivamente sofre alteração significativa no potencial eletrostático é a parte da molécula onde ocorre o ESIPT. Durante a transferência protônica, a região onde se forma a carbonila sofre aumento na

densidade eletrônica, ao mesmo tempo os anéis A, B e C da molécula apresentam potencial inalterado, e nas proximidades do grupamento amida, o potencial eletrostático diminui.

O aumento na densidade eletrônica ao redor da carbonila na forma ceto sugere que essas moléculas poderiam ser estabilizadas por solventes polares próticos. Observou-se que o grupamento contendo bromo não apresenta variação em sua densidade eletrônica, o que é um indicativo de que ele não participa das reações de absorção e emissão.

Ao comparar os resultados obtidos, foi verificada similaridade entre as estruturas (1) e (2), assim como nas estruturas (3) e (4). Isso sugere que a troca do átomo de enxofre por oxigênio nas estruturas não acarretou em mudança significativa nas propriedades das moléculas. Além disso, em um panorama geral, os resultados para comprimento de onda, geometria, orbitais e superfícies de potencial eletrostático foram próximos para todas as quatro estruturas.

## 7. Referências

- (1) Pahari, B. P.; Chaudhuri, S.; Chakraborty, S.; Sengupta, P. K. Ground and Excited State Proton Transfer of the Bioactive Plant Flavonol Robinetin in a Protein Environment: Spectroscopic and Molecular Modeling Studies. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (6), 2533–2545. <https://doi.org/10.1021/jp508410v>.
- (2) Mondal, S.; Basu, S.; Mandal, D. Ground- and Excited-State Proton-Transfer Reaction of 3-Hydroxyflavone in Aqueous Micelles. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *479* (4–6), 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.08.026>.
- (3) Ivchenko, O.; Bachert, P.; Imhof, P. Umbrella Sampling of Proton Transfer in a Creatine-Water System. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *600*, 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.03.045>.
- (4) Mazzuca, J. W.; Schultz, C. P. Quantum Mechanical Enhancement of Rate Constants and Kinetic Isotope Effects for Water-Mediated Proton Transfer in a Model Biological System. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (4), 819–826. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b10337>.
- (5) Kim, M. J.; Kaur, K.; Singh, N.; Jang, D. O. Benzimidazole-Based Receptor for Zn<sup>2+</sup> Recognition in a Biological System: A Chemosensor Operated by Retarding the Excited State Proton Transfer. *Tetrahedron* **2012**, *68* (27–28), 5429–5433. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.04.097>.
- (6) Demchenko, A. P.; Tang, K. C.; Chou, P. T. Excited-State Proton Coupled Charge Transfer Modulated by Molecular Structure and Media Polarization. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (3), 1379–1408. <https://doi.org/10.1039/c2cs35195a>.
- (7) Nagaoka, S.; Hirota, N.; Sumitani, M.; Yoshihara, K. Investigation of the Dynamic Processes of the Excited States of O-Hydroxybenzaldehyde and o-Hydroxyacetophenone by Emission and Picosecond Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (27), 4220–4226.
- (8) Baker, L. A.; Horbury, M. D.; Greenough, S. E.; Ashfold, M. N. R.; Stavros, V. G. Broadband Ultrafast Photoprotection by Oxybenzone across the UVB and UVC Spectral Regions. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14* (10), 1814–1820. <https://doi.org/10.1039/c5pp00217f>.
- (9) Sakai, K. I.; Takemura, M.; Kawabe, Y. Lead Chloride-Based Layered Perovskite Incorporated with an Excited State Intramolecular Proton Transfer Dye. *J. Lumin.* **2010**, *130* (12), 2505–2507. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.08.026>.
- (10) Liu, X.; Yin, H.; Li, H.; Shi, Y. Altering Intra- to Inter-Molecular Hydrogen Bonding by Dimethylsulfoxide: A TDDFT Study of Charge Transfer for Coumarin 343. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *177*, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.022>.
- (11) Roohi, H.; Sherkhani, H. R.; Mahbob, H. Fine-Tuning the Photophysical Properties of the Five Quinolin Based Nanophotoswitches in the Gas Phase, Polar and Nonpolar Solvents: A TD-DFT Approach. *J. Lumin.* **2018**, *204* (August), 230–243. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.019>.

- (12) Peng, F.; Gao, J.; Zhang, W.; Zhao, W. ES IPT-Based Highly Selective Fluorescent Probe for Organic Azides through Staudinger Ligation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *355*, 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.09.041>.
- (13) Takagi, K.; Sugihara, K.; Isomura, T. Synthesis of Imidazole-Containing Conjugated Polymers Bearing Phenol Unit as Side Group and Excited State Intramolecular Proton Transfer-Mediated Fluorescence. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4822–4829. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.23539>.
- (14) Azcárate, J. C.; Díaz, S. A.; Fauerbach, J. A.; Gillanders, F.; Rubert, A. A.; Jares-Erijman, E. A.; Jovin, T. M.; Fonticelli, M. H. ES IPT and FRET Probes for Monitoring Nanoparticle Polymer Coating Stability. *Nanoscale* **2017**, *9* (25), 8647–8656. <https://doi.org/10.1039/c7nr01787a>.
- (15) Hunger, K.; Mischke, P.; Rieper, W.; Zhang, S. Azo Dyes, 5. Developing Dyes. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* **2019**, 1–19. [https://doi.org/10.1002/14356007.o03\\_o09.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.o03_o09.pub2).
- (16) Raue, R.; Corbett, J. F. Nitro and Nitroso Dyes. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* **2012**, 1–18. <https://doi.org/10.1002/14356007.a17>.
- (17) You, S.; Cai, Q.; Zheng, Y.; He, B.; Shen, J.; Yang, W.; Yin, M. Perylene-Cored Star-Shaped Polycations for Fluorescent Gene Vectors and Bioimaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (18), 16327–16334. <https://doi.org/10.1021/am5045967>.
- (18) Lu, X.; Zhang, L.; Meng, L.; Liu, Y. Synthesis of Poly(N-Isopropylacrylamide) by ATRP Using a Fluorescein-Based Initiator. *Polym. Bull.* **2007**, *59* (2), 195–206. <https://doi.org/10.1007/s00289-007-0754-0>.
- (19) Santos, F. S.; Ramasamy, E.; Ramamurthy, V.; Rodembusch, F. S. Excited State Behavior of Benzoxazole Derivatives in a Confined Environment Afforded by a Water Soluble Octaacid Capsule. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *317*, 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.08.019>.
- (20) Gai, L.; Mack, J.; Lu, H.; Yamada, H.; Kuzuhara, D.; Lai, G.; Li, Z.; Shen, Z. New 2,6-Distyryl-Substituted BODIPY Isomers: Synthesis, Photophysical Properties, and Theoretical Calculations. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (4), 1091–1102. <https://doi.org/10.1002/chem.201303291>.
- (21) Oliveira, H. P. M.; Martins, T. D.; Honório, K. M.; Rodrigues, P. C.; Akcelrud, L.; Silva, A. B. F.; Atvars, T. D. Z. Photophysical Properties and Quantum Chemical Studies of Poly(2,7-9,9'-Dihexylfluorene-Dyil). *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20* (1), 160–166. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000100024>.
- (22) Klinhom, N.; Saengsuwan, N.; Sriyab, S.; Prompinit, P.; Hannongbua, S.; Suramitr, S. Photophysical Properties for Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ES IPT) Reaction of N-Salicylidene-o-Aminophenol: Experimental and DFT Based Approaches. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, *206*, 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.08.010>.
- (23) Sun, C.; Li, H.; Yin, H.; Li, Y.; Shi, Y. Effects of the Cyano Substitution at Different Positions on the ES IPT Properties of Alizarin: A DFT/TD-DFT Investigation. *J. Mol. Liq.* **2018**, *269*,

- 650–656. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.087>.
- (24) Berbigier, J. F. *Novos Iniciadores Fluorescentes de Polimerização ATRP*. 2017 .  
Dissertação (Mestrado Em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre.
- (25) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; Benjamin/Cummings Pub. Co., 1978.
- (26) Wnuk, P.; Burdziński, G.; Sliwa, M.; Kijak, M.; Grabowska, A.; Sepioł, J.; Kubicki, J. From Ultrafast Events to Equilibrium-Uncovering the Unusual Dynamics of ESIPT Reaction: The Case of Dually Fluorescent Diethyl-2,5-(Dibenzoxazolyl)- Hydroquinone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (6), 2542–2552. <https://doi.org/10.1039/c3cp53757a>.
- (27) Jayabharathi, J.; Thanikachalam, V.; Vennila, M.; Jayamoorthy, K. DFT Based ESIPT Process of Luminescent Chemosensor: Taft and Catalan Solvatochromism. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *95*, 589–595. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.056>.
- (28) Paul, B. K.; Guchhait, N. Density Functional Theory (DFT) and Natural Bond Orbital (NBO) Investigation of Intramolecular Hydrogen Bond Interaction and Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Reaction in a Five-Membered Hydrogen-Bonding System 2-(1H-Pyrazol-5-Yl)Pyridi. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *972* (1–3), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.06.004>.
- (29) Kwon, J. E.; Park, S. Y. Advanced Organic Optoelectronic Materials: Harnessing Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Process. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (32), 3615–3642. <https://doi.org/10.1002/adma.201102046>.
- (30) Park, S.; Kwon, O. H.; Kim, S.; Park, S.; Choi, M. G.; Cha, M.; Park, S. Y.; Jang, D. J. Imidazole-Based Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Materials: Synthesis and Amplified Spontaneous Emission from a Large Single Crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (28), 10070–10074. <https://doi.org/10.1021/ja0508727>.
- (31) Aquino, A. J. A.; Plasser, F.; Barbatti, M.; Lischka, H. Ultrafast Excited-State Proton Transfer Processes: Energy Surfaces and on-the-Fly Dynamics Simulations. *Croat. Chem. Acta* **2009**, *82* (1), 105–114. <https://doi.org/10.1007/BF03182307>.
- (32) Goswami, S.; Das, A. K.; Aich, K.; Manna, A. Competitive Intra- and Inter-Molecular Proton Transfer in Hydroxynaphthyl Benzothiazole: Selective Ratiometric Sensing of Acetate. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (32), 4215–4220. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.05.119>.
- (33) Doroshenko, A. O.; Matsakov, A. Y.; Nevskii, O. V.; Grygorovych, O. V. Excited State Intramolecular Proton Transfer Reaction Revisited: S 1 State or General Reversibility? *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, *250*, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.09.010>.
- (34) Enchev, V.; Markova, N.; Stoyanova, M.; Petrov, P.; Rogozherov, M.; Kuchukova, N.; Timtcheva, I.; Monev, V.; Angelova, S.; Spassova, M. Excited State Proton Transfer in 3,6-Bis(4,5-Dihydroxyoxazo-2-Yl)Benzene-1, 2-Diol. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *563*, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.01.057>.
- (35) Tang, K. C.; Chen, C. L.; Chuang, H. H.; Chen, J. L.; Chen, Y. J.; Lin, Y. C.; Shen, J. Y.;

- Hu, W. P.; Chou, P. T. A Genuine Intramolecular Proton Relay System Undergoing Excited-State Double Proton Transfer Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (24), 3063–3068. <https://doi.org/10.1021/jz201439w>.
- (36) Lv, H.-M.; Yuan, D.-H.; Liu, W.; Chen, Y.; Au, C.-T. A Highly Selective ESIPT-Based Fluorescent Probe for Cysteine Sensing and Its Bioimaging Application in Living Cells. *Sensors Actuators B* **2016**, *233*, 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.054>.
- (37) Dhanunjayarao, K.; Mukundam, V.; Venkatasubbaiah, K. Ratiometric Sensing of Fluoride Anion through Selective Cleavage of Si-O Bond. *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *232*, 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.090>.
- (38) Weller, A. Innermolekularer Protonenübergang Im Angeregten Zustand (Intramolecular Proton Transfer in Excited States). *Z. Elektrochem. Angew. P.* **1956**, *60* (9–10), 1144–1147. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19560600938>.
- (39) Sinha, H. K.; Dogra, S. K. Ground and Excited State Prototropic Reactions in 2-(o-Hydroxyphenyl)Benzimidazole. *Chem. Phys.* **1986**, *102* (3), 337–347. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(86\)80006-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(86)80006-4).
- (40) Maheshwari, S.; Chowdhury, A.; Sathyamurthy, N.; Mishra, H.; Tripathi, H. B.; Panda, M.; Chandrasekhar, J. Ground and Excited State Intramolecular Proton Transfer in Salicylic Acid: An Ab Initio Electronic Structure Investigation. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (31), 6257–6262. <https://doi.org/10.1021/jp9911999>.
- (41) Zhao, J.; Ji, S.; Chen, Y.; Guo, H.; Yang, P. Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT): From Principal Photophysics to the Development of New Chromophores and Applications in Fluorescent Molecular Probes and Luminescent Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (25), 8803–8817. <https://doi.org/10.1039/c2cp23144a>.
- (42) Yin, H.; Li, H.; Xia, G.; Ruan, C.; Shi, Y.; Wang, H.; Jin, M.; D'Ing, D. A Novel Non-Fluorescent Excited State Intramolecular Proton Transfer Phenomenon Induced by Intramolecular Hydrogen Bonds: An Experimental and Theoretical Investigation. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (January), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep19774>.
- (43) Han, G. R.; Hwang, D.; Lee, S.; Lee, J. W.; Lim, E.; Heo, J.; Kim, S. K. Shedding New Light on an Old Molecule: Quinophthalone Displays Uncommon N-to-O Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) between Photobases. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04114-9>.
- (44) Flom, S. R.; Barbara, P. F. Proton Transfer and Hydrogen Bonding in the Internal Conversion of S1 Anthraquinones. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (21), 4489–4494. <https://doi.org/10.1021/j100267a017>.
- (45) Roshal, A. D.; Organero, J. A.; Douhal, A. Tuning the Mechanism of Proton-Transfer in a Hydroxyflavone Derivative. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379* (1–2), 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.08.008>.
- (46) Douhal, A.; Sanz, M.; Carranza, M. A.; Organero, J. A.; Santos, L. Femtosecond Observation of Intramolecular Charge- and Proton-Transfer Reactions in a Hydroxyflavone Derivative. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *394* (1–3), 54–60.

- <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.112>.
- (47) Yu, W. S.; Cheng, C. C.; Cheng, Y. M.; Wu, P. C.; Song, Y. H.; Chi, Y.; Chou, P. T. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in Five-Membered Hydrogen-Bonding Systems: 2-Pyridyl Pyrazoles. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (36), 10800–10801. <https://doi.org/10.1021/ja035382y>.
- (48) Dhaka, G.; Singh, J.; Kaur, N. Benzothiazole Possessing Reversible and Reusable Selective Chemosensor for Fluoride Detection Based on Inhibition of Excited State Intramolecular Proton Transfer. *Inorganica Chim. Acta* **2016**, *450*, 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.06.032>.
- (49) Balakrishnan, C.; Neelakantan, M. A.; Banerjee, S. A Zwitterionic PH Responsive ESIPT-Based Fluorescence “Turn-On” Al<sup>3+</sup>ion Sensing Probe and Its Bioimaging Applications. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *253*, 1012–1025. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.030>.
- (50) Legon, A. C.; Millen, D. J. Angular Geometries and Other Properties of Hydrogen-Bonded Dimers: A Simple Electrostatic Interpretation of the Success of the Electron-Pair Model. *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 467–498. <https://doi.org/10.1039/CS9871600467>.
- (51) Kwan, E. E. An Introduction to Hydrogen Bonding. *An Evans Gr. Afternoon Semin.* **2009**, 1–31.
- (52) Formosinho, S. J. Quantum Mechanical Tunnelling in the Radiationless Transitions of Large Molecules. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 605–620.
- (53) Schrieffer, C.; Lochbrunner, S.; Ofial, A. R.; Riedle, E. The Origin of Ultrafast Proton Transfer: Multidimensional Wave Packet Motion vs. Tunneling. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *503* (1–3), 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.12.087>.
- (54) Lochbrunner, S.; Stock, K.; Schrieffer, C.; Riedle, E. *Symmetry Breaking Wavepacket Motion and Absence of Deuterium Isotope Effect in Ultrafast Excited State Proton Transfer*; Elsevier B.V., 2004. <https://doi.org/10.1016/B978-044451656-5/50038-4>.
- (55) Seo, J.; Kim, S.; Park, S. Y. Strong Solvatochromic Fluorescence from the Intramolecular Charge-Transfer State Created by Excited-State Intramolecular Proton Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (36), 11154–11155. <https://doi.org/10.1021/ja047815i>.
- (56) Tomin, V. I.; Demchenko, A. P.; Chou, P. Thermodynamic vs. Kinetic Control of Excited-State Proton Transfer Reactions. *Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2015**, *22*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.09.005>.
- (57) Li, C.; Yang, Y.; Ma, C.; Liu, Y. Effect of Amino Group on the Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Mechanisms of 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzoxazole and Its Amino Derivatives. *RSC Adv.* **2016**, *6* (6), 5134–5140. <https://doi.org/10.1039/c5ra23261a>.
- (58) Gutierrez, M.; Alarcos, N.; Liras, M.; Sánchez, F.; Douhal, A. Switching to a Reversible Proton Motion in a Charge-Transferred Dye. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 552–562. <https://doi.org/10.1021/jp511345z>.
- (59) Hsieh, C.-C.; Jiang, C.-M.; Chou, P.-T. Recent Experimental Advances on Excited-State. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (10), 1364–1374.

- (60) Hsieh, C. C.; Cheng, Y. M.; Hsu, C. J.; Chen, K. Y.; Chou, P. T. Spectroscopy and Femtosecond Dynamics of Excited-State Proton Transfer Induced Charge Transfer Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (36), 8323–8332. <https://doi.org/10.1021/jp804216u>.
- (61) Yin, H.; Shi, Y. Theoretical Investigation on the Excited State Intramolecular Proton Coupled Charge Transfer Phenomenon for a Novel Fluorophore. *J. Phys. Org. Chem.* **2018**, *31* (10), 1–7. <https://doi.org/10.1002/poc.3856>.
- (62) Hu, S.; Liu, K.; Li, Y.; Ding, Q.; Peng, W.; Chen, M. Investigation of Excited-State Intramolecular Proton Transfer Coupled Charge Transfer Reaction of Paeonol. *Can. J. Chem.* **2014**, *92* (4), 274–278. <https://doi.org/10.1139/cjc-2013-0286>.
- (63) Coelho, F. L.; Braga, C. de Á.; Zanotto, G. M.; Gil, E. S.; Campo, L. F.; Gonçalves, P. F. B.; Rodembusch, F. S.; Santos, F. da S. Low PH Optical Sensor Based on Benzothiazole Azo Dyes. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *259*, 514–525. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.097>.
- (64) Gündüz, M. G.; Da Silva, C. D. B.; Zanotto, G. M.; Toldo, J. M.; Şimşek, R.; Şafak, C.; Gonçalves, P. F. B.; Rodembusch, F. S. Theoretical and Experimental Study of the Ground and Excited States of 1,4-Dihydropyridine Based Hexahydroquinoline Derivatives Achieved by Microwave Irradiation. *New J. Chem.* **2017**, *41* (20), 11686–11694. <https://doi.org/10.1039/c7nj02226c>.
- (65) García, G.; Adamo, C.; Ciofini, I. Evaluating Push-Pull Dye Efficiency Using TD-DFT and Charge Transfer Indices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (46), 20210–20219. <https://doi.org/10.1039/c3cp53740d>.
- (66) Makhal, S. C.; Bhattacharyya, A.; Ghosh, S.; Guchhait, N. A Spectroscopic Exploration of the Influence of Charge Donor Group on ESIPT Process and Its Consequences in a Salicylimine. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *358*, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.010>.
- (67) Wang, Y. H.; Wan, P. Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) in Dihydroxyphenyl Anthracenes. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10* (12), 1934–1944. <https://doi.org/10.1039/c1pp05187c>.
- (68) Hsieh, C. C.; Cheng, Y. M.; Hsu, C. J.; Chen, K. Y.; Chou, P. T. Spectroscopy and Femtosecond Dynamics of Excited-State Proton Transfer Induced Charge Transfer Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (36), 8323–8332. <https://doi.org/10.1021/jp804216u>.
- (69) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, New York: Dover Publishing. ISBN 0-486-69186-1. 1996.
- (70) Jensen, F. Atomic Orbital Basis Sets. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2013**, *3* (3), 273–295. <https://doi.org/10.1002/wcms.1123>.
- (71) Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, *23* (5), 542–548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>.
- (72) Fermi, E. Eine Statistische Methode Zur Bestimmung Einiger Eigenschaften Des Atoms

- Und Ihre Anwendung Auf Die Theorie Des Periodischen Systems Der Elemente. *Zeitschrift für Phys.* **1928**, *48*, 73–79. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-017819-6.50030-7>.
- (73) Dirac, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, *26* (3), 376–385. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- (74) Weizsäcker, C. F. v. Zur Theorie Der Kernmassen. *Zeitschrift für Phys.* **1935**, *96* (7–8), 431–458. <https://doi.org/10.1007/BF01337700>.
- (75) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), 864–871. <https://doi.org/10.1007/BF01198136>.
- (76) Sherrill, C. .; Schaefer III, H. . The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches. *Acad. Press* **1999**, *34*, 143–269.
- (77) Kümmel, H. G. “A Biography of the Coupled Cluster Method”. Recent Progress in Many-Body Theories Proceedings of the 11th International Conference. Singapore: World Scientific Publishing. ISBN 978-981-02-4888-8. 2002, pp 334–348.
- (78) Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-09182-1, 2nd ed.; 2004.
- (79) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects\*. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1046/j.1365-4362.2002.01376.x>.
- (80) Kryachko, E. S.; Ludeña, E. V. *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*. Kluwer Academic Publishers, Dordrech. ISBN 978-94-009-1970-9, 1990.
- (81) A. D. Becke. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (4), 3098–3100. <https://doi.org/10.1063/1.1749835>.
- (82) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- (83) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. [ERRATA] Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (7), 1396.
- (84) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85118-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)85118-8).
- (85) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Results Obtained With the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157* (3), 200–206.
- (86) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- (87) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158–6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- (88) Chai, J. Da; Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with

- Damped Atom-Atom Dispersion Corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (44), 6615–6620. <https://doi.org/10.1039/b810189b>.
- (89) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange-Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393* (1–3), 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- (90) Dunning, T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (2), 1007–1023. <https://doi.org/10.1063/1.456153>.
- (91) Papajak, E.; Zheng, J.; Xu, X.; Leverentz, H. R.; Truhlar, D. G. Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7* (10), 3027–3034. <https://doi.org/10.1021/ct200106a>.
- (92) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilizaion of AB Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects. *Chem. Phys.* **1981**, *55* (1), 117–129. <https://doi.org/10.1115/IPC2008-64519>.
- (93) Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52* (12), 997–1000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.529>.
- (94) Coelho, F. L.; Braga, C. de Á.; Zannotto, G. M.; Gil, E. S.; Campo, L. F.; Gonçalves, P. F. B.; Rodembusch, F. S.; Santos, F. da S. Low PH Optical Sensor Based on Benzothiazole Azo Dyes. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *259*, 514–525. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.097>.
- (95) Dal-Bó, A. G.; da Costa Duarte, R.; Cercená, R.; Peterson, M.; Rafique, J.; Saba, S.; Zapp, E.; Gil, E. S.; Bruno Gonçalves, P. F.; Rodembusch, F. S.; et al. New Long-Chain Donor-Acceptor-Donor Pyromellitic Diimide (PMDI) Derivatives. A Combined Theoretical and Experimental Study. *Dye. Pigment.* **2018**, *157* (March), 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.04.053>.
- (96) Balaguez, R. A.; Ricordi, V. G.; Duarte, R. C.; Toldo, J. M.; Santos, C. M.; Schneider, P. H.; Gonçalves, P. F. B.; Rodembusch, F. S.; Alves, D. Bis-Arylsulfonyl- and Bis-Arylselanyl-Benzo-2,1,3-Thiadiazoles: Synthesis and Photophysical Characterization. *RSC Adv.* **2016**, *6* (55), 49613–49624. <https://doi.org/10.1039/c6ra04157d>.
- (97) Bakhouché, K.; Dhaouadi, Z.; Lahmar, S.; Hammoutène, D. TDDFT Prediction of UV–Vis Absorption and Emission Spectra of Tocopherols in Different Media. *J. Mol. Model.* **2015**, *21* (6), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2706-1>.
- (98) Petsalakis, I. D.; Georgiadou, D. G.; Vasilopoulou, M.; Pistolis, G.; Dimotikali, D.; Argitis, P.; Theodorakopoulos, G. Theoretical Investigation on the Effect of Protonation on the Absorption and Emission Spectra of Two Amine-Group-Bearing, Red Push’pull Emitters, 4-Dimethylamino-4’-Nitrostilbene and 4-(Dicyanomethylene)-2-Methyl-6- p - (Dimethylamino) Styryl-4H-Pyran, By . *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (17), 5580–5587. <https://doi.org/10.1021/jp100338d>.
- (99) Zhang, W.; Lan, Z.; Sun, Z.; Gaffney, K. J. Resolving Photo-Induced Twisted Intramolecular Charge Transfer with Vibrational Anisotropy and TDDFT. *J. Phys. Chem.*

- B* **2012**, *116* (37), 11527–11536. <https://doi.org/10.1021/jp306455m>.
- (100) Santos, F. D. S.; Descalzo, R. R.; Gonçalves, P. F. B.; Benvenuti, E. V.; Rodembusch, F. S. Evidence for Excited State Intramolecular Charge Transfer in Benzazole-Based Pseudo-Stilbenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (31), 10994–11001. <https://doi.org/10.1039/c2cp40870h>.
- (101) Lei, Y. Q.; Xi, J. Y.; Guo, H.; Jia, R. DFT/TDDFT Methods Analysis of ESIPT Process in a Series of 7-Hydroxy-1-Indanone Derivates and New Dyad Design. *J. Saudi Chem. Soc.* **2018**, *22* (7), 777–785. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2017.12.009>.
- (102) Brito da Silva, C.; Gil, E. S.; da Silveira Santos, F.; Morás, A. M.; Steffens, L.; Bruno Gonçalves, P. F.; Moura, D. J.; Lüdtke, D. S.; Rodembusch, F. S. Proton-Transfer-Based Azides with Fluorescence Off–On Response for Detection of Hydrogen Sulfide: An Experimental, Theoretical, and Bioimaging Study. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15210–15224. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02489>.
- (103) Yang, D.; Zheng, R.; Wang, Y.; Lv, J. The ESIPT Mechanism of Dibenzimidazolo Diimine Sensor: A Detailed TDDFT Study. *J. Phys. Org. Chem.* **2016**, *29* (3), 161–165. <https://doi.org/10.1002/poc.3513>.
- (104) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et al. Gaussian 16 Revision A.03. 2016.
- (105) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. Determining Atom-centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (3), 361–373. <https://doi.org/10.1002/jcc.540110311>.
- (106) Chemcraft - Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations. <https://www.chemcraftprog.com>.
- (107) Paul, B. K.; Samanta, A.; Guchhait, N. Deciphering the Photophysics of 5-Chlorosalicylic Acid: Evidence for Excited-State Intramolecular Proton Transfer. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9* (1), 57–67. <https://doi.org/10.1039/b9pp00094a>.
- (108) Paul, B. K.; Guchhait, N. A Computational Investigation on the Intramolecular Hydrogen Bonding Interaction and Excited State Intramolecular Proton Transfer Process in 2-Quinolin-2-yl-Phenol. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *978* (1–3), 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.09.040>.
- (109) Padalkar, V. S.; Seki, S. Excited-State Intramolecular Proton-Transfer (ESIPT)-Inspired Solid State Emitters. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (1), 169–202. <https://doi.org/10.1039/c5cs00543d>.
- (110) Li, C.; Ma, C.; Li, D.; Liu, Y. Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) of 6-Amino-2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzoxazole in Dichloromethane and Methanol: A TD-DFT Quantum Chemical Study. *J. Lumin.* **2016**, *172*, 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.11.026>.
- (111) Zhao, H.; Chang, J.; Du, L. Effect of Hydrogen Bonding on the Spectroscopic Properties

- of Molecular Complexes with Aromatic Rings as Acceptors. *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1084*, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.03.029>.
- (112) Bernini, C.; Zani, L.; Calamante, M.; Reginato, G.; Mordini, A.; Taddei, M.; Basosi, R.; Sinicropi, A. Excited State Geometries and Vertical Emission Energies of Solvated Dyes for DSSC: A PCM/TD-DFT Benchmark Study. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (9), 3925–3933. <https://doi.org/10.1021/ct500328t>.
- (113) Yin, H.; Shi, Y. Theoretical Investigation on the Excited State Intramolecular Proton Coupled Charge Transfer Phenomenon for a Novel Fluorophore. *J. Phys. Org. Chem.* **2018**, *31* (10), 1–7. <https://doi.org/10.1002/poc.3856>.
- (114) Tseng, H. W.; Liu, J. Q.; Chen, Y. A.; Chao, C. M.; Liu, K. M.; Chen, C. L.; Lin, T. C.; Hung, C. H.; Chou, Y. L.; Lin, T. C.; et al. Harnessing Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Reaction via a Series of Amino-Type Hydrogen-Bonding Molecules. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (8), 1477–1486. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00423>.

## 8. Material Suplementar

### 8.1. Diagrama de quatro níveis

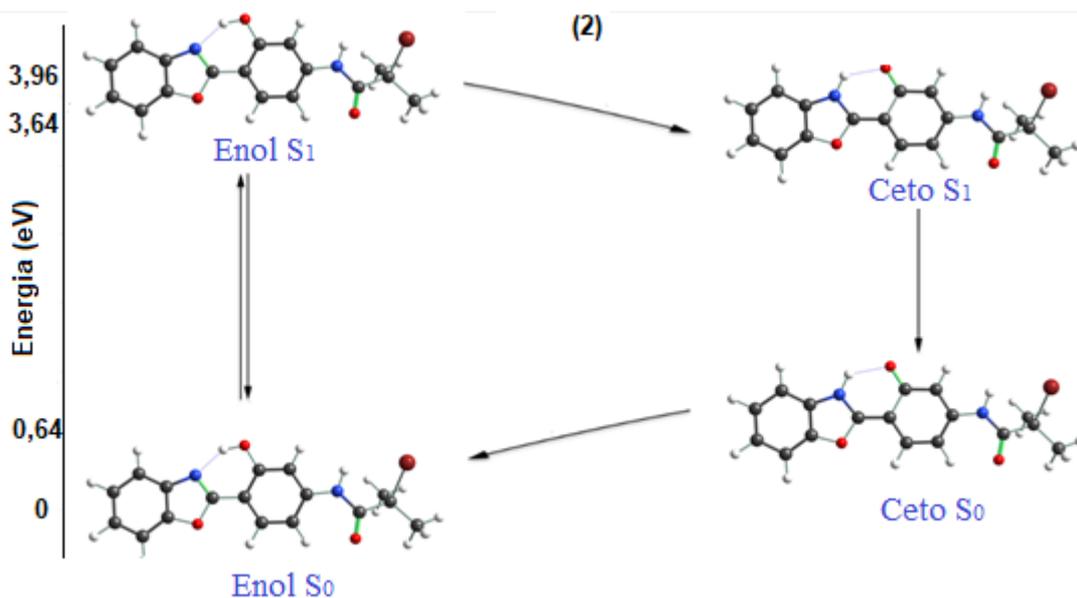


Figura M.S- 1.1. Diagrama de energia de quatro níveis para o corante (2), calculado com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ. As energias são apresentadas em eV.

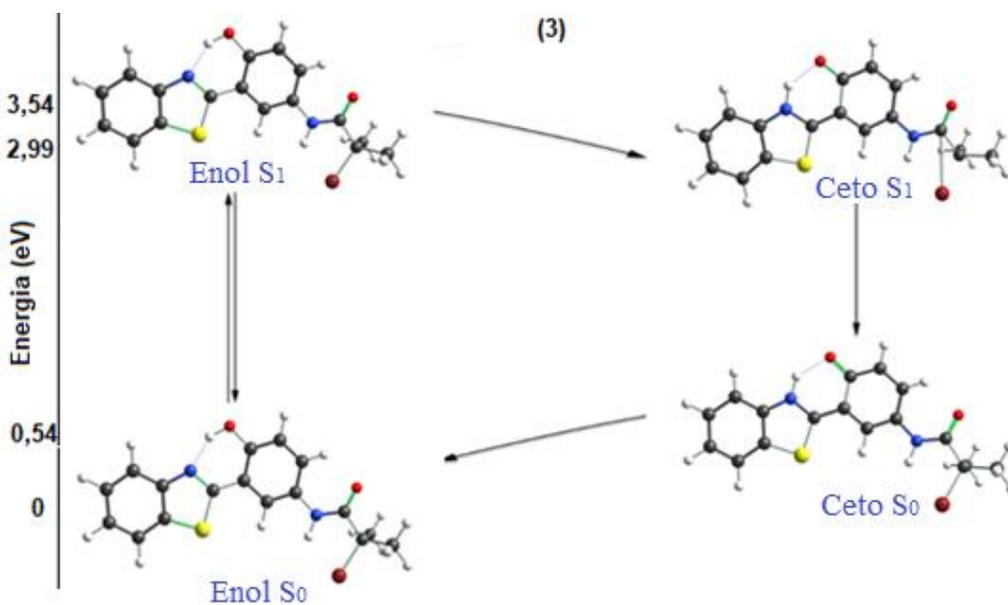


Figura M.S- 1.2. Diagrama de energia de quatro níveis para o corante (3), calculado com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ. As energias são apresentadas em eV.

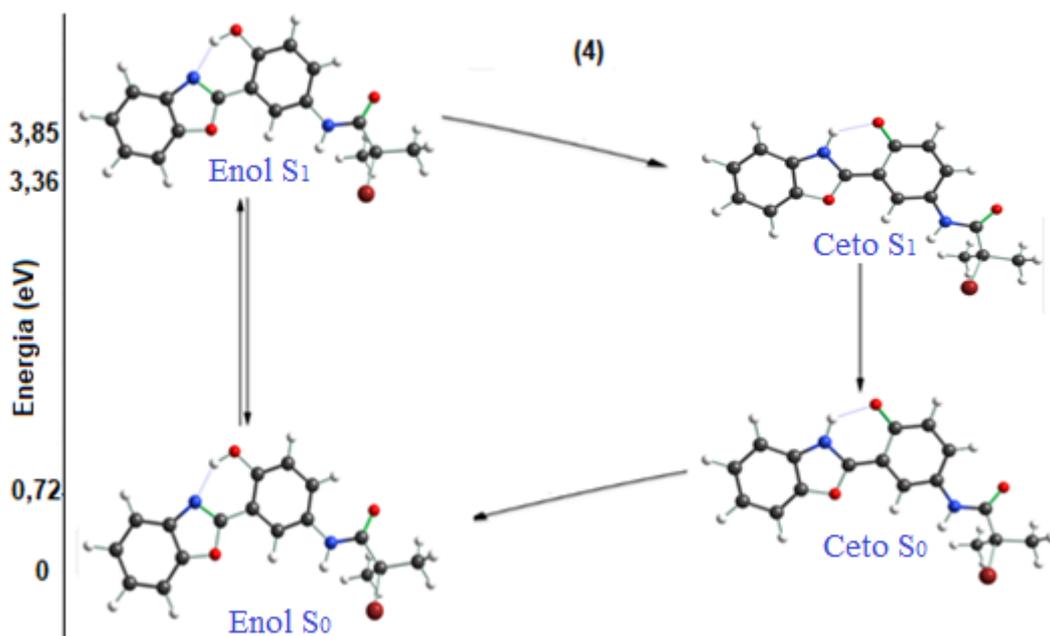


Figura M.S- 1.3. Diagrama de energia de quatro níveis para o corante (4), calculado com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ. As energias são apresentadas em eV.

## 8.2. Espectros experimentais

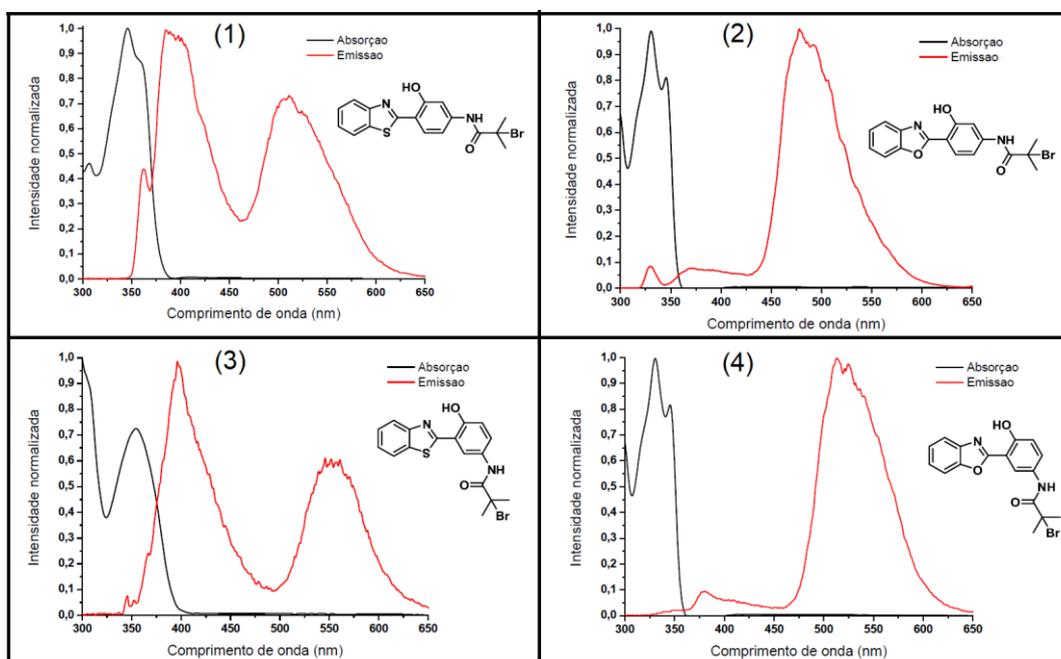


Figura M.S- 2. Espectros experimentais de absorção e emissão obtidos para as estruturas (1)-(4).

### 8.3. Orbitais moleculares de fronteira

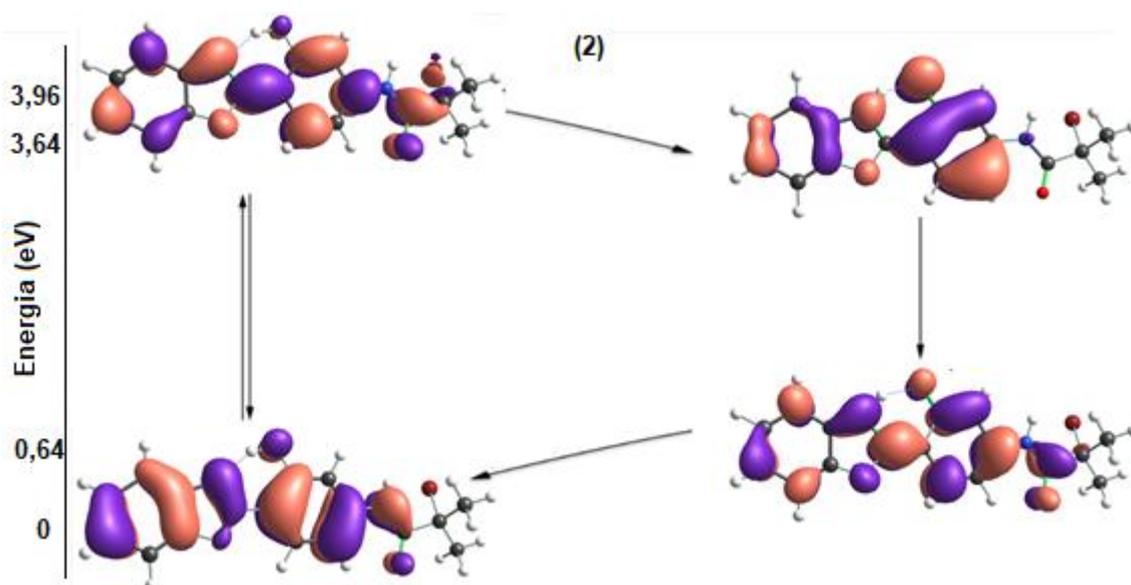


Figura M.S- 3.1. Orbitais moleculares de fronteira para o corante (2), calculado com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ.

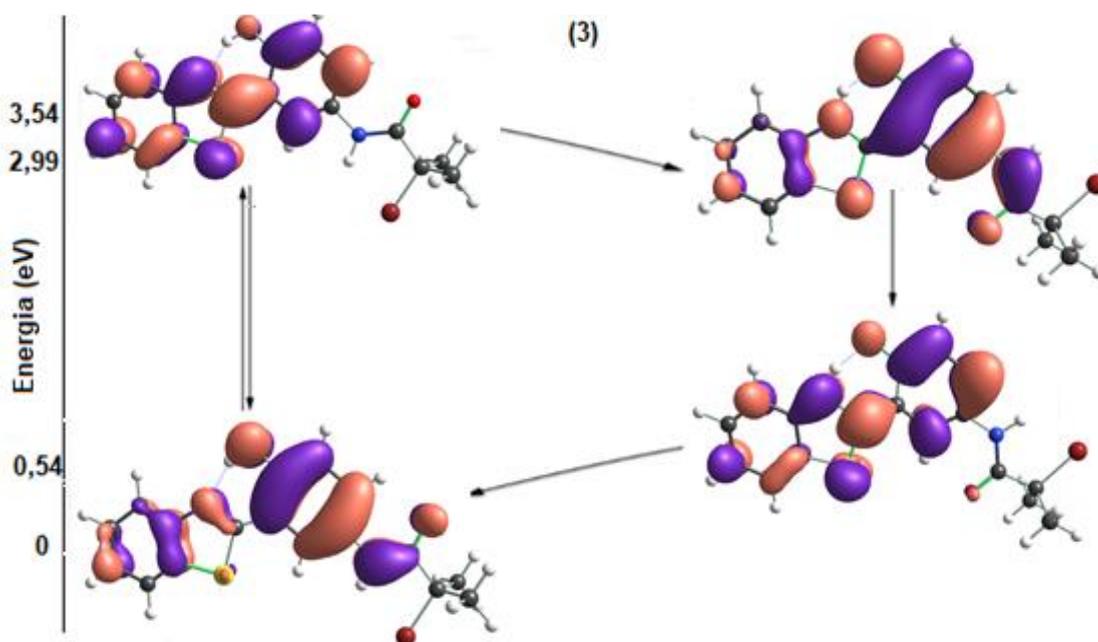


Figura M.S- 3.2. Orbitais moleculares de fronteira para o corante (3), calculado com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ.

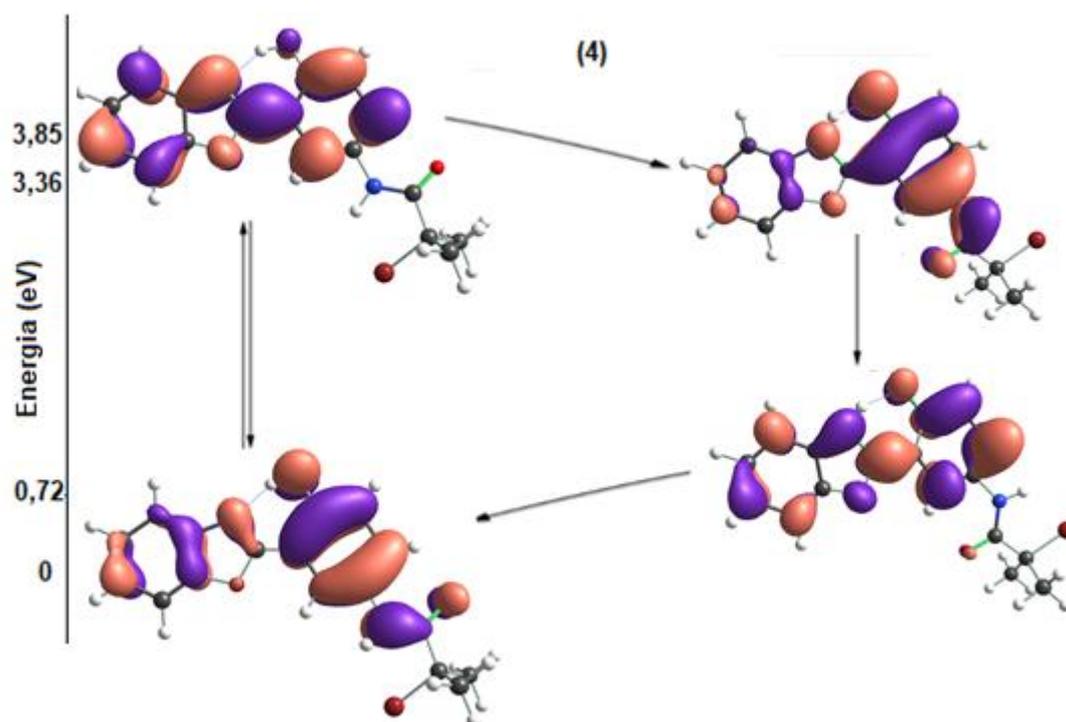


Figura M.S- 3.3. Orbitais moleculares de fronteira para o corante (4), calculado com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ.

#### 8.4. Superfícies de potencial eletrostático

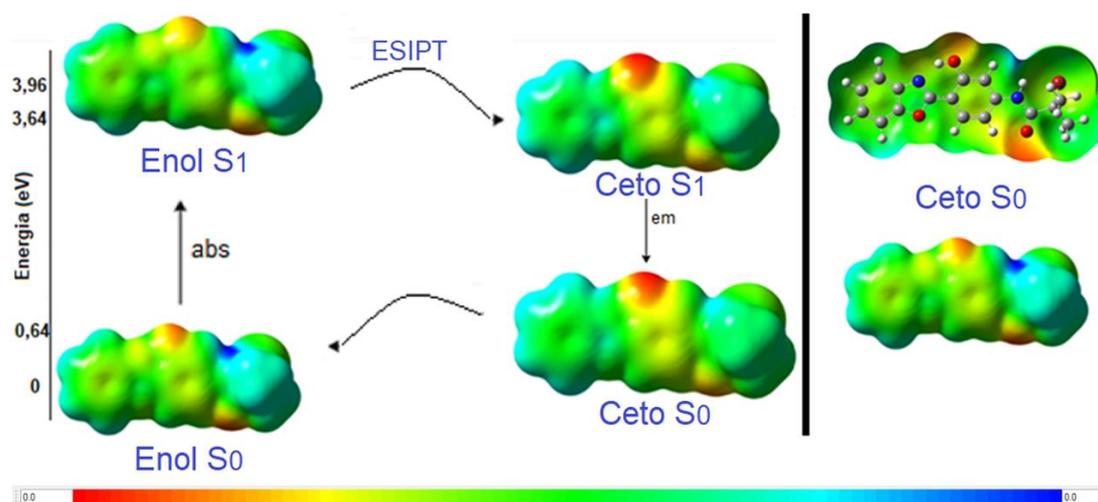
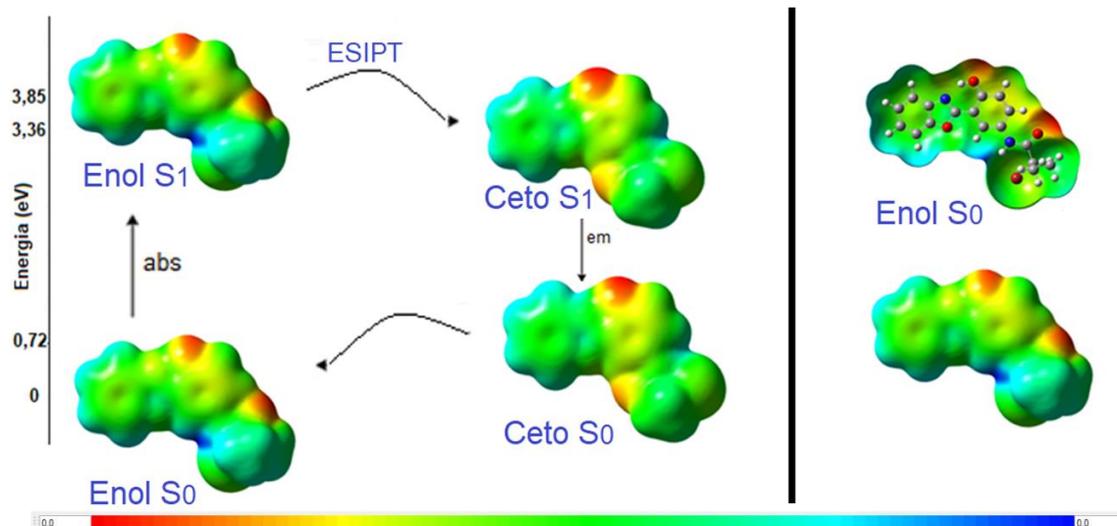


Figura M.S- 4.1. Superfície de potencial eletrostático para o corante (2). Ao Lado do diagrama de quatro níveis, para auxiliar a compreensão da figura, é mostrado um exemplo de como a superfície de potencial eletrostático está sobreposta na estrutura da molécula.



**Figura M.S- 4.2.** Superfície de potencial eletrostático para o corante (4). Ao Lado do diagrama de quatro níveis, para auxiliar a compreensão da figura, é mostrado um exemplo de como a superfície de potencial eletrostático está sobreposta na estrutura da molécula.