

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**JEAN NUNES LANER**

**MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA EM COMPOSTOS  
BENZOTIAZÓICOS: UM ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL**

**BAGÉ  
2020**

**JEAN NUNES LANER**

**MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA EM COMPOSTOS  
BENZOTIAZÓICOS: UM ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Fundação Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira

**BAGÉ  
2020**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

L267m Laner, Jean Nunes

Mecanismo de transferência protônica em compostos  
benzotiazólicos: um estudo teórico-experimental / Jean  
Nunes Laner.

71 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do  
Pampa, MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS,  
2020.

"Orientação: Eduardo Ceretta Moreira".

1. Espectroscopia. 2. Fotoluminescência. 3. ESIPT.  
4. DFT. I. Título.

**JEAN NUNES LANER**

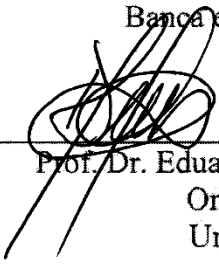
**MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA EM COMPOSTOS  
BENZOTIAZÓICOS: UM ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Fundação Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia de materiais e metalúrgica.


Dissertação defendida e aprovada em: 25 de setembro de 2020.

Banca examinadora:



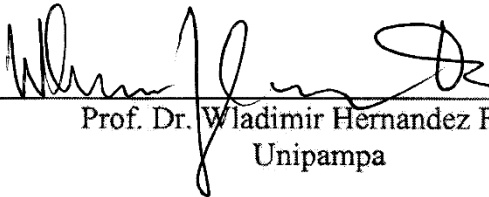
---

Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira  
Orientador  
Unipampa



---

Prof. Dra. Solange Binotto Fagan  
UFN



---

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores  
Unipampa

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade da vida, tão valiosa e refletida, principalmente nos últimos dias frente ao difícil momento que a humanidade passa.

À sociedade brasileira, por apoiar a universidade pública como uma importante ferramenta de transformação social e redução das desigualdades regionais.

À minha mãe e ao meu pai pela integralidade no amor, por todos os ensinamentos, sempre buscando me mostrar o caminho certo para tornar o mundo melhor.

Às minhas irmãs que cuidam de mim desde pequeno, sei que sempre posso contar com o apoio e o amor delas.

Aos meus cunhados, pelo bom exemplo e incentivo nos estudos.

À minha namorada, pelo amor e integral apoio durante esse mestrado sempre com conselhos valiosos e muita motivação.

Ao Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira pela excelente orientação, sempre disposto a ensinar e ouvir. Cobrando a interação e trabalho, mas sempre valorizando os esforços.

Ao Henrique, meu mais novo amigo que esse trabalho me proporcionou. Ainda não nos conhecemos pessoalmente, mas foram muitas horas de ensinamento via *Skype*. Obrigado pelo comprometimento e boa-vontade.

Ao amigo Luciano, que na hora que mais precisei de um ambiente para iniciar as simulações computacionais, ele não hesitou em ajudar, obrigado.

Ao Prof. Dr. Fabiano Rodembusch pela contribuição e disponibilidade para realização desta pesquisa.

Aos docentes do mestrado, que não medem esforços para consolidar nosso curso.

A todos os amigos e amigas que sempre me apoiaram nessa caminhada.

Aos Professores Dr. Wladimir Hernandez Flores, Dr. Paulo Henrique Guadagnini e a Dra. Solange Binotto Fagan pela atenção e aceite em contribuir com esse trabalho.

## RESUMO

Trata-se de uma investigação de compostos benzotiazólicos no estado sólido com ênfase na fluorescência por transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT), mecanismo que pode causar grandes deslocamentos Stokes e intensas emissões quando comparadas as de fluoróforos tradicionais. Caracterizou-se teórico-experimentalmente derivados da família de benzazóis, especificamente as espécies de heterocíclis fotoluminescentes 2-(4'-aminofenil) benzotiazol – 4HBSN e o 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil) benzotiazol – 4HBS. Para caracterização dos processos fotofísicos, utilizaram-se técnicas experimentais de absorção no ultravioleta e emissão de fluorescência, enquanto os estudos vibracionais fundamentaram-se em análises de espectroscopia Raman e infravermelho (FT-IR). Paralelamente, empregaram-se métodos de cálculos teóricos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), nível de teoria B3LYP/TZVP, com o propósito de auxiliar nas interpretações dos resultados experimentais e obter informações adicionais por meio da construção de superfície de energia potencial (PES) dos sistemas, inspeção de orbitais de fronteira e distribuição de carga eletrônica, além da verificação de alterações de força das ligações intramoleculares de hidrogênio durante o processo de ESIPT. Verificou-se de forma experimental deslocamento de Stokes de 92 nm para 4HBS (estrutura com provável ESIPT) e de 31 nm para 4HBSN (não possui ESIPT) o que representa concordância com a literatura. Contribuição exclusiva de vibração OH (hidroxila presente em 4HBS), envolvida na transferência protônica, foi observada em  $3047\text{cm}^{-1}$  (Raman) e  $3224\text{ cm}^{-1}$  (FT-IR). Teoricamente, realizou-se a análise conformacional das espécies e se obteve as respectivas estruturas moleculares otimizadas. A PES da molécula 4HBS reportou uma barreira de ativação de 10,5 kcal/mol. Os orbitais de fronteira indicaram que as transições HOMO à LUMO em ambas espécies ocorre de orbital ligante ( $\pi$ ) à anti-ligante ( $\pi^*$ ), de modo que 4HBS é mais reativa que 4HBSN, os quais apresentaram diferença de energia de 4,00 e 4,12 eV, respectivamente. O conjunto de análises apontou para a existência de ESIPT na molécula 4HBS, enquanto 4HBSN pode ter sua fotoluminescência influenciada por ligações intermoleculares.

Palavras-chave: Espectroscopia. Fotoluminescência. ESIPT. DFT.

## ABSTRACT

This is an investigation of benzothiazolic compounds in the solid state with emphasis on fluorescence by excited state intramolecular proton transfer (ESIPT), a mechanism that can cause large Stokes displacements and intense emission when compared to traditional fluorophores. Have been characterized theoretically and experimentally derivatives of the benzazole family, specifically the species of photoluminescent heterocycles 2- (4'-aminophenyl) benzothiazole - 4HBSN and 2- (4'-amino-2'-hydroxyphenyl) benzothiazole - 4HBS. To characterize the photophysical processes, experimental techniques of absorption in the ultraviolet and fluorescence emission were used, while the vibrational studies were based on analyzes of Raman and infrared spectroscopy (FT-IR). At the same time, were used theoretical calculation methods based on the density functional theory (DFT), theory level B3LYP / TZVP, in order to assist in the interpretation of experimental results and to obtain additional information through the construction of a potential energy surface (PES) of the systems, inspection of frontier orbitals and distribution of electronic charge, in addition to the verification of changes in strength of intramolecular hydrogen bonds during the ESIPT process. Stokes' displacement from 92 nm to 4HBS (structure with probable ESIPT) and from 31 nm to 4HBSN (does not have ESIPT) was verified, which is in agreement with the literature. Exclusive contribution of OH vibration (hydroxyl present in 4HBS), involved in proton transfer, was observed at  $3047\text{ cm}^{-1}$  (Raman) and  $3224\text{ cm}^{-1}$  (FT-IR). Theoretically, a conformational analysis of the species was performed and obtained optimized molecular structures. The PES of the 4HBS molecule reported an activation barrier of 10.5 kcal / mol. The frontier orbitals indicated that the HOMO to LUMO transitions in both species occur from ligand ( $\pi$ ) to anti-ligand ( $\pi^*$ ), so that 4HBS is more reactive than 4HBSN, which presented an energy gap of 4.00 and 4.12 eV, respectively. The set of analyzes pointed to the existence of ESIPT in the 4HBS molecule, while 4HBSN may have its photoluminescence influenced by intermolecular bonds.

Keywords: Spectroscopy. Photoluminescence. ESIPT. DFT.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Estrutura dos compostos heterocíclicos benzazólicos. ....	18
Figura 2.2 -	Heterocícos fotoluminescentes (a) 4HBSN e (b) 4HBS. ....	19
Figura 2.3 -	Diagrama de Jablonski. ....	20
Figura 2.4 -	Mecanismo ESIPT para o 2-(2'-hidroxifenil) benzazol. ....	21
Figura 2.5 -	Deslocamento Stokes. ....	22
Figura 2.6 -	Processos de espalhamento de radiação. ....	23
Figura 2.7 -	Ruídos mais frequentes na espectroscopia Raman. ....	25
Figura 2.8 -	Esquema ilustrativo para o interferômetro de Michelson. ....	26
Figura 2.9 -	Modos vibracionais. ....	27
Figura 2.10 -	Geometrias da forma enol (E) e ceto (K). ....	31
Figura 2.11 -	Exemplo de diferentes confômeros e a respectiva PES. ....	32
Figura 2.12 -	Dinâmica molecular da transição enol-ceto. ....	34
Figura 3.1 -	Fluxograma metodológico. ....	35
Figura 3.2 -	Reação de síntese do composto 4HBS. ....	36
Figura 3.3 -	Reação de síntese do composto 4HBSN. ....	36
Figura 3.4 -	Espectrômetro utilizado para realizar os experimentos de fotoluminescência. ....	37
Figura 3.5 -	Espectrômetro Raman, modelo Bruker MultiRam, onde: A – compartimento do detector de Ge resfriado com nitrogênio líquido; B – compartimento dos componentes eletrônicos; C – compartimento óptico; D – reservatório de Nitrogênio líquido, e E – porta amostras. ....	38
Figura 3.6 -	SHIMADZU IR Prestige-21 FTIR. Onde: A – detector de alta sensibilidade; B – fonte de luz alta energia e C – elementos óticos de taxa de transferência de alta energia. ....	39
Figura 4.1 -	Análise conformacional dos compostos 4HBS e 4HBSN. Cores dos átomos: branco=hidrogênio; cinza=carbono; amarelo=enxofre; azul=nitrogênio; vermelho=oxigênio. ....	41
Figura 4.2 -	Conjunto de 10 (dez) moléculas (4HBS e 4HBSN) otimizado. ....	42
Figura 4.3 -	Superfície de energia potencial para a transição enol-ceto (4HBS). ....	44
Figura 4.4 -	Superfície de energia potencial (4HBSN). ....	45
Figura 4.5 -	Plano de simetria observado para o estado de transição da molécula 4HBSN. ....	45
Figura 4.6 -	FT-Raman de 4HBSN e 4HBS na região de 200-3600 $\text{cm}^{-1}$ . ....	46



Figura 4.7 - FT-IR de 4HBSN e 4HBS na região de 200-3600 $\text{cm}^{-1}$ . .....	47
Figura 4.8 - Espectros de infravermelho e Raman para 4HBS e 4HBSN. Azul = DFT no estado fundamental, vermelho = DFT no estado excitado, roxo = experimental. a) 4HBS DFT-IR vs FTIR; b) 4HBSN DFT-IR vs FTIR; c) Distinto desvio o vermelho observado na vibração do trecho O-H infravermelho por 4HBS; d) DFT-IR para 4HBSN sem desvio para o vermelho. ....	50
Figura 4.9 - Espectros de absorção (UV-Vis) e fluorescência (FL) da molécula 4HBSN. ...	52
Figura 4.10 - Espectros de absorção (UV-Vis) e fluorescência (FL) da molécula 4HBS. ....	52
Figura 4.11 - Espectros experimentais e teóricos de 4HBS e 4HBSN. ....	53
Figura 4.12 - Orbital HOMO de Kohn-Sham - molécula 4HBS (a) e 4HBSN (b). ....	54
Figura 4.13 - Orbital HOMO (FB) (a), Orbital HOMO-1 (FB) (b) - molécula 4HBS. ....	55
Figura 4.14 - Orbital HOMO (FB) (a), Orbital HOMO-1 (FB) (b) – molécula 4HBSN. ....	55
Figura 4.15 - Orbital (NLMO) LUMO (a), LUMO+1 (b) - 4HBS. ....	56
Figura 4.16 - Orbital (NLMO) LUMO (a), LUMO+1 (b) - 4HBSN. ....	56
Figura 4.17 - Diferença de densidade eletrônica - 4HBS (a) e 4HBSN (b). Orbital de cor roxa significa diminuição de densidade e azul significa aumento. ....	57
Figura 4.18 - Processo ESIPT-GSIPT de 4HBS. ....	59
Figura 4.19 - Linha do tempo do processo de transferência protônica de 4HBS. ....	59
Figura 4.20 - Espectros de fluorescência experimental e teórico de 4HBS e 4HBSN. Espectro de fluorescência experimental (roxo) e teórico (vermelho). Os espectros teóricos de absorção (azul) auxiliam na interpretação do deslocamento de Stokes. ....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Modos vibracionais experimentais e teóricos. Abreviações: $\nu$ -alongamento simétrico; $\nu_a$ -estiramento assimétrico; $\rho$ - balanço; $\delta$ - tesoura; $\gamma$ - abano; $\tau$ -torção. $\nu_{IR}$ – FTIR. Intensidades: vs-muito forte; s-forte; m-médio; w-fraco. Ph - anel benzênico; PhO - anel anílico (4HBSN) ou anel aminofenólico (4HBS). .....48
Tabela 2 -	Dados obtidos pelo QTAIM para a ligação de hidrogênio no 4HBS. ....51

## LISTA DE SIGLAS

<b>ADC</b>	Construção Diagramática Algébrica
<b>APF</b>	Ácido polifosfórico
<b>B3LYP</b>	Funcional híbrido - "Becke, 3-parametros, Lee-Yang-Parr"
<b>CREST</b>	Software Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool
<b>CI-NEB</b>	Cluding-Image Nudged Elastic Band
<b>Def2-TZVP</b>	Conjunto de base de Karlsruhe - Polarização de valência triplo-zeta
<b>DFT</b>	Teoria do funcional da densidade
<b>DFT-Abs</b>	Absorção teórica
<b>DNA</b>	Ácido desoxirribonucleico
<b>E</b>	Forma molecular enólica no estado fundamental
<b>ESD</b>	Dinâmica do estado excitado
<b>E*</b>	Forma molecular enólica no estado excitado
<b>ESIPT</b>	Transferência protônica intramolecular no estado excitado
<b>FB</b>	Método de Localização Foster-Boys
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
<b>FT-Raman</b>	Espectroscopia Raman por transformada de Fourier
<b>GSIPT</b>	Transferência protônica intramolecular no estado fundamental
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupado mais alto
<b>HOMO-1</b>	Primeiro orbital abaixo do HOMO em energia
<b>INC</b>	Instituto Nacional do Câncer
<b>IRC</b>	Coordenada de Reação Intrínseca
<b>K</b>	Forma molecular ceto no estado fundamental
<b>K*</b>	Forma molecular ceto no estado excitado
<b>Laser</b>	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
<b>LMQC</b>	Laboratório Multiusuário de Química Computacional
<b>LUMO</b>	Orbital molecular desocupado mais baixo
<b>LUMO+1</b>	Primeiro orbital acima do LUMO em energia
<b>NIR</b>	Infravermelho próximo
<b>NLMO</b>	Orbitais moleculares localizados naturais
<b>NTOs</b>	Orbitais de transição natural
<b>PES</b>	Superfície de energia potencial
<b>PL</b>	Fotoluminescência

<b>QTAIM</b>	Quantum Theory for Atoms in Molecules
<b>RMSD</b>	Root Mean Square Deviation
<b>SE</b>	Semi-empírico
<b>S<sub>0</sub></b>	Estado fundamental
<b>S<sub>1</sub></b>	Primeiro estado excitado singleto
<b>S<sub>2</sub></b>	Segundo estado excitado singleto
<b>TD-DFT</b>	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo
<b>TS</b>	Estado de transição
<b>T<sub>1</sub></b>	Primeiro estado tripleto
<b>UFF</b>	Universidade Federal Fluminense
<b>UFN</b>	Universidade Franciscana
<b>UFRGS</b>	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
<b>UNIPAMPA</b>	Universidade Federal do Pampa
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-visível
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>va</b>	Vibração antissimétrica
<b>vs</b>	Vibração simétrica
<b>δ</b>	Modo vibracional - deformação angular no plano – “tesoura”
<b>ρ</b>	Modo vibracional - deformação angular no plano – “balanço”
<b>γ</b>	Modo vibracional - deformação fora do plano – “abano”
<b>τ</b>	Vibração torcional
<b>ω<sub>e</sub></b>	Frequência de luz dispersa
<b>ω<sub>L</sub></b>	Frequência de luz incidente
<b>4HBS</b>	Molécula 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil) benzotiazol
<b>4HBSN</b>	Molécula 2-(4'-aminofenil) benzotiazol

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1	Objetivo geral.....	15
1.1.1	Objetivos específicos .....	15
1.2	Justificativa .....	16
1.3	Organização da dissertação .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
2.1	Compostos fluorescentes – Benzazóis .....	18
2.2	Fotoluminescência.....	19
2.3	Fluorescência por ESIPT .....	21
2.4	Espectroscopia Raman .....	22
2.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ....	25
2.6	Modos vibracionais.....	27
2.7	Modelagem computacional .....	28
2.8	Método DFT – (Density Functional Theory).....	29
2.9	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT).....	30
2.10	Otimização geométrica e cálculo de frequências .....	30
2.11	Análise conformacional.....	31
2.12	Superfície de energia potencial – PES .....	32
2.13	Dinâmica molecular.....	33
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
3.1	Procedimentos experimentais .....	35
3.1.1	Síntese dos compostos .....	35
3.1.2	Síntese do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil) benzotiazol - 4HBS.....	36
3.1.3	Síntese do 2-(4'-aminofenil) benzotiazol - 4HBSN .....	36
3.1.4	Absorção e fotoluminescência .....	37
3.1.5	Espectroscopia Raman.....	37
3.1.6	Espectroscopia no infravermelho .....	39
3.2	Procedimentos teóricos.....	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>41</b>
4.1	Geometrias moleculares .....	41
4.2	Avaliação dos estados ceto, enol e de transição.....	43
4.3	Espectroscopia vibracional .....	45

<b>4.4</b>	<b>Deslocamento Stokes .....</b>	<b>51</b>
<b>4.5</b>	<b>Configuração e transição eletrônica.....</b>	<b>52</b>
<b>4.6</b>	<b>Mecanismo ESIPT .....</b>	<b>58</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>61</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os compostos que emitem fluorescência através do mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT, do inglês *Excited State Intramolecular Proton Transfer*) tornaram-se um campo de pesquisa muito atraente em virtude das abrangentes aplicações que podem ser previstas para esses corantes, como estabilizadores de luz ultravioleta (UV) em polímeros, e na produção de sensores e lasers (UZHINOV; DRUZHININ, 1998). Particularmente, derivados de amino benzazol têm sido alvo de pesquisas para fins de aplicações como sondas fluorescentes para marcar proteínas e DNA (RODEMBUSCH *et al.*, 2007).

Dentre esses derivados, destacam-se os heterocíclis do tipo 2-(2'-hidroxifenil) benzazóis que apresentam uma intensa emissão de fluorescência com um grande deslocamento Stokes, o que lhes confere propriedades físico-químicas que os tornam altamente atrativos do ponto de vista sintético, tecnológico e biológico, devido à grande estabilidade térmica e fotofísica (KUPLICH, 2007).

No campo da oncologia, encontram-se outras aplicações aos derivados benzazólicos como os fenilbenzotiazóis, os quais têm sido descritos como compostos altamente seletivos e que possuem atividade antitumoral *in vitro* e *in vivo* (TZANOPOULOU *et al.*, 2010). O composto líder dessa série, 2-(4''-aminofenil) benzotiazol - 4HBSN, exibe atividade nanomolar *in vitro* contra algumas células do câncer de mama em humanos. Sua atividade foi descoberta pela primeira vez em 1990 e seu desenvolvimento como agente antitumoral ocorreu, principalmente, na Universidade de Nottingham, contando com a colaboração de um número grande de laboratórios em todo o mundo, destacando os Estados Unidos da América, por meio do Instituto Nacional do Câncer (INC) e os membros da Organização Europeia para Pesquisa e Tratamento do Câncer (MANCINI, 2014).

O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação de mestrado tem como objetivo a caracterização teórico-experimental de derivados da família de benzazóis, especificamente as espécies de heterocíclis fotoluminescentes 2-(4'-aminofenil) benzotiazol – 4HBSN e o 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil) benzotiazol – 4HBS. A caracterização teórica realizada nos domínios da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) e do Laboratório Multiusuário de Química Computacional (LMQC) da Universidade Federal Fluminense (UFF), baseia-se na modelagem computacional da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), que utiliza os fundamentos da mecânica quântica para realização de processos de otimização da estrutura molecular e cálculo das propriedades energéticas e vibracionais. Os procedimentos experimentais ocorreram no

Laboratório de Novos Materiais Orgânicos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com as medidas de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), e no Laboratório de Espectroscopia do Campus Bagé da UNIPAMPA, a partir de análises de fotoluminescência e vibracionais (Raman e infravermelho).

Por meio da complementariedade entre as técnicas espectroscópicas experimentais e os cálculos teóricos, possibilitou-se a análise estrutural e a obtenção das propriedades fotofísicas e vibracionais das espécies. Abordagens teóricas de obtenção da superfície de energia potencial e cálculos vibracionais subsidiaram a investigação do mecanismo ESIPT, que tem sua presença atribuída à molécula 4HBS. Comparativamente, os resultados obtidos para 4HBSN foram utilizados tanto para caracterizar essa espécie que não possui ESIPT como para pautar a diferenciação à 4HBS e evidenciar as contribuições trazidas pela transferência protônica à fotoluminescência. Também compõe este trabalho o estudo das propriedades ópticas de ambas as estruturas, análises de interações intermoleculares, distribuição de carga eletrônica e orbitais de fronteira.

## **1.1 Objetivo geral**

Caracterizar experimental e teoricamente compostos orgânicos fotoluminescentes no estado sólido, pertencentes à família dos benzotiazóis, com ênfase no estudo da presença e ausência do mecanismo ESIPT em duas espécies moleculares.

### **1.1.1 Objetivos específicos**

Realizar a caracterização vibracional das amostras por meio da obtenção dos espectros experimentais Raman e infravermelho, utilizando-se dos modos vibracionais teóricos para identificar as bandas ativas e analisar as alterações de força das ligações intramoleculares de hidrogênio durante o processo de ESIPT.

Obter os espectros experimentais e teóricos de absorção/fotoluminescência para verificar as energias necessárias para excitação e comprimentos de onda de emissão de fluorescência. Identificar e analisar o deslocamento Stokes originado no processo fotoluminescente.

Realizar, por meio da modelagem baseada na teoria do funcional da densidade (DFT), a análise conformacional das amostras de modo a identificar os confôrmeros mais estáveis energeticamente.



Construir a superfície de energia potencial (PES) de ambas as espécies, especialmente para a molécula 4HBS analisar a transição enol-ceto. Realizar a otimização geométrica das quatro estruturas principais envolvidas no mecanismo ESIPT e encontrar as respectivas energias, além de obter o período de duração de cada etapa por meio de uma dinâmica molecular.

Obter a distribuição de carga eletrônica e de orbitais de fronteira, compreendendo as transições envolvidas.

## **1.2 Justificativa**

A ausência de trabalhos de caracterização fotofísica e vibracional das espécies benzotiazólicas, denominadas de 4HBS e 4HBSN em seu estado sólido e as inúmeras aplicações desses compostos, que incluem os campos da engenharia e medicina, motivam o desenvolvimento deste estudo. Ademais, a espécie 4HBSN por não possuir o mecanismo ESIPT, mostra-se muito importante no estudo conjunto à 4HBS, pois estruturalmente aquela se diferencia desta apenas pela ausência do radical hidroxila.

Assim, para perfazer os objetivos propostos, num primeiro momento, realizou-se uma ampla revisão bibliográfica relacionada à temática por meio da consulta a livros, periódicos especializados e teses de doutorado.

Constituída essa revisão, procedeu-se com a obtenção dos espectros experimentais, notadamente absorção e fotoluminescência, e os vibracionais Raman e infravermelho.

De maneira complementar, utilizou-se a modelagem computacional para subsidiar a análise dos espectros experimentais, e também para possibilitar a obtenção de informações adicionais com o uso de técnicas atualizadas e referenciadas na literatura correlata.

## **1.3 Organização da dissertação**

Esta dissertação está primariamente organizada em 5 (cinco) capítulos divididos em seções secundárias e terciárias numeradas progressivamente de modo a permitir a localização imediata de cada parte.

No Capítulo 1 foram apresentadas as aplicações dos materiais em estudo, bem como os objetivos e a justificativa dessa dissertação.

No Capítulo 2 será demonstrada a revisão bibliográfica que fundamentou este trabalho. Serão abordadas as estruturas químicas dos compostos benzotiazóicos, as formas de

fluorescência por transição eletrônica e por transferência protônica, e as técnicas experimentais e teóricas de caracterização desses materiais.

No Capítulo 3 serão detalhadas as rotas de síntese dos materiais analisados, bem como descritos os equipamentos utilizados nas análises experimentais e os procedimentos teóricos empregados.

No Capítulo 4 serão discutidos os resultados das análises teórico-experimentais dos compostos, investigando os mecanismos de fotoluminescência através da espectroscopia experimental de absorção, de fluorescência e vibracional, correlacionando-as com as informações obtidas por meio dos cálculos teóricos.

No Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões e considerações finais da pesquisa.

As referências bibliográficas utilizadas nessa dissertação são apresentadas ao final deste documento.

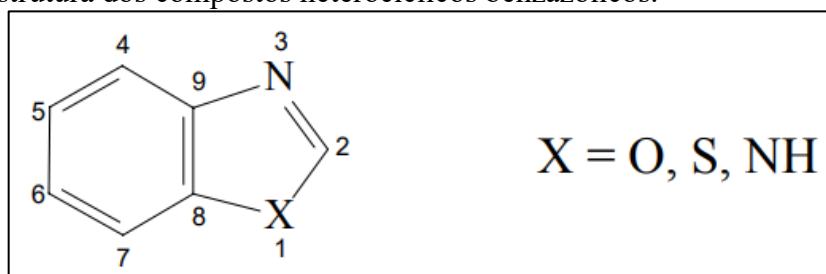
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este trabalho tem como foco principal a caracterização de compostos orgânicos fotoluminescentes. Portanto, mostra-se fundamental a compreensão dessas estruturas sob o ponto de vista químico. Além disso, necessita-se de um entendimento teórico do fenômeno físico da fotoluminescência por transição eletrônica e por transferência protônica, bem como a identificação das principais técnicas de caracterização desses materiais.

### 2.1 Compostos fluorescentes – Benzazóis

Os compostos heterocíclicos da família dos benzazóis (Figura 2.1) caracterizam-se por conter um anel azólico condensado a um anel benzênico. O anel azólico possui dois heteroátomos nas posições 1,3 em um anel de cinco membros, sendo que um deles sempre é o átomo de nitrogênio. Assim, a depender do segundo heteroátomo, os benzazóis são denominados de benzoxazóis ( $X=O$ ), benzimidazóis ( $X=NH$ ) e benzotiazóis ( $X=S$ ) (KUPLICH, 2007; OLIVEIRA; LINS, 2006).

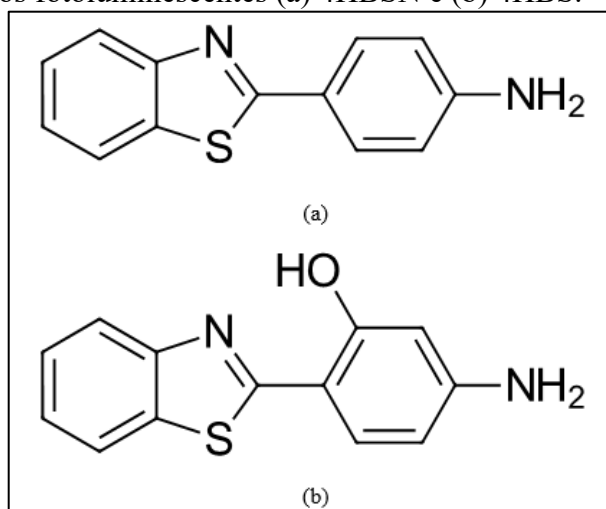
Figura 2.1 - Estrutura dos compostos heterocíclicos benzazólicos.



Fonte: Kuplich (2007).

Duas derivações da família dos benzazóis são os heterocíclis fotoluminescentes 2-(4'-aminofenil) benzotiazol – 4HBSN e o 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil) benzotiazol – 4HBS, demonstradas na Figura 2.2. Essas espécies são estruturalmente distintas entre si em razão da presença/ausência do radical hidroxila no anel fenólico (LUNARDI, 2017; RODEMBUSCH *et al.*, 2007).

Figura 2.2 - Heterocícl0s fotoluminescentes (a) 4HBSN e (b) 4HBS.



Fonte: Adaptado de Rodembusch *et al.* (2007).

Heterocícl0s do tipo 2-(2'-hidroxyfenil) benzazóis se caracterizam por apresentar uma intensa emissão de fluorescência através do mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) (KUPLICH, 2007).

## 2.2 Fotoluminescência

Os principais responsáveis pela possibilidade de um composto emitir fluorescência são os chamados grupos fluoróforos, que apresentam como premissas básicas serem rígidos e ricos em elétrons  $\pi$  (GAIGALAS *et al.*, 2005).

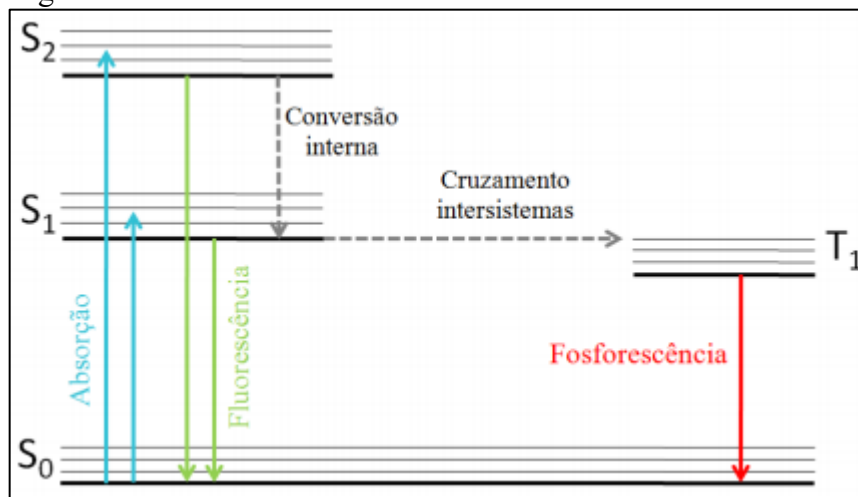
A fotoluminescência por transição eletrônica ocorre quando o elétron de uma molécula em seu estado fundamental - HOMO (*highest occupied molecular orbital*) é excitado, passando a um orbital de maior energia - LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) pela absorção de um fóton, e em seguida retorna ao seu estado inicial. Neste processo de relaxação ocorre a dissipação de energia anteriormente absorvida que se traduz na emissão de um fóton (BRAUN, 2018). A diferença entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO é denominada de *gap* (SILVA *et al.*, 2017).

Os processos fotofísicos podem ser do tipo radiativos, como a fosforescência e a fluorescência ou do tipo não radiativos, como a conversão interna e o cruzamento entre sistemas. A diferença básica entre a fluorescência e a fosforescência reside na lenta velocidade de emissão de luz desta em relação àquela (SANTOS, 2007). O fenômeno de fluorescência possui uma vida extremamente reduzida, aproximando-se de 10 ns após a interrupção da

radiação de excitação, enquanto a fosforescência pode durar de milissegundos a segundos (REIS, 2019).

A Figura 2.3 apresenta o Diagrama de Jablonski (LAKOWICZ, 1999) que permite uma maior compreensão dos eventos acima descritos. Nesse diagrama os estados eletrônicos estão organizados verticalmente por energia e horizontalmente por multiplicidade de spin. As transições não radiativas estão representadas por setas pontilhadas, e sendo: ( $S_0$ ) estado fundamental, ( $S_1$ ) primeiro estado excitado singlete, ( $S_2$ ) segundo estado excitado singlete, ( $T_1$ ) estado excitado tripleto.

Figura 2.3 - Diagrama de Jablonski.



Fonte: Mancini (2014).

Uma molécula que no estado fundamental apresente dois elétrons emparelhados, ou seja, com spins opostos, ao ser exposta à radiação tem um elétron excitado para um orbital molecular de mais alta energia. Nessa transição, o elétron excitado não tem o spin alterado, mantendo a mesma multiplicidade. Assim, o elétron agora situado no estado singlete ( $S_1$ ) tem a possibilidade de relaxar por meio da fluorescência, no qual a molécula emite radiação para retornar ao estado fundamental. Outra maneira possível de relaxamento se inicia com o cruzamento intersistemas, onde há uma inversão de spin a partir do estado singlete excitado ( $S_1$ ), atingindo assim, o estado tripleto ( $T_1$ ). O processo de desativação radiativo a partir do estado tripleto é conhecido como fosforescência (LAKOWICZ, 1999).

A denominação de estado eletrônico singlete (ou tripleto) está relacionada com a multiplicidade de spin eletrônico (valor absoluto dos spins) segundo a Equação 1:

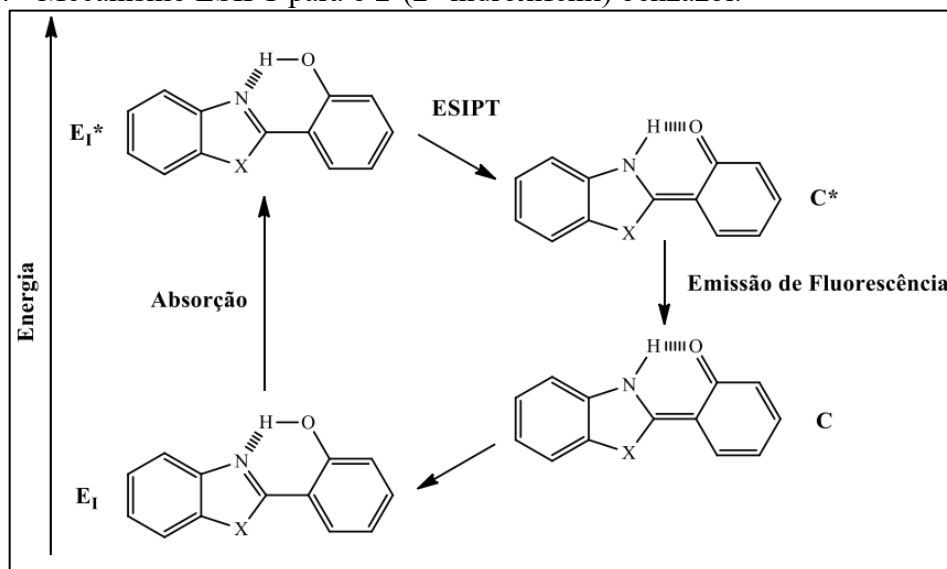
$$\text{Multiplicidade} = 2S + 1 \quad (1)$$

onde  $S$  é a soma dos spins dos elétrons. No caso do estado singleto, onde o spin de um elétron é  $-1/2$  e o spin do outro elétron é  $+1/2$ , o valor da multiplicidade é igual a um, que é a situação mais comumente encontrada para moléculas orgânicas no estado eletrônico fundamental, e também para moléculas excitadas ao estado excitado singleto. Ao apresentar cruzamento intersistemas, há uma inversão de spin do elétron excitado e os dois elétrons apresentarão mesmo spin ( $1/2$ ) e o valor da multiplicidade será igual a três, que é denominado estado excitado tripleto (LAKOWICZ, 1999).

### 2.3 Fluorescência por ESIPT

O fenômeno da fluorescência por ESIPT, representado na Figura 2.4, é um processo cíclico que ocorre em quatro etapas. Inicialmente, tem-se a absorção de energia pela molécula em sua forma enólica no estado fundamental (enol), a qual passa ao enol excitado (\*enol) que é rapidamente convertida na forma ceto excitado (\*ceto) pela transferência intramolecular de prótons. O tautômero ceto excitado decai emitindo fluorescência para um tautômero ceto no estado fundamental (ceto) que é acionado por uma forma retro-ESIPT retornando ao estado inicial, ou seja, em sua forma enólica no estado fundamental (REIS, 2019).

Figura 2.4 - Mecanismo ESIPT para o 2-(2'-hidroxifenil) benzazol.



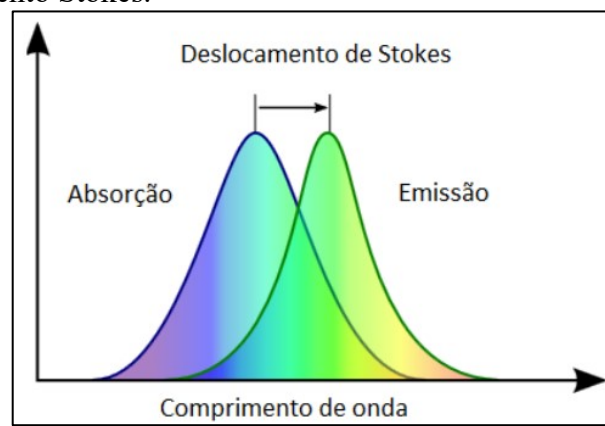
Fonte: Reis (2019).

A reação ESIPT é um processo ultrarrápido durando de femto a picossegundo, em que o grupo doador de prótons e o grupo aceitador estão próximos o suficiente para que após a

excitação molecular, possa ocorrer a transferência protônica com uma formação de uma nova ligação de hidrogênio (YANG; ZHAO; LI, 2016).

Uma característica marcante dos fluoróforos ESIPT reside no deslocamento de Stokes relativamente grande ( $\pm 200$  nm) que essas espécies apresentam quando comparados aos fluoróforos tradicionais (fluoresceína, rodamina, etc.), que possuem deslocamentos menores que 100 nm (SHENG *et al.*, 2019). Isso ajuda a evitar a autorreabsorção indesejada e os efeitos do filtro interno<sup>1</sup> (SEDGWICK *et al.*, 2018).

Figura 2.5 - Deslocamento Stokes.



Fonte: Lays dos Santos (2014).

Analisando a Figura 2.5, observa-se que a emissão ocorre em comprimentos de onda maiores, ou seja, a energia da transição de fluorescência é menor que na transição de absorção, devido à diferença na configuração molecular do estado fundamental e excitado. Assim, o espectro de fluorescência é localizado em menores energias que o espectro de absorção. Esse deslocamento do máximo de fluorescência, em relação ao máximo de absorção, é conhecido por deslocamento de Stokes, e está relacionado com o grau de distorção das configurações nucleares entre o estado fundamental e o estado excitado (MENEZES, 2018).

## 2.4 Espectroscopia Raman

A técnica baseia-se no fenômeno físico de espalhamento inelástico de radiação eletromagnética. Para que haja atividade Raman a molécula deve apresentar variação na sua polarizabilidade,  $\vec{\alpha}$ , em relação à coordenada normal de vibração,  $Q_i$ , em torno da posição do

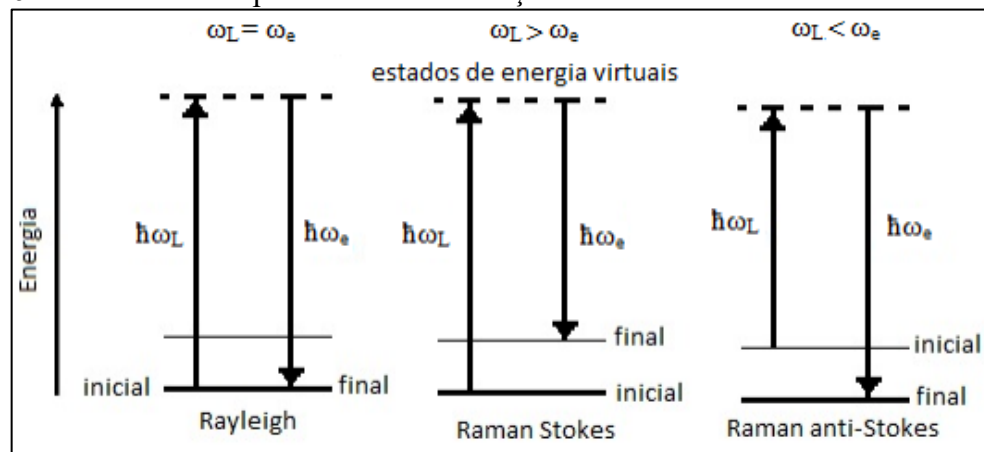
<sup>1</sup> Trata-se de uma sobreposição espectral entre a absorção e a fluorescência. Essa sobreposição leva a uma considerável autoabsorção de parte da emissão fluorescente emitida.

equilíbrio,  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}\right)_0 \neq 0$  (GIL, 2015). Diferente do processo de absorção, no espalhamento Raman não há a necessidade de um dipolo, pois o fóton incidente provoca um dipolo instantâneo na ligação química perturbando a polarizabilidade da nuvem eletrônica (KERESZTURY, 2002).

No entanto, a interação da luz monocromática incidente (de frequência  $\omega_L$ ) com a molécula pode causar diferentes fenômenos: reflexão, absorção ou dispersão da luz incidente. A frequência da luz dispersa (de frequência  $\omega_e$ ) pode permanecer a mesma (dispersão de Rayleigh) ou pode ter uma frequência diferente da frequência da luz incidente (Raman Stokes<sup>2</sup> ou anti-Stokes). A informação molecular da amostra pode ser alcançada através da análise da mudança de frequência. Na espectroscopia Raman, a amostra é tipicamente iluminada por uma fonte de laser no visível, infravermelho próximo (NIR) ou ultravioleta (UV), para induzir a dispersão Raman. A mudança na energia do fóton fornece informações sobre o estado vibracional da molécula, dentre outras características físicas e químicas (FRANCA; NOLLET, 2017).

A Figura 2.6 ilustra os processos de dispersão indicando a energia incidente e a espalhada pela interação com os modos vibracionais.

Figura 2.6 - Processos de espalhamento de radiação.



Fonte: Larrude (2011).

O espalhamento Rayleigh é o mais comum e ocorre com maior frequência enquanto o espalhamento Raman ocorre em menos de 0,0001% dos fótons irradiados. Dentro do

<sup>2</sup> Superficialmente, o aparecimento de linhas espectrais Raman em energias menores (comprimentos de onda maiores) é análogo aos *deslocamentos de Stokes* encontrados nos experimentos de fluorescência; por esse motivo os deslocamentos Raman para comprimentos de onda maiores são chamados de *deslocamentos Stokes*. No entanto os espectros Raman e de fluorescência se originam de processos fundamentalmente diferentes (MADL; YIP, 2000).



espalhamento Raman, é possível observar um decréscimo na energia do fóton espalhado, conhecido com espalhamento Stokes, ou um aumento da energia do fóton, o espalhamento Anti-Stokes (SOARES, 2014).

Os espectrômetros Raman possuem quatro principais partes para seu funcionamento: o laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) utilizado como fonte de excitação do espalhamento da radiação; os filtros responsáveis por separar o espalhamento Rayleigh do Raman; o monocromador que tem o papel de isolar os comprimentos de onda espalhados para detecção; e o detector dos comprimentos de onda espalhados (PAIVA, 2019).

Apesar do espalhamento Raman ocorrer independente do comprimento de onda incidente, a escolha do laser a ser utilizado na análise deve levar em conta alguns efeitos paralelos desejados e indesejados. Como o espalhamento inelástico é um fenômeno raro, quanto menor for o comprimento de onda do fóton incidente, mais fótons espalhados são gerados, pois a eficiência do espalhamento Raman é proporcional à  $\lambda^{-4}$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser. Por outro lado, esses comprimentos de onda mais energéticos poderão produzir fluorescência nas amostras, que é o efeito mais indesejado na espectroscopia Raman, sua presença pode mascarar o espectro obtido (PAIVA, 2019).

Atualmente, a maior parte dos espectrômetros Raman utiliza laser no infravermelho próximo (NIR) (1064, 830 e/ou 785 nm). A baixa energia dos fótons na região NIR reduz a possibilidade da fluorescência. Já a baixa eficiência do espalhamento desses fótons é compensada com o aumento da potência luminosa ( $> 100$  mW) do laser NIR. Porém, há um limite de potência luminosa a ser usada para que não haja a degradação da amostra. Existem amostras bastante sensíveis à degradação, portanto, um sistema que utilize um laser com emissão em 450 nm permite o uso de uma potência menor ( $< 3$  mW), o que pode ser o mais adequado para essa situação. Assim, a escolha do laser apropriado para cada tipo de amostra dependerá da harmonia entre a eficiência do espalhamento, potência luminosa, sensibilidade da amostra e os efeitos da fluorescência (PAIVA, 2019).

Na prática, além da fluorescência, outros ruídos podem se fazer presentes nas medidas dos espectros Raman (MEDEIROS, 2010). Abaixo são apresentados os ruídos mais frequentes:

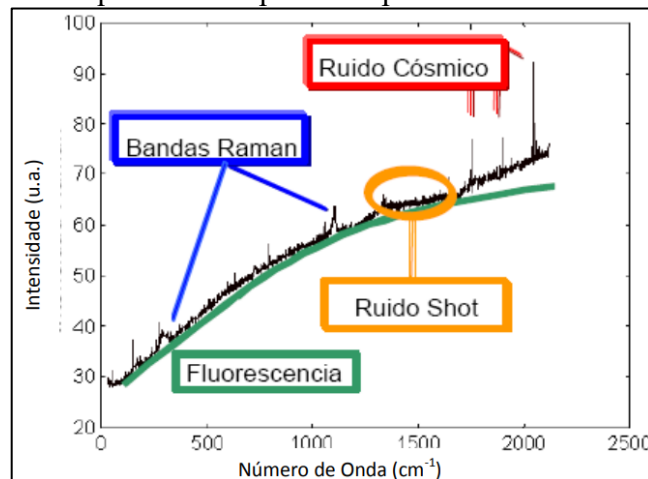
- ❖ Ruído Shot – Este ruído é resultado da natureza aleatória da luz o qual é inevitável na medida dos espectros;
- ❖ Ruído gerado pela amostra – São gerados pela própria amostra, devido emissões ópticas indesejáveis, é o caso da fluorescência que acontece quando um fóton é absorvido pela molécula e esta passa para um estado eletrônico excitado onde permanece por alguns nanossegundos até saltar para um estado de menor energia, liberando um fóton de energia

mais baixa que o incidente. Nos espectros Raman a fluorescência geralmente ocorre como uma curvatura suave da linha de base e pode alcançar uma intensidade que chegue a mascarar a intensidade das bandas Raman;

- ❖ Ruído gerado pelo equipamento – Depende do equipamento utilizado, inclui os ruídos introduzidos pelo detector, como o ruído térmico e o ruído de leitura;
- ❖ Ruído computacional – Refere-se ao ruído introduzido no processo de digitalização do sinal de saída do detector;
- ❖ Ruído gerado por fontes externas – Geralmente é causado por alguma fonte de luz externa que contamina o sinal. O mais comum deles é o ruído cósmico proveniente da luz do sol.

A Figura 2.7 apresenta um espectro Raman com a presença e a indicação de alguns ruídos mais frequentes:

Figura 2.7 - Ruídos mais frequentes na espectroscopia Raman.



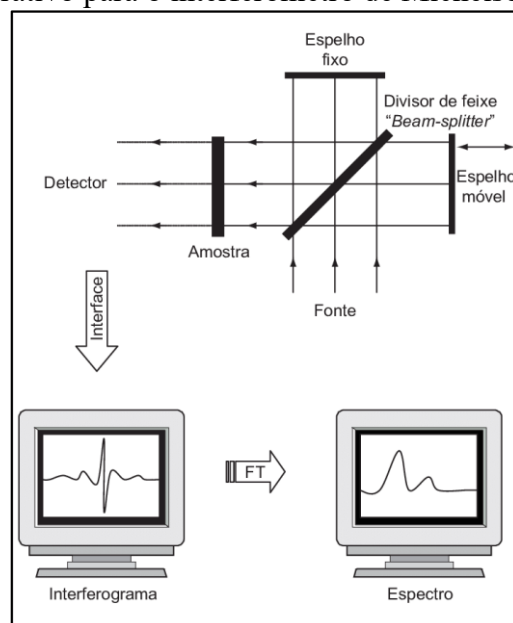
Fonte: Medeiros (2010).

## 2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) baseia-se na absorção eletromagnética pela amostra. As moléculas de um material estão em constante movimento, ou seja, possuem uma frequência natural de vibração. Quando a movimentação dos átomos da molécula causa uma variação na distribuição de cargas molecular (mudança no momento de dipolo), um campo local é criado. Se a radiação incidente na amostra possui a mesma frequência do campo elétrico gerado, estes interagem e a radiação incidente é absorvida. Assim, conhecendo a frequência de radiação absorvida é possível identificar a

molécula responsável pela absorção (BENETTI, 2014). Em número de onda, a região do infravermelho corresponde à região espectral de 12800  $\text{cm}^{-1}$  a 10  $\text{cm}^{-1}$ , sendo a sub-região do infravermelho médio (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) a mais comum nas análises espectrais. Ressalte-se que a faixa de 4000 a 670  $\text{cm}^{-1}$  apresenta uma grande quantidade de modos vibracionais associados a elementos orgânicos (BENETTI, 2014). Os espectrômetros de FTIR utilizam o interferômetro de Michelson. O sinal é um interferograma, que é a variação da amplitude da luz absorvida ou transmitida em função da varredura do espelho móvel. O interferômetro de Michelson (Figura 2.8) é um arranjo que permite dividir um feixe de radiação em dois e, então, recombiná-los de forma que as variações de intensidade do feixe de saída podem ser medidas por um detector como função da diferença de trajeto entre os dois feixes. O modelo consiste de dois espelhos planos perpendiculares, sendo um fixo, e outro movido a velocidade constante. Entre os dois espelhos há um divisor de feixe, onde a radiação da fonte externa pode ser parcialmente refletida no espelho fixo e parcialmente transmitida ao espelho móvel. Os feixes então retornam ao divisor de feixe, passam pela amostra e finalmente chegam ao detector. O interferograma resultante é digitalizado e transferido para um microcomputador. Uma transformação de Fourier converte o sinal de domínio do tempo para domínio de frequência, com a qual se obtém o espectro de infravermelho, em absorbância/transmitância por número de ondas (FORATO *et al.*, 2010).

Figura 2.8 - Esquema ilustrativo para o interferômetro de Michelson.



Fonte: Helfer *et al.* (2006).

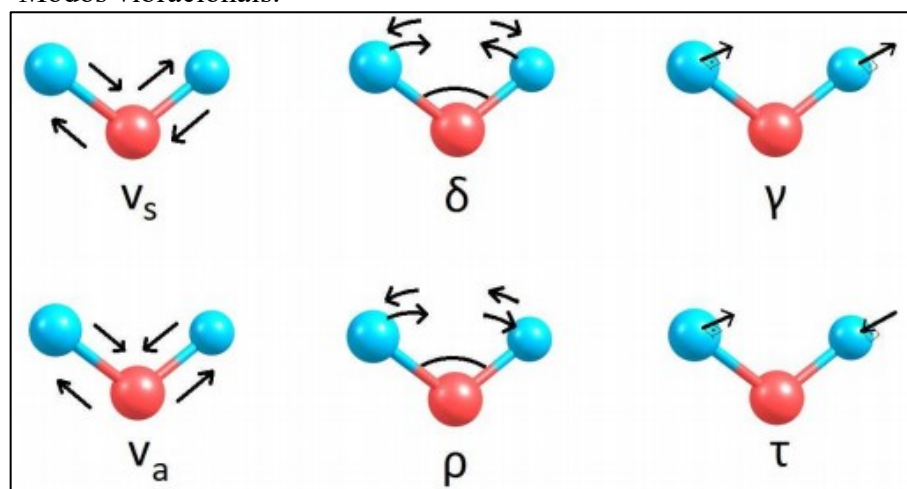
No interferômetro de Michelson há uma diferença de caminho ótico entre os feixes que vão ao espelho fixo e ao móvel. Essa diferença é chamada de atraso do sinal, que é dado pelo

símbolo  $x$ . Esse parâmetro é de grande importância para a condição de construtividade. Quando os espelhos estão equidistantes,  $x = 0$ , os feixes estão em fase e interferem construtivamente e a intensidade do sinal que chega ao detector é a soma das intensidades dos feixes que passaram pelos espelhos fixo e móvel. Se o espelho móvel for deslocado a uma distância  $\lambda/4$  cm, então  $x$  é igual a  $\lambda/2$  cm e os feixes estão fora de fase e interferem destrutivamente. Neste ponto, a luz retorna à fonte e não chega ao detector. Com um deslocamento adicional do espelho móvel de  $\lambda/4$  cm, faz  $x = \lambda$  cm e, então, os feixes estão mais uma vez interferindo construtivamente (FORATO *et al.*, 2010).

## 2.6 Modos vibracionais

Os modos vibracionais (CALIFANO, 1976) são divididos em seis grupos como apresentado na Figura 2.9. A vibração de estiramento ( $\nu$ ) é caracterizada pela variação na distância de ligação, se analisada em um radical triatômico pode ser classificada como simétrica ( $\nu_s$ ) e antissimétrica ( $\nu_a$ ). A vibração de deformação angular no plano – “tesoura” ( $\delta$ ) é caracterizada pela vibração angular entre os átomos envolvidos. A vibração de rotação – “balanço” ( $\rho$ ) apresenta uma deformação angular no plano, porém dois átomos têm seus ângulos em relação ao terceiro alterado igualmente. No modo vibracional deformação fora do plano – “abano” ( $\gamma$ ), que é diferente da vibração torcional ( $\tau$ ) apenas pela simetria, a vibração ocorre fora do plano molecular.

Figura 2.9 - Modos vibracionais.



Fonte: Schneider (2012).

## 2.7 Modelagem computacional

Atualmente, existe uma grande variedade de pacotes para cálculos de estrutura eletrônica, os quais são caracterizados pela presença de diferentes métodos computacionais e níveis de teoria, além de como estes métodos são implantados. Estes métodos podem ser classificados em métodos *ab initio*, métodos semi-empíricos - SE e o método da teoria do funcional da densidade – DFT (O’BOYLE; TENDERHOLT; LANGNER, 2008).

A solução da equação de Schrödinger (1926) é a base do cálculo mecânico quântico de mais alto nível: o chamado método “*ab initio*” (SCHNEIDER, 2012). A equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema composto de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons é dada por:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano do sistema,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda do sistema,  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$  e  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_M)$  são as coordenadas dos elétrons e núcleos constituintes do sistema, respectivamente o operador Hamiltoniano pode ser escrito para um sistema atômico como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (3)$$

onde  $\hat{T}_e$  é o operador que representa a energia cinética dos elétrons,  $\hat{T}_n$  a energia cinética dos núcleos,  $\hat{V}_{en}$  os potenciais de atração elétron-núcleo,  $\hat{V}_{ee}$  os potenciais de repulsão elétron-elétron, e  $\hat{V}_{nn}$  os potenciais de repulsão núcleo-núcleo. Assim a equação de Schrödinger pode ser expressa por

$$\hat{T}_e\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{T}_n\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{en}\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}\psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{nn}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (4)$$

A aproximação Born-Oppenheimer (1927) é uma divisão do hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do eletrônico. Considerando o fato de que as massas dos núcleos são  $10^4$  a  $10^5$  vezes maiores que as massas dos elétrons, bem como suas velocidades muito inferiores, a aproximação de Born-Oppenheimer surge para desacoplar o movimento eletrônico do nuclear, sugerindo que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Assim um problema de muitos corpos é reduzido à resolução do problema eletrônico. Desta forma podemos reescrever o hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}. \quad (5)$$

Mesmo com essa aproximação, a resolução desta equação para um sistema com centenas de átomos é um problema que exige uma capacidade enorme de processamento. Importante

acrescentar que a função de onda depende das coordenadas dos elétrons, e em um sistema com  $N$  elétrons,  $\psi$  depende de  $3N$  variáveis (SCHNEIDER, 2012).

## 2.8 Método DFT – (Density Functional Theory)

A proposta da Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) é obter as propriedades do estado fundamental das moléculas sem a necessidade de calcular a função de onda multieletrônica. Enquanto esta necessita de  $3N$  variáveis (função de onda para cada elétron) para ser descrita, a função de densidade  $\rho(\vec{r})$  é uma função real de 3 variáveis (densidade em três dimensões). Dessa forma, independentemente do número de elétrons, a densidade eletrônica tem sempre o mesmo número de variáveis (SILVA, 2018).

Por estas razões, a sua aplicabilidade vem crescendo nos últimos anos e seu sucesso levou a concessão do Prêmio Nobel de Química, em 1998, a Walter Kohn (GOMIDE FREITAS, 1999).

Baseando-se nos teoremas de Hohenberg-Kohn (1964), na DFT, a densidade de carga é representada por:

$$\rho_{i+1}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (6)$$

sendo  $\psi_i(\vec{r})$  as auto funções de cada partícula de energia  $\epsilon_i$  do sistema, e a equação de Schrödinger é obtida como

$$\hat{H}^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (7)$$

onde  $v_{ef}$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham (1965), dado em função do potencial criado pelos núcleos  $v(\vec{r})$  e a interação criada pelos elétrons mostrada pela integral da densidade de carga na equação

$$v_{ef} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (8)$$

As equações 5 e 6 são conhecidas como equações de Kohn-Sham, e devem ser resolvidas de forma auto consistente, utilizando um critério de convergência para a densidade de carga. Atingido o critério de convergência, é realizado o cálculo para a energia do estado fundamental do sistema:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{nn}, \quad (9)$$

onde  $E_{nn}$  representa a energia associada à interação entre os núcleos dos átomos e o termo central configura a influência mútua da densidade de carga eletrônica, representando a interação entre os elétrons (SCHNEIDER, 2012).

A DFT é implementada sob diferentes *softwares* como o Orca, Gaussian, Siesta, que usam conjuntos de bases diferentes. Por exemplo, os *softwares* ORCA e Gaussian usam conjuntos de bases gaussianas. O Siesta usa conjuntos de bases de orbitais centralizados. Em todos os métodos de estrutura eletrônica, a precisão da equação de Schrödinger é determinada pelo método de troca de correlação e conjunto de bases (AKBUDAK *et al.*, 2017).

Portanto, tem-se que encontrar um equilíbrio entre tempo de computação e precisão, no momento de definir a combinação do funcional e da base, ou seja, qual o nível de teoria a ser utilizado.

## 2.9 Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)

A TD-DFT estabelece a dependência do tempo para a densidade eletrônica como o principal objeto de estudo para entender a dinâmica de sistemas moleculares. A TD-DFT é usualmente empregada para cálculos de propriedades espectroscópicas como absorção e fotoluminescência de moléculas e sólidos (MARQUES; GROSS, 2004; ROCHA, 2016).

O formalismo da TD-DFT pode ser descrito inicialmente considerando a equação de Schrödinger dependente do tempo para um sistema de  $N$  elétrons, conforme descrito na equação 9, em que  $x$  é a coleção de variáveis espaciais e de spin do sistema.

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t}(x,t) = H(t)\psi(x,t). \quad (10)$$

## 2.10 Otimização geométrica e cálculo de frequências

A primeira etapa de qualquer cálculo químico quântico é a otimização da geometria da molécula. Em geral, a otimização é realizada em uma molécula isolada, considerando o sistema de interação na fase gasosa. A estrutura inicial é retirada da literatura ou obtida a partir do modelo empírico do campo de força. A otimização da geometria começa com a solução da equação Kohn-Sham autoconsistente da geometria inicial. Se a força na molécula não é zero, uma geometria diferente é assumida, até se encontrar um mínimo local na superfície de energia potencial (KUNDU; NARAYANA, 2016).

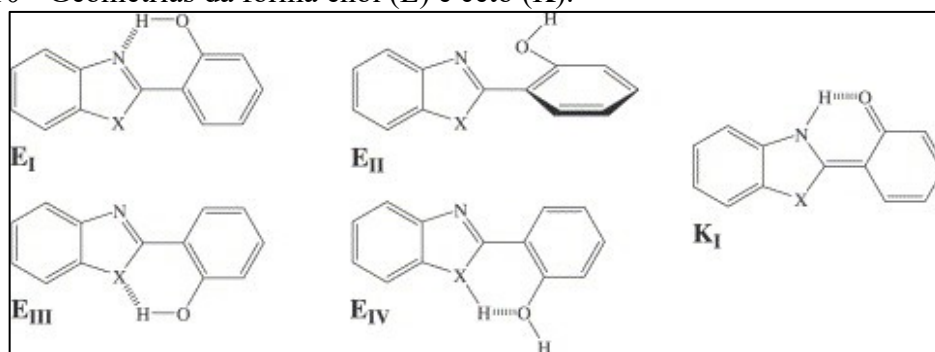
Uma vez conhecidas as posições atômicas de equilíbrio dos átomos, a estrutura eletrônica pode ser calculada na estrutura otimizada. A interação dos átomos é agora conhecida, o que permite calcular constantes de força. Constantes de força podem ser calculadas

deslocando cada átomo de suas posições de equilíbrio e recalculando a energia total da configuração deformada. Pela diferenciação numérica da energia total, constantes de força em cada átomo podem ser calculadas. Isso permite construir a matriz Hessiana para os modos vibracionais. As frequências vibracionais precisam ser calculadas no mesmo modelo teórico e com a mesma base definida no procedimento de otimização geométrica (KUNDU; NARAYANA, 2016).

## 2.11 Análise conformacional

Conforme observou-se na seção anterior, torna-se necessário o conhecimento prévio da estrutura inicial da molécula em estudo para se proceder a otimização geométrica. No caso específico dos benzazóis, o entendimento de sua estrutura inicial, verifica-se o trabalho de Rodembusch (2007) que reportou o comportamento estrutural em derivados de amino 2- (2'-hidroxifenil) benzazol submetidos a diferentes solventes. Relatou que a depender da classificação do solvente (REICHARDT, 2002) e de qual elemento químico ocupa a segunda posição do heteroátomo do anel azólico, podem ocorrer variações estruturais, implicando na torção da hidroxila ou do anel fenólico. Em solventes apolares e apróticos a forma enol-normal ou cis ( $E_I$ ) normalmente é a mais estável no estado fundamental e quando excitado se apresenta como o tautômero ( $K_I$ ) devido ao mecanismo ESIPT. Em solventes próticos ou polares, o confôrmero mais provável é o enol-cis aberto ( $E_{II}$ ). No solvente apolar, o enol-trans ( $E_{III}$ ) (quando  $X = O$  ou  $S$ ) e o confôrmero enol-trans aberto ( $E_{IV}$ ) (quando  $X = NH$ ) também podem ser estabilizados. A Figura 2.10, ilustra as variações estruturais possíveis em derivados de amino 2- (2'-hidroxifenil) benzazol.

Figura 2.10 - Geometrias da forma enol (E) e ceto (K).

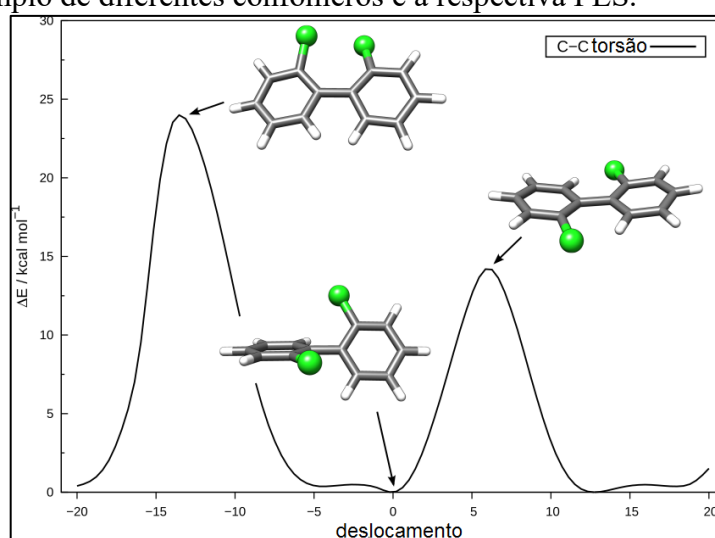


Fonte: Rodembusch *et al.* (2007).



A partir de uma estrutura inicial, utilizando-se da química computacional é possível obter os conformeros mais estáveis. Programas como o CREST (*Conformer - Rotamer Ensemble Sampling Tool*) podem ser empregados para auxiliar nesta tarefa. Assim, conformeros e rotâmeros de baixa temperatura e acessíveis termicamente podem ser obtidos nos modos normais ou nos modos localizados criando uma superfície de energia potencial – PES (*potential energy surface*) unidimensional deslocando-se ao longo dos respectivos modos de baixa frequência e determinando os mínimos neste PES. Se novos conformeros inferiores forem encontrados em uma das etapas a seguir, o procedimento será reiniciado iterativamente com esses conformeros (GRIMME et al., 2019).

Figura 2.11 - Exemplo de diferentes conformeros e a respectiva PES.



Fonte: Adaptado de Grimme *et al.* (2019).

A Figura 2.11 apresenta 3 (três) conformeros com a indicação de suas energias associadas. Por meio do *software* CREST, diferentes conformeros são gerados por um rearranjo espacial baseado nos modos normais da molécula, porém mantendo a mesma topologia covalente. Com a relação matemática entre a energia potencial de uma molécula e sua geometria, tem-se a PES, e o conformero situado em seu mínimo local possivelmente seja estável (CRISPIM; FURONES; LOUREIRO, 2014; GRIMME *et al.*, 2020).

## 2.12 Superfície de energia potencial – PES

A reação ESIPT é um comportamento dinâmico das ligações de hidrogênio. Assim, Tang *et al.* (2018) estudaram teoricamente o efeito de diferentes solventes no mecanismo ESIPT para a molécula 2-(4'-amino-2'-hydroxyphenyl)-1H-imidazo-[4,5-c]piridina, com o auxílio do

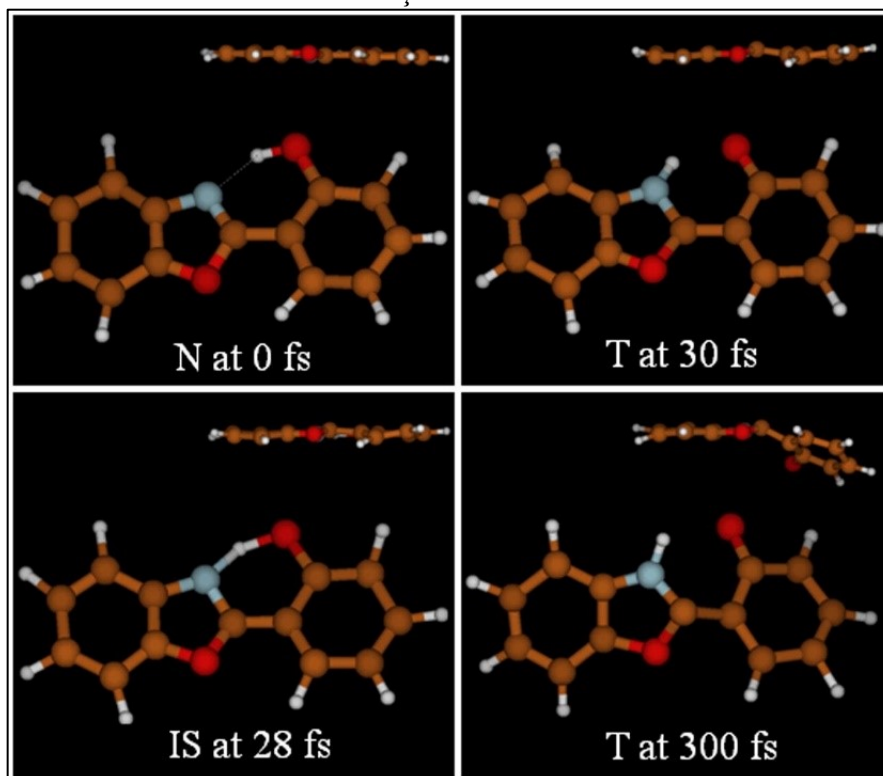
Programa Gaussian 09 com o nível de teoria B3LYP (funcional) e base TZVP. Os solventes utilizados foram a acetonitrila, tetra-hidrofurano e o metilcicloexano. Dentre as análises, calcularam a energia livre relativa da molécula submetida aos diferentes solventes no estado fundamental ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ), e verificaram que essa energia é menor em  $S_0$ , indicando que  $S_1$  é instável e a reação propensa a ocorrer. Geralmente no estado fundamental, a forma enol dessas moléculas é estável porque o próton fenólico não é ácido o suficiente para ser desprotonado, implicando que a tautomerização não ocorre no estado fundamental (PANG; CHEN, 2010). Após, construíram as curvas de superfície de energia potencial (PES) nos dois estados em função do comprimento de ligação entre O-H, e verificaram que em  $S_1$  se obteve uma energia potencial menor do que  $S_0$ , o que indica que a reação de transferência protônica intramolecular deve ocorrer no estado excitado. A PES para o caso da molécula diluída em acetonitrila mostrou que em  $S_1$  a barreira de potencial é 4,49 kcal/mol e para  $S_0$  é 7,07 kcal/mol.

Adicionalmente, Yang *et al.* (2020) investigaram teoricamente a molécula 4HBS diluída em diclorometano com o auxílio do programa Gaussian 16 e nível de teoria M06-2X-D3/TZVP, e obtiveram as curvas de superfície de energia potencial dessa espécie em função do comprimento da ligação hidroxila O-H. Para o estado  $S_0$ , a barreira de energia de transferência de prótons encontrada foi de 9,71 kcal/mol e para  $S_1$  se obteve 5,36 kcal/mol corroborando com as observações de Tang *et al.* (2018) de que a reação ESIPT deve ocorrer no estado excitado.

### 2.13 Dinâmica molecular

Daengngern e Kungwan (2014) simularam dinâmicas de reações de transferência de próton fotoinduzidas de 2-(2'-hidroxifenil) benzoxazol na fase gasosa. Assim, realizaram a otimização geométrica com o auxílio da teoria de perturbações de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), com aproximação de resolução da identidade (RI) para as integrais de repulsão de elétrons e o conjunto de base SVP. Utilizando-se do método de Construção Diagramática Algébrica (ADC, do inglês *Algebraic Diagrammatic Construction*) e dos programas NEWTON-X e TURBOMOLE construíram um mapeamento da trajetória da reação ESIPT em função do tempo. A Figura 2.12 ilustra os diferentes momentos da simulação dinâmica do estado excitado da HBO para a molécula estudada, nos quais uma forma normal (N) começa em 0 fs, após o átomo hidrogênio segue do fenol para o átomo de nitrogênio do benzoxazol (IS) no instante de 28 fs e depois de 30 fs é formado o tautômero.

Figura 2.12 - Dinâmica molecular da transição enol-ceto.



Fonte: Daengngern; Kungwan (2014).

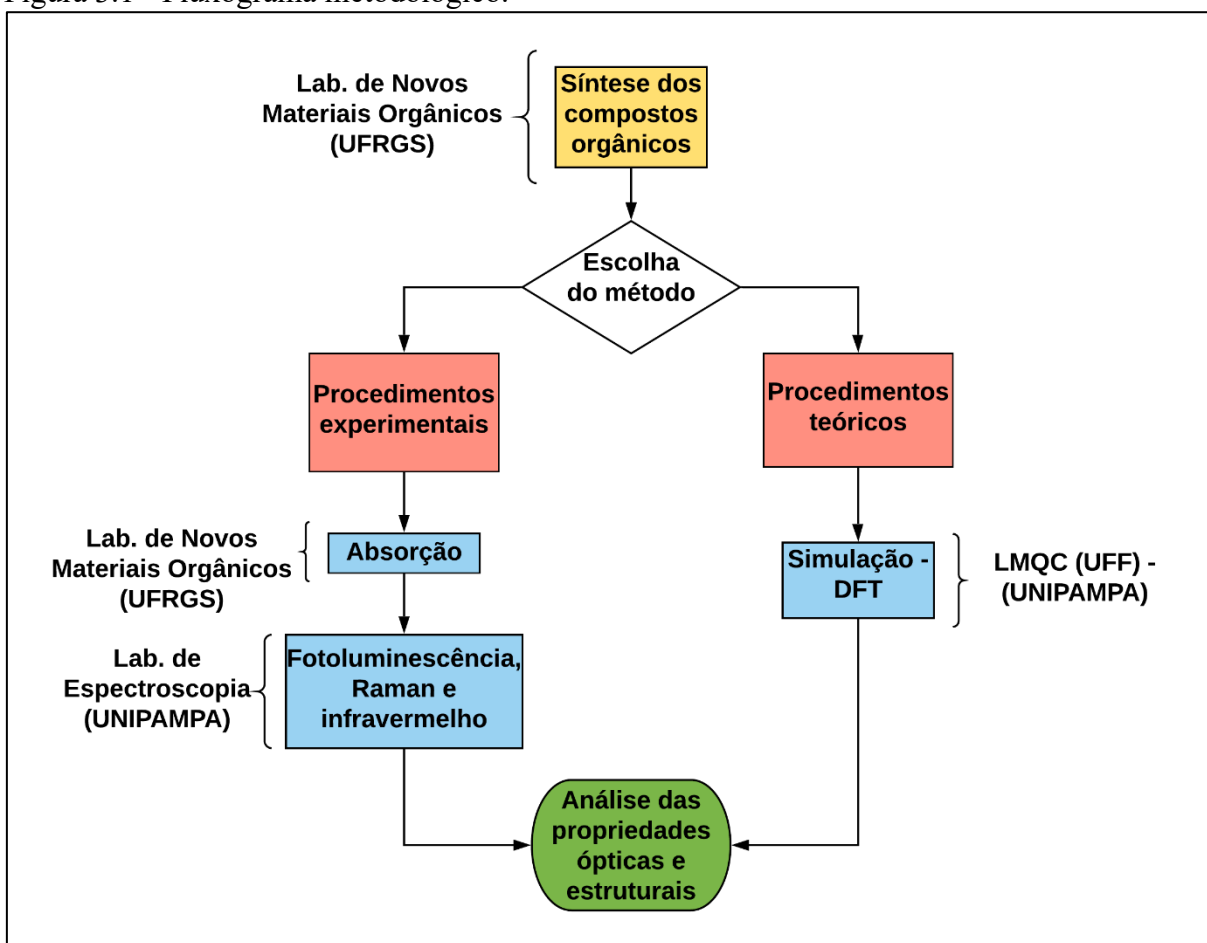
Segundo os autores após 50 fs ocorreu uma diminuição gradual da energia relativa entre os estados fundamental e excitado, o que levou a uma torção do anel fenólico. Assim, devido a limitações do método utilizado não foi possível investigar o retorno da molécula a sua forma normal ou enólica.

Assim, compreendidas as estruturas químicas dos compostos benzotiazólicos, as formas de fluorescência por transição eletrônica e por transferência protônica (ESIPT), e estudadas outras pesquisas relacionadas a esta temática, definiu-se os métodos de análise dos materiais pesquisados, os quais serão detalhados no próximo capítulo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados no âmbito dessa dissertação estão descritos nos subitens 3.1 e 3.2. Por se tratar de uma pesquisa que conta com dois colaboradores externos à Unipampa, elaborou-se um fluxograma com a sequência cronológica de cada passo deste estudo e o respectivo local de execução. A Figura 3.1 ilustra esse fluxograma.

Figura 3.1 - Fluxograma metodológico.



Fonte: Autor (2020).

#### 3.1 Procedimentos experimentais

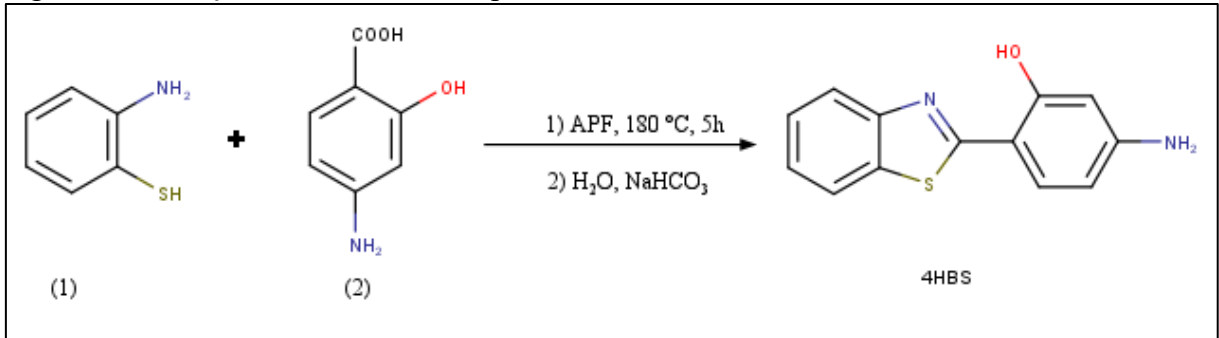
##### 3.1.1 Síntese dos compostos

A síntese dos compostos foi realizada no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (RODEMBUSCH, 2005).

### 3.1.2 Síntese do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil) benzotiazol - 4HBS

A reação de síntese do composto 4HBS foi obtida pela condensação do ácido 4-aminossalicílico (2) com o *orto*-aminotiofenol (1) em ácido polifosfórico (APF) à temperatura de 180 °C por cinco horas utilizando a metodologia apresentada na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Reação de síntese do composto 4HBS.

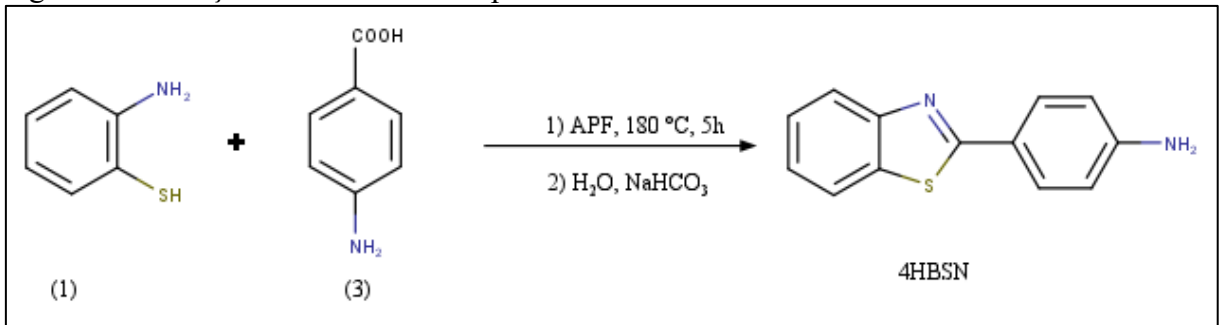


Fonte: Adaptado de Rodembusch (2005).

### 3.1.3 Síntese do 2-(4'-aminofenil) benzotiazol - 4HBSN

O composto 4HBSN foi obtido pela condensação do ácido 4-aminobenzoico (3) com o *orto*-aminotiofenol (1) em ácido polifosfórico (APF) à temperatura de 180 °C por cinco horas utilizando a metodologia apresentada na Figura 3.3. Ressalta-se que a mudança no reagente, o ácido 4-aminobenzoico, possui a finalidade de sintetizar o composto sem a presença do radical hidroxila (RODEMBUSCH, 2005).

Figura 3.3 - Reação de síntese do composto 4HBSN.



Fonte: Adaptado de Rodembusch (2005).

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada, utilizando diclorometano como eluente. As misturas reacionais foram vertidas em gelo picado e os sólidos resultantes foram filtrados e neutralizados com uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>)

10%, secos à temperatura ambiente e purificados por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente (RODEMBUSCH, 2005).

### 3.1.4 Absorção e fotoluminescência

Os espectros de absorção UV-vis foram obtidos no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos da UFRGS. As medições foram realizadas com o auxílio do espectrômetro Shimadzu UV-1601PC.

Os procedimentos de fotoluminescência foram realizados no Laboratório de Espectroscopia da Universidade Federal do Pampa, situado no Campus Bagé. Utilizou-se o espectrômetro Agilent/Cary Eclipse, ilustrado na Figura 3.4. Este equipamento incorpora uma lâmpada de flash xenon exclusiva para capturar um ponto de dados a cada 12,5 ms e digitalizar a 24.000 nm/min, altamente indicado para laboratórios de alto rendimento e aplicações cinéticas rápidas. Ademais possui imunidade à luz ambiente.

Figura 3.4 - Espectrômetro utilizado para realizar os experimentos de fotoluminescência.



Fonte: Autor (2019).

Relativo aos parâmetros de ensaio, optou-se por realizar uma varredura nos comprimentos de onda de excitação, partindo de 290 nm até os comprimentos de fluorescência de cada amostra. As medições foram realizadas com os compostos no estado sólido (em pó) dispostas entre lâminas transparentes.

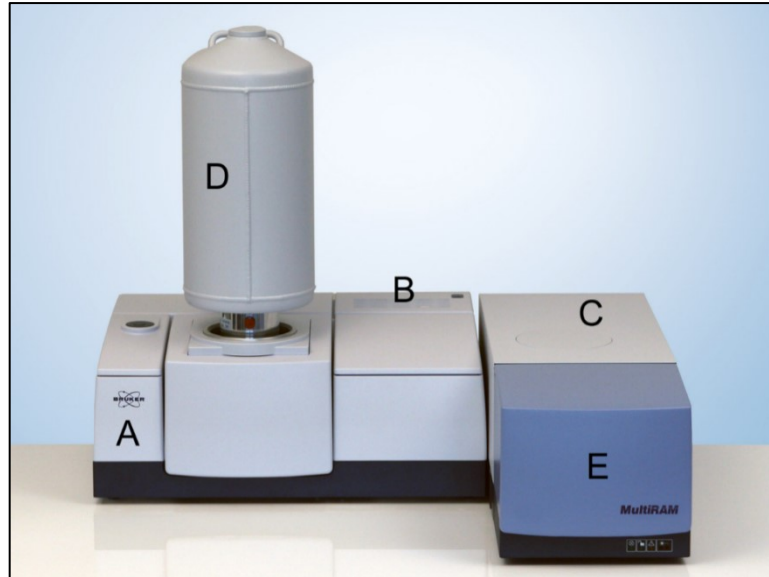
### 3.1.5 Espectroscopia Raman

Os procedimentos experimentais de espectroscopia Raman foram realizados no laboratório de espectroscopia no campus de Bagé da Universidade Federal do Pampa. Foi utilizado o espectrômetro modelo MultiRAM, marca Bruker Optik GmbH. A configuração

deste espectrometro permite detecção de espectros Raman na faixa espectral de 50 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  (deslocamento Stokes). Está equipado com um divisor de feixe e interferômetro sem atrito que fornece alta sensibilidade e estabilidade. O sistema utiliza um laser Nd:YAG com comprimento de onda de excitação de 1064 nm operando em temperatura ambiente. O detector de germânio, por sua vez, é resfriado com nitrogênio líquido e a óptica utilizada no interior do equipamento oferece ultra-baixa detecção de sinal com o mínimo ruído, garantindo excelente sensibilidade.

A Figura 3.5 mostra o equipamento MultiRam, onde são destacados os principais componentes que constituem o aparato.

Figura 3.5 - Espectrômetro Raman, modelo Bruker MultiRam, onde: A – compartimento do detector de Ge resfriado com nitrogênio líquido; B – compartimento dos componentes eletrônicos; C – compartimento óptico; D – reservatório de Nitrogênio líquido, e E – porta amostras.



Fonte: Lunardi (2017).

Uma das importantes vantagens da utilização da espectroscopia Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) está associada à baixa energia de excitação, que diminui a fluorescência da amostra. A utilização de laser com grandes comprimentos (neste caso, 1064 nm) significa que uma baixa energia de excitação é fornecida, de modo que o estado virtual é menor sendo assim menos provável que sobreponha um estado eletrônico superior. Sendo assim, as interferências de fluorescência diminuem significativamente, uma vez que estas podem mascarar os sinais de Raman que são menos intensos (SCHNEIDER, 2012).

As medidas de espectroscopia Raman dos compostos foram efetuadas com as amostras no estado sólido sendo expostas ao laser com potência constante de 50 mW. As leituras compreenderam o intervalo de 200 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 1,5  $\text{cm}^{-1}$ .

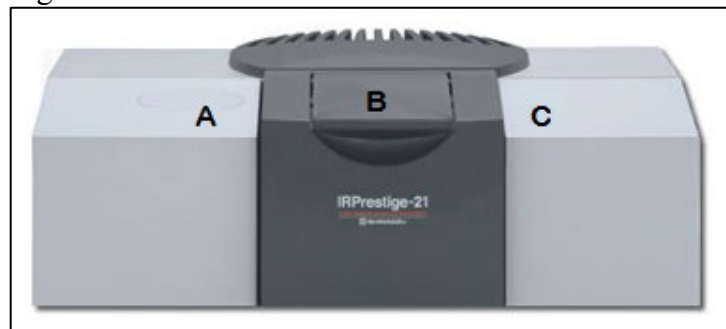
### 3.1.6 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia de infravermelho mede a absorção de radiação infravermelha das ligações químicas num material. A luz infravermelha, ao incidir numa molécula, provoca a excitação dos modos vibracionais. Quando a energia radiante corresponde à diferença entre dois níveis energéticos vibracionais a absorção ocorre.

Assim como na espectroscopia Raman, esta técnica proporciona a caracterização de filmes, pós, soluções, pastas, fibras, gases e superfícies. Os procedimentos para a preparação das amostras para análise de FTIR, geralmente, podem envolver dois métodos, dependendo do tipo de amostra. Se a amostra for um filme ou em forma de gel, não precisa de qualquer preparação, mas se a amostra estiver no estado sólido, em forma de pó, podem ser preparadas pelo método das pastilhas de KBr (brometo de potássio). Procedeu-se a confecção das pastilhas de KBr misturadas a cada amostra no estado sólido, ou seja, em pó. As quantidades utilizadas na mistura foram de 200 mg de KBr para 1% de amostra (2 mg), que foram maceradas manualmente de forma a se obter um composto homogêneo. Por fim, conformou-se as pastilhas em recipiente apropriado submetido à 80 kN durante 10 minutos com o auxílio de uma prensa hidráulica. Importante salientar que o brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais que aparecem na medição correspondem ao analito.

A Figura 3.6 ilustra o equipamento da marca Shimadzu, IRPrestige-21, onde foram obtidos os espectros FTIR. O IRPrestige-21 utiliza uma fonte de luz de alta energia, uma ótica de alta eficiência e um detector de alta sensibilidade. A otimização dos sistemas ótico, eletrônico e de sinal, minimizam o ruído e permitem alcançar uma relação sinal/ruído maior que 40.000:1, garantindo análise de alta sensibilidade.

Figura 3.6 – SHIMADZU IR Prestige-21 FTIR. Onde: A – detector de alta sensibilidade; B – fonte de luz alta energia e C – elementos óticos de taxa de transferência de alta energia.



Fonte: Lunardi (2017).



### 3.2 Procedimentos teóricos

Os cálculos teóricos foram preliminarmente realizados no âmbito da Unipampa. Utilizou-se de um ambiente virtualizado em XenServer com memória RAM alocada de 16 GB e 16 núcleos virtuais Intel® Xeon® CPU E7-4830 2.13GHz, rodando Sistema Operacional Livre Ubuntu *release* 18.04. Sob essa estrutura computacional, procedeu-se a instalação do *Software* Livre *ab initio* Orca (NEESE; WENNMHOHS, 2017) versão 4.1.1, que aplica a teoria do funcional da densidade (DTF) para resolução das equações de Kohn-Sham (como descrito nos itens 2.8 e 2.9) com o qual foi possível a realização de otimizações geométricas das estruturas, cálculos vibracionais e de absorção para efetuar as primeiras comparações entre resultados teóricos e experimentais.

Num segundo momento, os cálculos foram realizados no Laboratório Multiusuário de Química Computacional (LMQC) da Universidade Federal Fluminense (UFF). Com uma abordagem composta usando o pacote ORCA versão 4.2 para cálculos DFT e o novo método *Tight-Binding Quantum Chemical Method* (GFN2-xTB) (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019) com correção da dispersão D4 (CALDEWEYHER *et al.*, 2019). Otimizações de geometria, espectros de infravermelho/Raman e fluorescência foram obtidos por DFT no nível de teoria B3LYP / Def2-TZVP (-f) (BECKE, 1993; WEIGEND; AHLRICH, 2005) e no módulo de dinâmica de estado excitado (DE SOUZA; NEESE; IZSÁK, 2018) definido com critérios de convergência rígidos. As simulações de dinâmica molecular foram realizadas com o pacote ORCA integrado ao GFN2-xTB. A comparação das energias obtidas para a superfície de energia potencial foi amparada com a utilização de *Domain-based Local Pair Natural Orbital Coupled Cluster* (DLPNO-CCSD) / cc-pVTZ (DUNNING, 1989; PAULECHKA; KAZAKOV, 2017). A função de onda e a análise estrutural foram realizadas pelo kit de ferramentas Multiwfn (LU; CHEN, 2012) e representações foram feitas usando Marvin Sketch (CHEMAXON, 2019) para 2D e UCSF Chimera e ChemCraft (ANDRIENKO, 2019; PETTERSEN *et al.*, 2004) para quadros moleculares 3D.

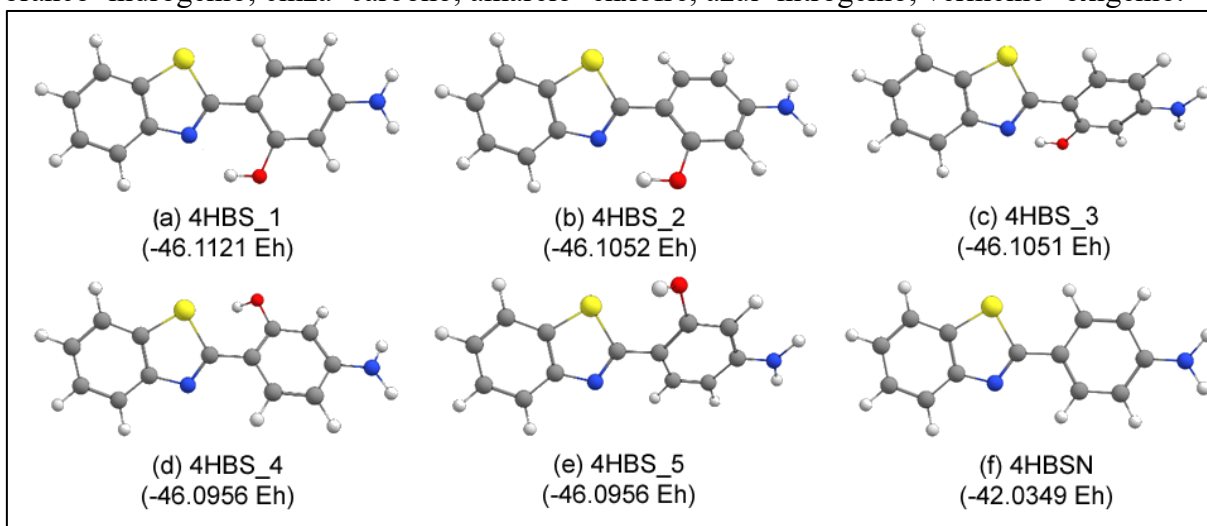
A partir da descrição das rotas de síntese dos materiais analisados, dos equipamentos utilizados nas análises experimentais e os procedimentos teóricos empregados, o capítulo seguinte discute os resultados obtidos, mesclando-se a parte teórica e experimental para melhor entendimento dos fenômenos em estudo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Geometrias moleculares

Para determinar as estruturas moleculares dos compostos em estudo com uma maior precisão, utilizou-se uma análise conformacional usando o fluxograma de várias etapas proposto por Grimme no código CREST/XTB (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019). Após a análise conformacional, descobriu-se que o 4HBS possui cinco confôrmeros distintos (Figura 4.1), sendo a configuração mais estável encontrada no 4HBS\_1. Após sofrer uma otimização subsequente da geometria com o nível de teoria B3LYP/Def2-TZVP (-f), observou-se que 4HBS\_2, 4HBS\_3, 4HBS\_4 e 4HBS\_5 relaxam para assumir a mesma geometria obtida em 4HBSa. Nesse caso, a configuração molecular encontrada em 4HBS\_1 é a única classificada como estado fundamental, enquanto os outros, 4HBS\_2, 3, 4, e 5 são estados de transição convergentes para 4HBS\_1. Ao lado da identificação de cada confôrmero se encontra a energia livre associada, apresentada na unidade atômica Hartree (Eh).

Figura 4.1 - Análise conformacional dos compostos 4HBS e 4HBSN. Cores dos átomos: branco=hidrogênio; cinza=carbono; amarelo=enxofre; azul=nitrogênio; vermelho=oxigênio.

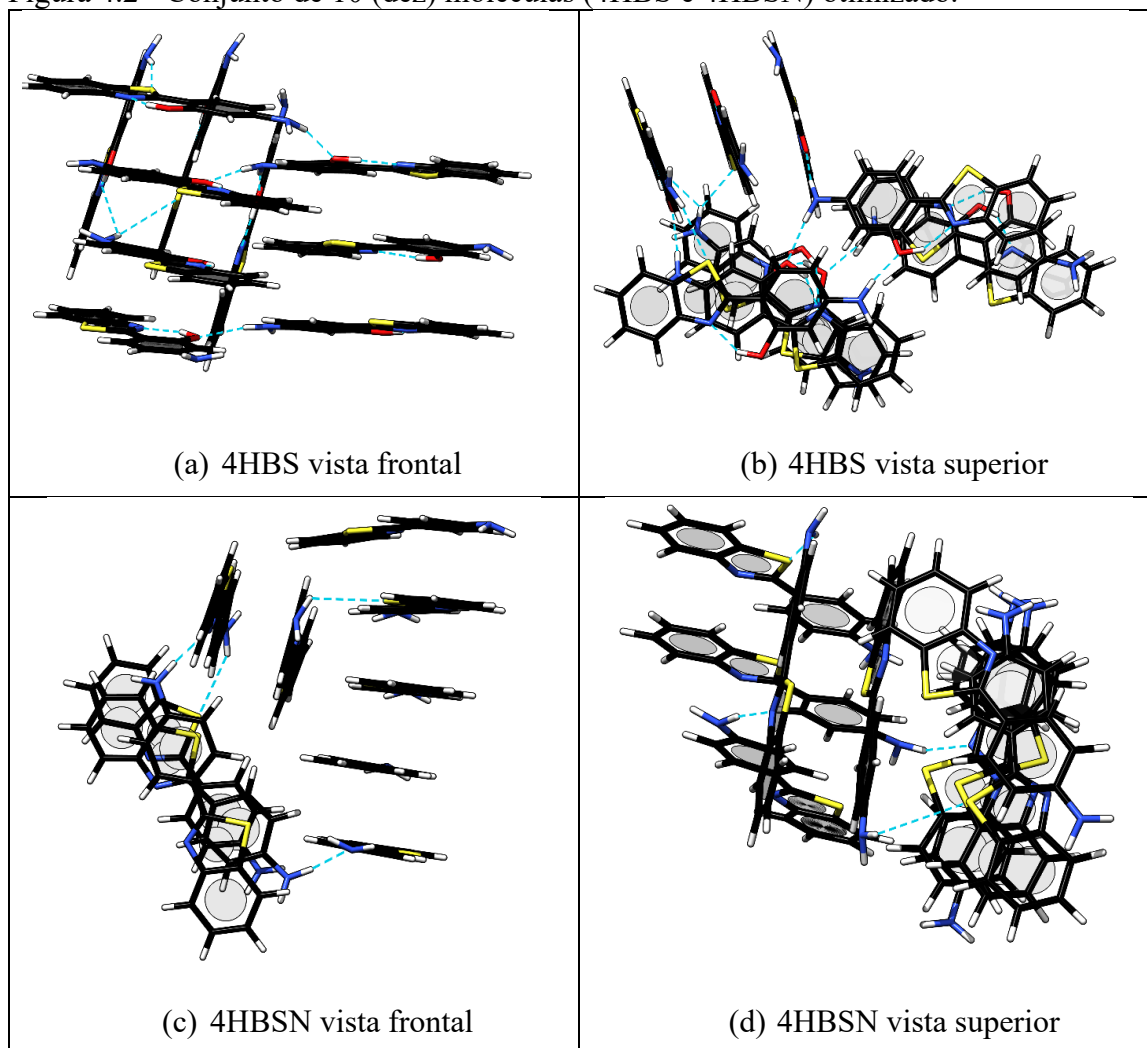


Fonte: Autor (2020).

A análise conformacional para 4HBSN mostrou que um único confôrmero está disponível para a molécula, uma vez que a única rotação possível na estrutura molecular envolve uma rotação simétrica sobre a ligação que liga o grupo benzotiazol ao anel anilina (Figura 4.1f).

Como os cálculos não são baseados em estruturas de difração de raios-X, para entender as interações intermoleculares que acontecem nos sistemas 4HBS e 4HBSN, colocou-se aleatoriamente 10 unidades de cada molécula em uma caixa de  $15 \text{ \AA}^3$  e realizou-se uma otimização geométrica usando o método GFN2-xTB. As duas moléculas mostraram uma tendência de organização que favorece fortemente a formação de interações empilhamento  $\pi$ . A molécula 4HBS (Figura 4.2a,b) também pode formar uma rede de ligações de hidrogênio intermoleculares relativamente curtas e fortes (variando de 2,0 a 2,8  $\text{\AA}$ ) na qual a amina primária presente no anel aminofenólico atua como um doador nas interações N-H - O e N-H - S, e uma série de empilhamentos *slip* (de deslizamento) proporcionam maior estabilidade a agregação molecular.

Figura 4.2 - Conjunto de 10 (dez) moléculas (4HBS e 4HBSN) otimizado.



Fonte: Autor (2020).

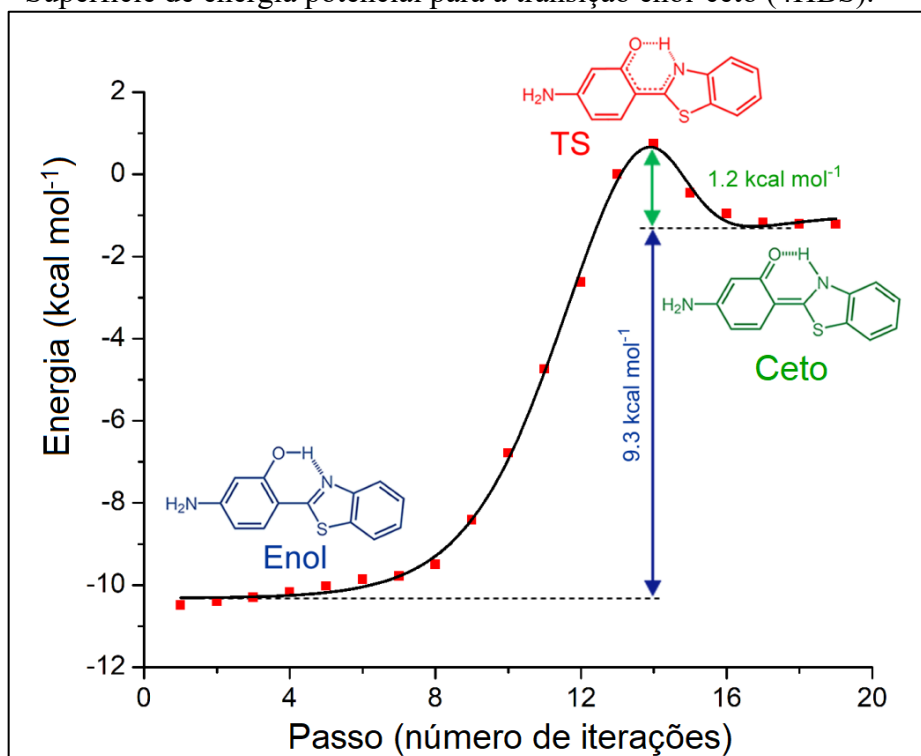
A molécula 4HBSN (Figura 4.2c, d) forma ligações de hidrogênio intermoleculares escassas e longas, principalmente na faixa de 2,8 a 3 Å. O empilhamento de anéis é provavelmente o principal fator de estabilização para a agregação molecular.

## 4.2 Avaliação dos estados ceto, enol e de transição

Como o mecanismo ES IPT que pode estar ocorrendo no 4HBS envolve um equilíbrio de ceto-enol, uma série de técnicas foram empregadas para obter as espécies químicas relevantes envolvidas na reação, a saber: formas de enol, estado de transição e ceto. As primeiras tentativas de descrever a transição entre as formas ceto e enol usando a técnica de Coordenada de Reação Intrínseca (IRC, do inglês *Intrinsic Reaction Coordinate*) mostraram-se infrutíferas porque a diferença de energia entre as formas ceto e enol gera uma superfície de energia potencial (PES) que requer uma escalada muito íngreme para convergência espontânea. Empregou-se, então, a técnica *Cluding-Image Nudged Elastic Band* (CI-NEB) (KOLSBJERG; GROVES; HAMMER, 2016) que permitiu selecionar um reagente (a forma enol) e um produto-alvo (a forma ceto) para obter um caminho de reação. O estado de transição do teste (TS) obtido pelo CI-NEB é geralmente adequado para ser usado como ponto de partida para um IRC subsequente.

Para a molécula 4HBS a abordagem NEB + IRC, o caminho completo da reação do ceto-enol pode ser descrito satisfatoriamente, chegando no estado fundamental (GS, do inglês *ground state*) para 4HBS (enol), 4HBS (ceto) e um ponto de sela de primeira ordem claro e bem distinto, contendo um único modo imaginário (em  $-965\text{ cm}^{-1}$ ) cuja vibração mostra uma transferência protônica entre as formas ceto e enólica. As formas enol e ceto são separadas por uma barreira de ativação de aproximadamente  $10,5\text{ kcal/mol}$  ( $3672\text{ cm}^{-1}$ ). Como a barreira de energia que separa 4HBS (ceto) e 4HBS (TS) é pequena, após uma otimização geométrica, a forma ceto relaxa espontaneamente de volta à forma enol (Figura 4.3).

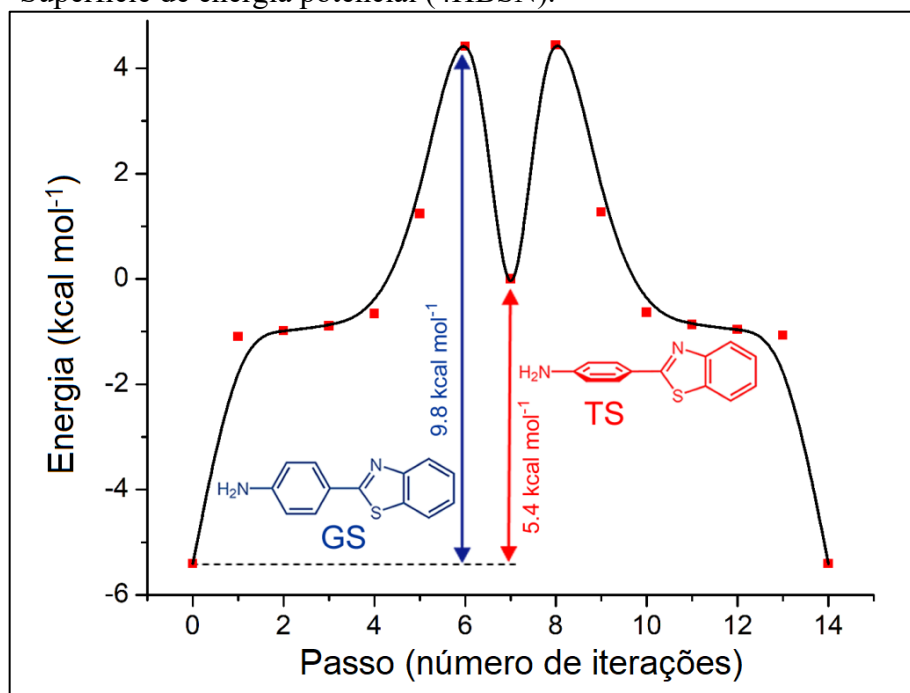
Figura 4.3 - Superfície de energia potencial para a transição enol-ceto (4HBS).



Fonte: Autor (2020).

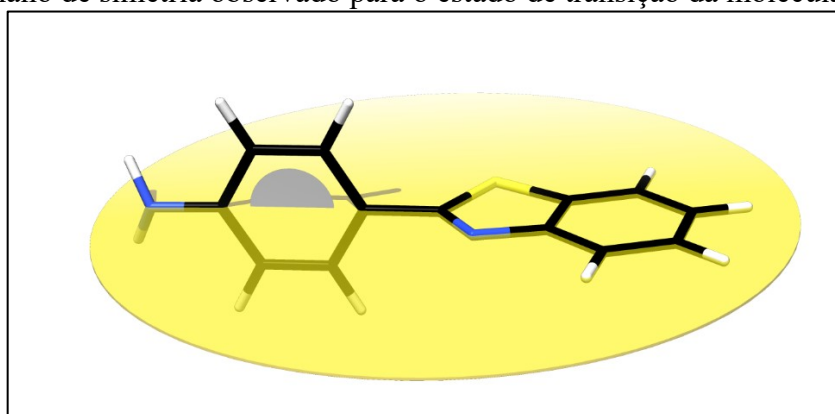
Devido à estrutura molecular mais simples, o composto 4HBSN tem apenas uma configuração de estado fundamental com simetria C1, conforme ilustrado na Figura 4.4. Uma vez que a única ligação rotativa é entre o benzotiazol e o anel aminofenil, um estado de transição para esta molécula pode ser facilmente encontrado como uma rotação de 90° entre as duas seções moleculares. Um modo imaginário único foi encontrado em  $-56,16 \text{ cm}^{-1}$ , confirmando um ponto de transição de primeira ordem. Além disso, a superfície de energia potencial plotada para 4HBSN mostra o estado de transição com uma diminuição distinta e acentuada na energia no passo 7 (sete).

Figura 4.4 - Superfície de energia potencial (4HBSN).



Esse comportamento, conforme relatado na literatura (FUENO, 1999), é característico de estados de transição que assumem simetrias mais altas e, de fato, 4HBSN passa de 4HBSN (GS) com simetria  $C_1$  para 4HBSN (TS) com simetria  $C_s$  como visto na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Plano de simetria observado para o estado de transição da molécula 4HBSN.

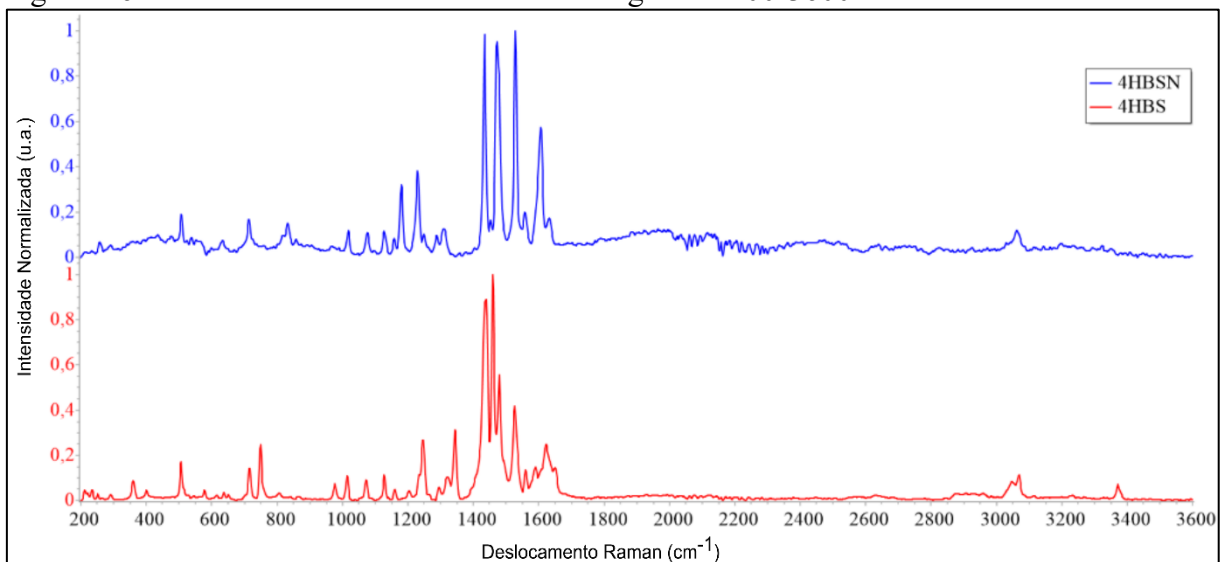


### 4.3 Espectroscopia vibracional

As frequências vibracionais teóricas foram obtidas a partir de estruturas otimizadas em seu estado fundamental e particularmente para o 4HBS em sua forma enólica, pois experimentalmente as amostras não sofrem excitação quando submetidas aos espectrômetros

Raman e FTIR. A ausência de números de onda imaginários no espectro vibracional calculado confirma que a estrutura deduzida corresponde à energia mínima (BHAGYASREE *et al.*, 2013). As frequências harmônicas calculadas foram escalonadas para melhorar a concordância com os resultados experimentais (KARABACAK *et al.*, 2014). Assim, utilizou-se o fator de escala de 0,965 (NIST, 2019) para todo o espectro. Apesar desse ajuste, há de se considerar que o cálculo teórico foi realizado com as moléculas na fase gasosa e no vácuo, enquanto os experimentos foram realizados com as amostras na forma sólida e condições normais de pressão.

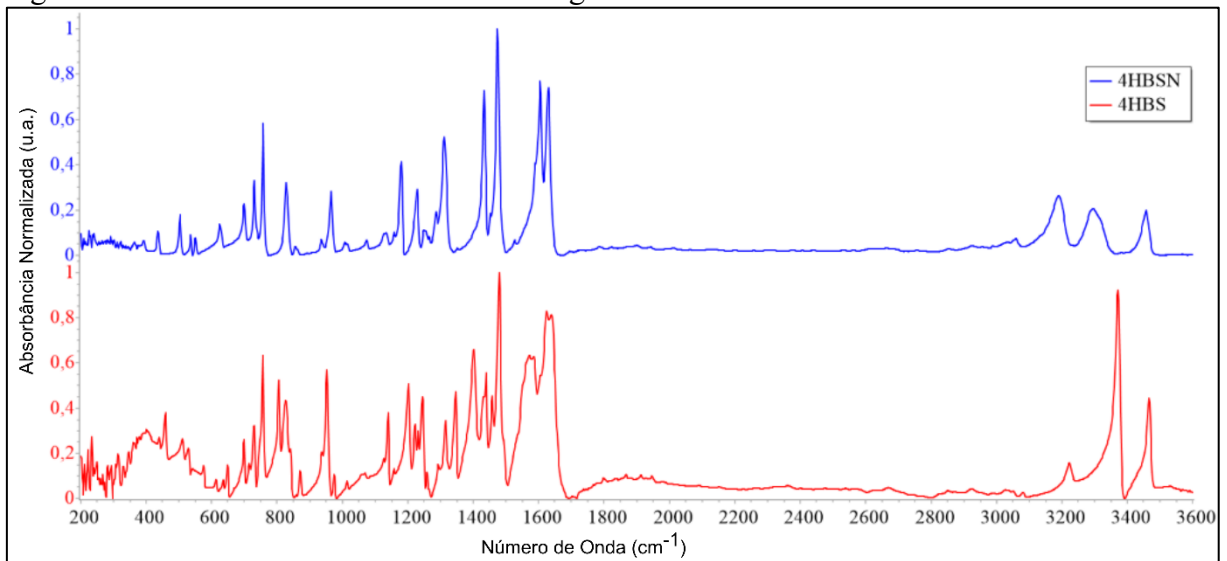
Figura 4.6 - FT-Raman de 4HBSN e 4HBS na região de 200-3600  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Autor (2020).

Observando-se os resultados da espectroscopia Raman e FT-IR, respectivamente Figuras 4.6 e 4.7, evidencia-se a complementariedade entre essas técnicas, pois apesar de seus sinais traduzirem os modos vibracionais das mesmas amostras (4HBSN e 4HBS), os espectros não são coincidentes. Essas diferenças, devem-se principalmente as condições de simetria das vibrações dos átomos constituintes dos materiais. Como a intensidade da radiação espalhada depende da configuração geométrica de espalhamento, alguns modos vibracionais, inacessíveis por espectroscopia Raman, podem ser por espectroscopia de infravermelho. Em contrapartida, a sobreposição de picos nos espectros de infravermelho referentes a modos vibracionais com frequências muito próximas, pode ser separada nos espectros Raman com a modificação da geometria de espalhamento (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

Figura 4.7 - FT-IR de 4HBSN e 4HBS na região de 200-3600  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Autor (2020).

Apesar da molécula 4HBSN diferenciar-se pela ausência da hidroxila em relação à 4HBS, ambas apresentam os espectros FT-Raman e FTIR notadamente diferentes.

Também se observa que em ambas as moléculas estudadas os picos mais intensos situam-se na região entre 1400 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , os quais correspondem simultaneamente a assinatura de mais de um grupo funcional para determinada energia. Para a técnica de deslocamento Raman essa alta intensidade verificada pode ser associada numa relação diretamente proporcional ao maior número de espécies espalhadoras presentes (HAO; YANG, 2018).

A molécula 4HBSN consiste de 26 átomos e possui 72 modos vibracionais normais teóricos. Já a moléculas 4HBS consiste em 27 átomos resultando em 75 modos vibracionais normais teóricos. Os picos mais destacados obtidos no cálculo teórico foram comparados aos resultados experimentais, observando-se as intensidades de sinal e a região espectral em que se apresentam.

Observou-se que o cálculo teórico fornece modos vibracionais idênticos tanto para Raman quanto para FTIR, porém com intensidades distintas entre os métodos. Assim, optou-se por construir uma tabela comparativa aos dados experimentais de forma separada, considerando a independência e complementariedade das técnicas.

A Tabela 1, apresenta os modos vibracionais teórico (com e sem fator de escala) e experimental associados à respectiva assinatura.



Tabela 1 - Modos vibracionais experimentais e teóricos. Abreviações:  $\nu$ -alongamento simétrico;  $\nu$ -alongamento assimétrico;  $\rho$  - balanço;  $\delta$  - tesoura;  $\gamma$  - abano;  $\tau$ -torção.  $\nu$ IR – FTIR. Intensidades: vs-muito forte; s-forte; m-médio; w-fraco. Ph - anel benzênico; PhO - anel anílico (4HBSN) ou anel aminofenólico (4HBS).

(continua)

<b>4HBSN</b>			
Experimental	Teórico		Modo Vibracional
$\Delta$ Raman	Escalado	Calculado	
-	3522	3650	$\nu$ a(NH <sub>2</sub> )
-	3430	3554	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
3062 w	3078	3192	$\nu$ a(CH)Ph
1606 s	1594	1650	$\delta$ (CH)PhO, $\delta$ (NH <sub>2</sub> )
1529 vs	1499	1557	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1473 vs	1474	1525	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1434 vs	1417	1465	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1310 w	1289	1338	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1230 m	1205	1249	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1180 m	1166	1204	$\delta$ (CH)PhO
1127 w	1108	1146	$\delta$ (CH)Ph
1076 w	1052	1089	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO, $\rho$ (NH <sub>2</sub> )
Experimental	Teórico		Modo Vibracional
$\nu$ IR	Escalado	Calculado	
3457 w	3522	3650	$\nu$ a(NH <sub>2</sub> )
3295 w	3430	3554	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
3190 w	3058	3171	$\nu$ a(CH)Ph
1605 s	1604	1665	$\delta$ (CH)PhO, $\delta$ (NH <sub>2</sub> )
1474 s	1472	1525	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1433 s	1418	1469	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1311 m	1267	1313	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1180 m	1163	1205	$\delta$ (CH)PhO
965 w	940	974	$\delta$ (C-N-C)
824 w	816	847	$\rho$ (CH)PhO
757 m	720	743	$\gamma$ (CH)Ph
503 w	528	542	$\gamma$ (NH <sub>2</sub> )
<b>4HBS</b>			
Experimental	Teórico		Modo Vibracional
$\Delta$ Raman	Escalado	Calculado	
-	3544	3672	$\nu$ a(NH <sub>2</sub> )
3371 w	3446	3571	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )

Tabela 1 - Modos vibracionais experimentais e teóricos. Abreviações:  $\nu$ -alongamento simétrico;  $\nu$ -estiramento assimétrico;  $\rho$  - balanço;  $\delta$  - tesoura;  $\gamma$  - abano;  $\tau$ -torção.  $\nu$ IR – FTIR. Intensidades: vs-muito forte; s-forte; m-médio; w-fraco. Ph - anel benzênico; PhO - anel anílico (4HBSN) ou anel aminofenólico (4HBS).

(conclusão)			
3070 w	3085	3199	$\nu$ a(CH)Ph
3047 w	2951	3058	$\nu$ (OH)
1623 m	1629	1688	$\delta$ (CH)PhO, $\delta$ (NH <sub>2</sub> ), $\rho$ (OH)
1479 m	1517	1575	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO, $\delta$ (NH <sub>2</sub> ), $\rho$ (OH)
1459 s	1450	1504	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO, $\rho$ (NH <sub>2</sub> ), $\rho$ (OH)
1438 s	1413	1480	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO, $\rho$ (NH <sub>2</sub> ), $\rho$ (OH)
1345 m	1329	1377	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1246 m	1233	1277	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1127 w	1112	1152	$\delta$ (CH)Ph
1072 w	1054	1092	$\delta$ (CH)Ph, $\delta$ (CH)PhO, $\rho$ (NH <sub>2</sub> )

Experimental	Teórico		Modo Vibracional
$\nu$ IR	Escalado	Calculado	
-	3544	3672	$\nu$ a(NH <sub>2</sub> )
3465 m	3446	3571	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
3369 s	3079	3190	$\nu$ a(CH)Ph
3224 w	2951	3058	$\nu$ (OH)
1638 s	1629	1668	$\delta$ (CH)PhO, $\delta$ (NH <sub>2</sub> ), $\rho$ (OH)
1573 m	1576	1631	$\rho$ (CH)PhO, $\rho$ (NH <sub>2</sub> ), $\rho$ (OH)
1478 s	1474	1531	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO, $\rho$ (NH <sub>2</sub> )
1401 m	1413	1480	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO, $\rho$ (NH <sub>2</sub> ), $\rho$ (OH)
1346 m	1318	1356	$\delta$ (CH)Ph
1201 m	1233	1277	$\rho$ (CH)Ph, $\rho$ (CH)PhO
1140 m	1132	1173	$\delta$ (CH)Ph, $\delta$ (CH)PhO, $\rho$ (NH <sub>2</sub> )
457 m	452	468	$\gamma$ (CH)PhO, $\gamma$ (NH <sub>2</sub> )

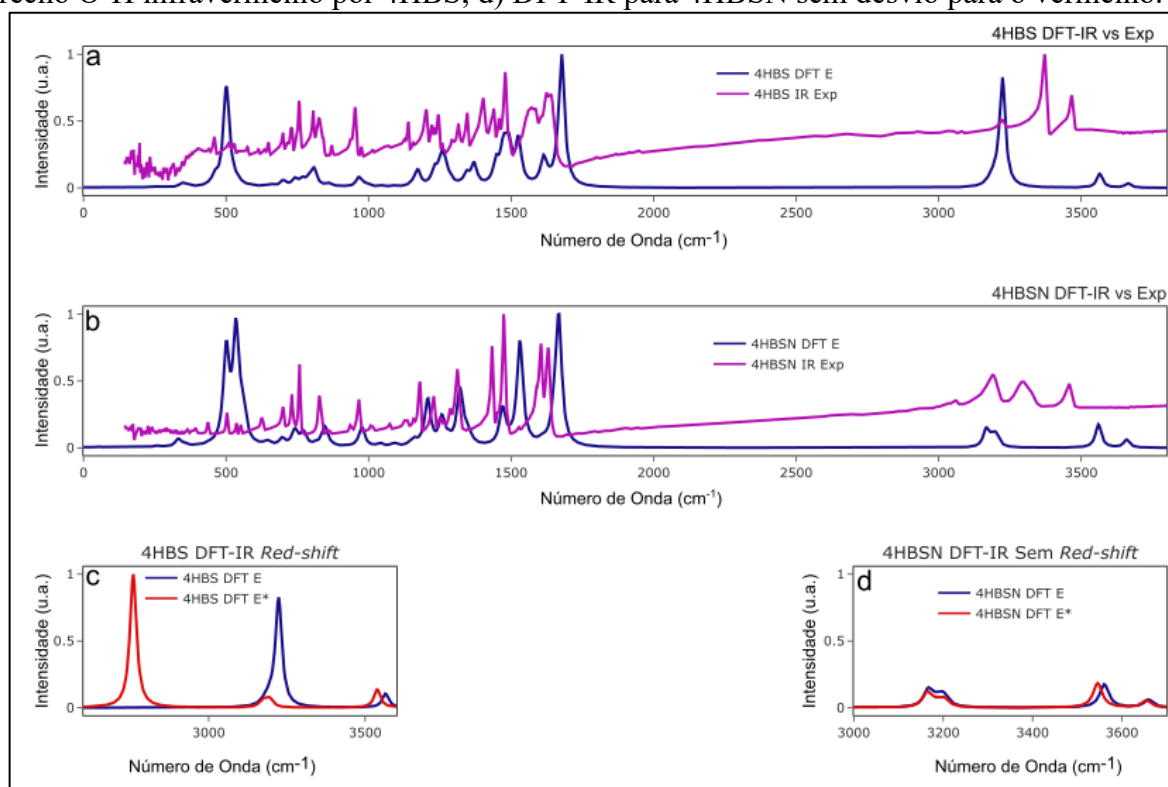
Fonte: Autor (2020).

Analisando a Tabela 1, observa-se que a molécula 4HBS apresentou vibrações de balanço (*rocking*) associadas à hidroxila e outros grupos moleculares nos números de onda: 1438, 1459, 1479 e 1623  $\text{cm}^{-1}$  (FT-Raman) e 1401, 1573 e 1638  $\text{cm}^{-1}$  (FT-IR). Como contribuição única do grupo OH, pode-se associar à ocorrência em 3047  $\text{cm}^{-1}$  (FT-Raman) (HAO; YANG, 2018) e 3224  $\text{cm}^{-1}$  (FT-IR).

A análise teórica da espectroscopia vibracional (DFT-IR/DFT-Raman) é uma metodologia bem estabelecida para avaliar a viabilidade do ESIPT, investigando alterações na

força das ligações intramoleculares de hidrogênio (LI *et al.*, 2017). Os espectros calculados estão em concordância com os experimentais (Figura 4.8a, b), mostrando apenas os desvios esperados que são característicos da Teoria Funcional da Densidade (RAMALINGAM *et al.*, 2011). Assim, verifica-se que o modo vibracional O-H de 4HBS na forma enólica do estado fundamental (E) ocorre em  $3224\text{ cm}^{-1}$  e que este mesmo modo aparece fortemente desviado para  $2759\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 465\text{ cm}^{-1}$ ) em 4HBS forma enólica do estado excitado (E\*) (Figura 4.8c), indicando um grande aumento da força da ligação de hidrogênio O-H...N, o que facilita o fenômeno ESIPT. Ou seja, no estado excitado a hidroxila necessita de menos energia para ser desprotonada pelo nitrogênio. O 4HBSN, por outro lado, devido à ausência de qualquer ligação intramolecular de hidrogênio possível, não apresenta nenhum desvio para o vermelho (*red-shift*) comparando os estados fundamental e de excitação (Figura 4.8d).

Figura 4.8 - Espectros de infravermelho e Raman para 4HBS e 4HBSN. Azul = DFT no estado fundamental, vermelho = DFT no estado excitado, roxo = experimental. a) 4HBS DFT-IR vs FTIR; b) 4HBSN DFT-IR vs FTIR; c) Distinto desvio o vermelho observado na vibração do trecho O-H infravermelho por 4HBS; d) DFT-IR para 4HBSN sem desvio para o vermelho.



Fonte: Autor (2020).

Com base na metodologia proposta por Emamian *et al.* (2019) foi possível usar a *Quantum Theory for Atoms in Molecules* (QTAIM) (BADER; NGUYEN-DANG, 1981) para medir com precisão a energia da ligação de hidrogênio presente nos estados fundamental e

excitado de 4HBS. No trabalho de Emamian, a energia da ligação de hidrogênio não carregada pode ser expressa como:

$$BE \approx -223,08 \times \delta (\text{rBCP}) + 0,7423,$$

onde  $\delta (\text{rBCP})$  é a densidade eletrônica total no ponto crítico (CP) da ligação de hidrogênio desejada.

Aplicando a equação anterior, e conforme resumido na Tabela 2, apesar do estado excitado da forma Enol ( $E^*$ ) da molécula 4HBS ter uma ligação de hidrogênio que é apenas aproximadamente 5% menor que o estado fundamental (E), isso realmente leva a um aumento de cerca de 24% na força, o que aumenta muito a chance de ESIPT na molécula.

Tabela 2 - Dados obtidos pelo QTAIM para a ligação de hidrogênio no 4HBS.

	<b>Ligação H (Å)</b>	<b><math>\delta(\text{rBCP})</math></b>	<b>BE kcal/mol</b>
4HBS <sub>(E)</sub>	1.73786	0.04858	-10.094
4HBS <sub>(E*)</sub>	1.64988	0.05965	-12.565

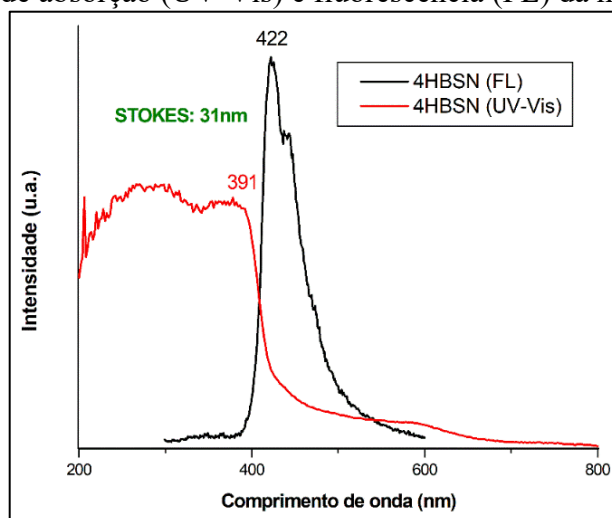
Fonte: Autor (2020).

#### 4.4 Deslocamento Stokes

Como parte da investigação fotofísica dos dois compostos em estudo visando melhor compreensão do mecanismo ESIPT, foram obtidos os seus espectros experimentais de absorção (UV-Vis) e fotoluminescência (PL). Para ambas espécies a absorção máxima ocorreu na região do ultravioleta, 391 nm (4HBSN) e 390 nm (4HBS). Enquanto a emissão ocorreu na região visível, sendo em 422 nm (4HBSN) e 482 nm (4HBS), correspondendo as cores violeta e azul, respectivamente.

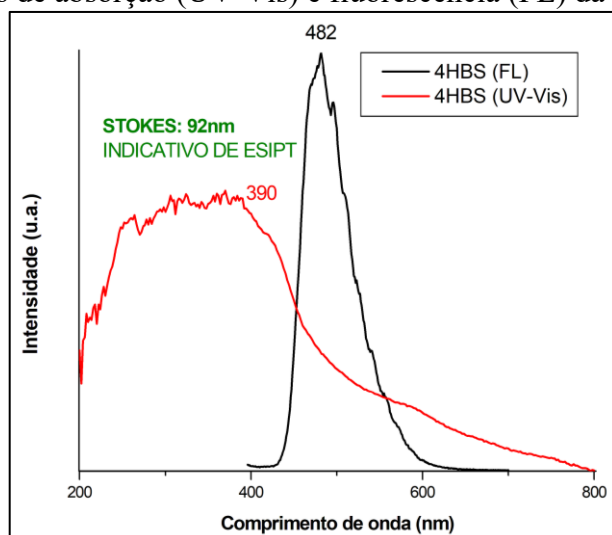
Os deslocamentos Stokes (diferença entre o máximo de absorção e o máximo de emissão) foram de 31 (4HBSN) e 92nm (4HBS). Abaixo (Figura 4.9 e Figura 4.10) são apresentados os espectros experimentais de absorção e fluorescência.

Figura 4.9 - Espectros de absorção (UV-Vis) e fluorescência (FL) da molécula 4HBSN.



Fonte: Autor (2020).

Figura 4.10 - Espectros de absorção (UV-Vis) e fluorescência (FL) da molécula 4HBS.



Fonte: Autor (2020).

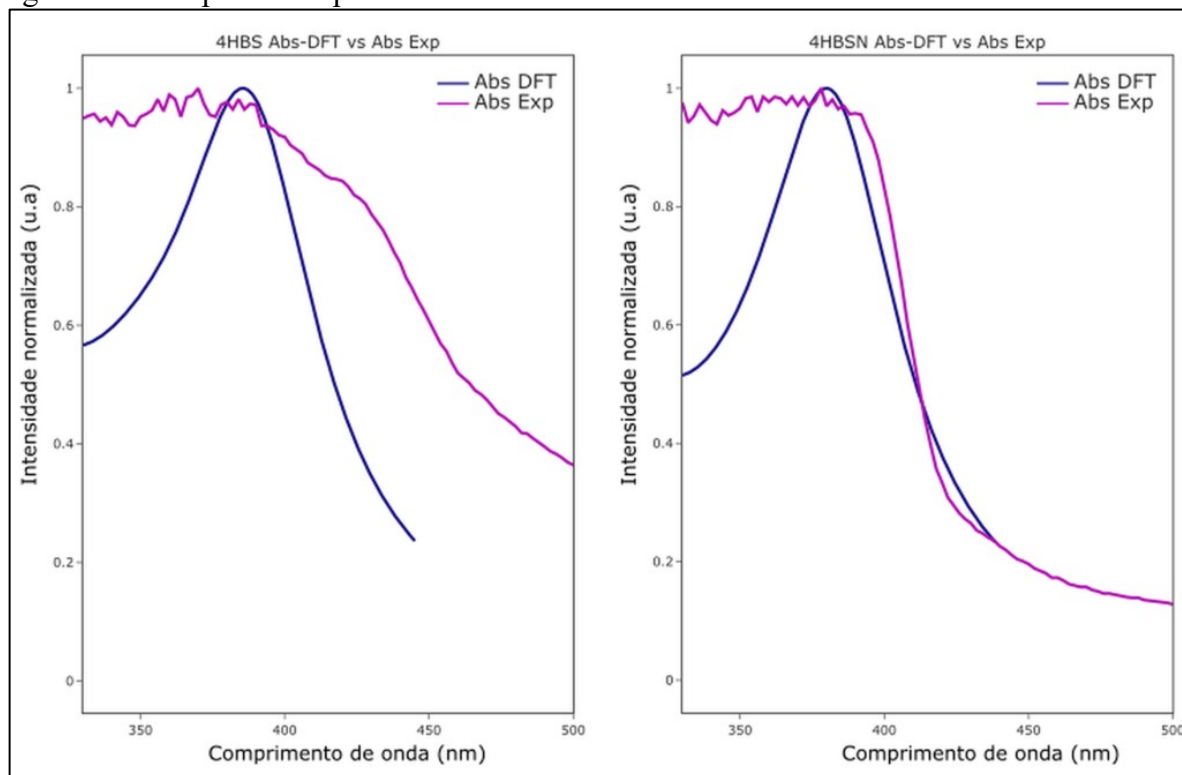
Dessa forma, os resultados experimentais de ambas as amostras apresentaram concordância com a literatura, pois a espécie 4HBS apresentou grande deslocamento Stokes, o que sugere a presença do mecanismo ESIPT, enquanto 4HBSN exibiu um deslocamento compatível ao de fluoróforos tradicionais.

#### 4.5 Configuração e transição eletrônica

Para estudar a distribuição de carga no estado excitado ( $S_1$ ), simulou-se um espectro de absorção (UV-vis) para ambas as moléculas usando a teoria funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT). Como o espectro de absorção experimental (Abs Exp) das moléculas foi

obtido no estado sólido, aplicou-se um fator de correção à absorção teórica (Abs DFT) de 1,21 para 4HBS e 1,20 para 4HBSN. Os respectivos espectros teóricos corrigidos são apresentados na Figura 4.11 junto ao espectro experimental associado.

Figura 4.11 - Espectros experimentais e teóricos de 4HBS e 4HBSN.



Fonte: Autor (2020).

Para obter uma descrição direta dos estados relevantes da transição eletrônica, foi aplicado o conceito de Orbitais de Transição Natural (NTOs, do inglês *Natural Transition Orbitals*) (MARTIN, 2003). A banda de absorção mais proeminente obtida para 4HBS aparece imediatamente como o primeiro estado de transição a 323 nm com uma força do oscilador ( $f$ ) de 0,896. Este estado de transição é composto principalmente por uma transição dominante do HOMO à LUMO, correspondendo a 95% da identidade de transição e uma parte menos relevante de 2% do HOMO-1<sup>3</sup> à LUMO+1<sup>4</sup>. Na molécula 4HBSN, a transição eletrônica mais proeminente também é o primeiro estado de transição calculado que aparece a 326 nm com força do oscilador ( $f$ ) de 1,22 (ligeiramente deslocada para vermelho quando comparado à molécula 4HBS). Esse estado é composto principalmente de uma transição de 95% HOMO à

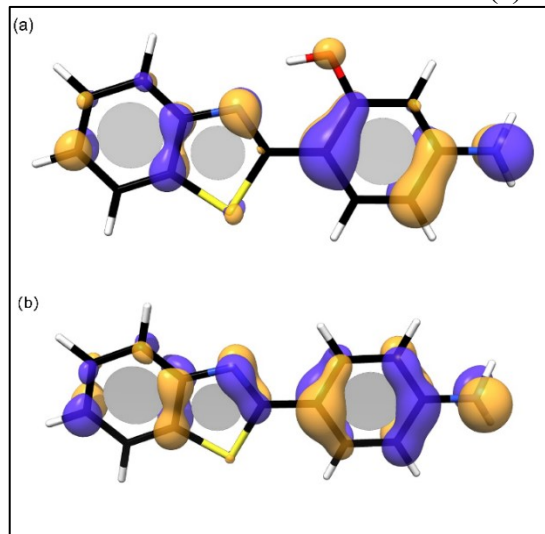
<sup>3</sup> Primeiro orbital abaixo do HOMO em energia.

<sup>4</sup> Primeiro orbital acima do LUMO em energia.

LUMO e de 1,7% HOMO-1 à LUMO+1. Ressalte-se que a força do oscilador está diretamente relacionada com a intensidade de absorção (FACHINI, 2017).

Como o ângulo diédrico entre o benzotiazol e as seções aminofenólicas na molécula 4HBS é muito pequeno (apenas  $0,101^\circ$ ), espera-se que este sistema apresente grande conjugação eletrônica. Essa planaridade é mantida mesmo quando o sistema é otimizado em um conjunto de molécula (Figuras 4.2a e 4.2b) devido ao efeito estabilizador do empilhamento  $\pi$  e porque a forte ligação intramolecular de hidrogênio impede a ligação rotativa entre as seções benzotiazólica e a aminofenólica. A molécula 4HBSN, por outro lado, não tendo nenhuma ligação intramolecular de hidrogênio, mostra pequenos desvios da planaridade quando otimizado como um conjunto (Figuras 4.2c e 4.2d), mas como uma única molécula, no nível DFT relaxa para uma configuração quase-plana, semelhante à 4HBS. Tendo-se uma boa concordância entre 4HBSN DFT-IR e FTIR experimental é possível mostrar que o estudo monomolecular realizado com DFT ainda é uma aproximação confiável, mesmo com pequenas distorções no ângulo diédrico.

Figura 4.12 - Orbital HOMO de Kohn-Sham - molécula 4HBS (a) e 4HBSN (b).

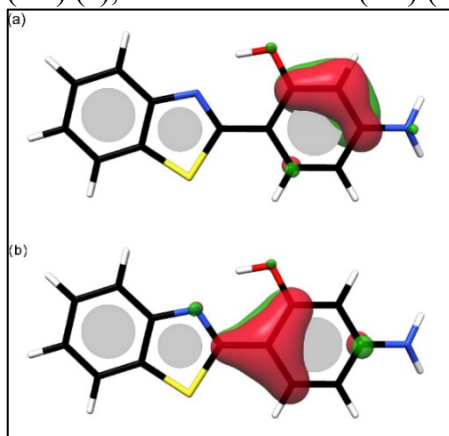


Fonte: Autor (2020).

As Figuras 4.12a e 4.12b evidenciam, em ambas as espécies, o espalhamento do orbital HOMO por toda a molécula, confirmando a elevada conjugação eletrônica esperada. Observe-se que as duas moléculas apresentam o orbital HOMO com grande delocalização no anel aminofenólico.

Como a análise visual dos orbitais Kohn-Sham HOMO é desafiadora devido à sua delocalização, empregou-se o Método de Localização Foster-Boys (FB) (FOSTER; BOYS, 1960) para esclarecer o caráter dos orbitais.

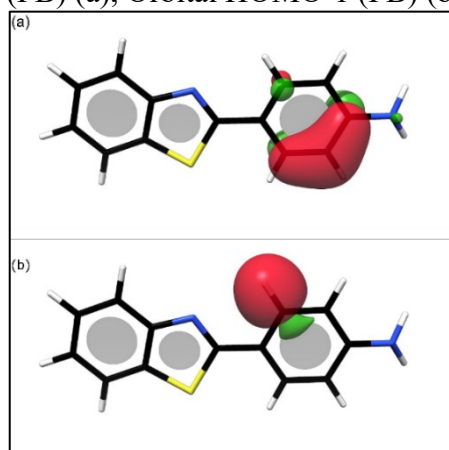
Figura 4.13 - Orbital HOMO (FB) (a), Orbital HOMO-1 (FB) (b) - molécula 4HBS.



Fonte: Autor (2020).

Observa-se a partir das Figuras 4.13a e 4.13b, que os orbitais moleculares HOMO e HOMO-1 da espécie 4HBS, apresentam-se sobrepostos paralelamente, situação característica de orbitais ligantes do tipo  $\pi$ .

Figura 4.14 - Orbital HOMO (FB) (a), Orbital HOMO-1 (FB) (b) – molécula 4HBSN.



Fonte: Autor (2020).

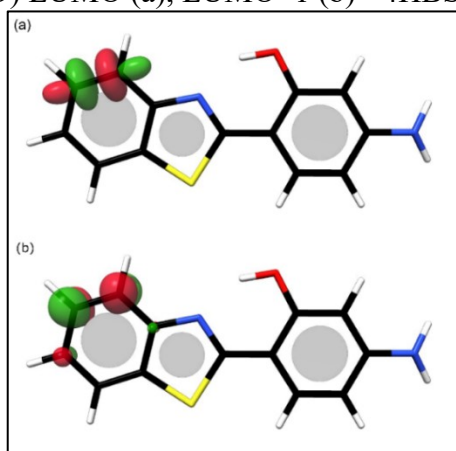
Analisando a Figura 4.14a, observa-se que orbital HOMO da espécie 4HBSN apresentou uma situação semelhante à molécula 4HBS, ou seja, verifica-se a presença de orbital ligante do tipo  $\pi$ . No entanto, HOMO-1 (Figura 4.14b) de 4HBSN demonstra configuração



diversa, com os orbitais sobrepostos frontalmente em uma das ligações C-H do anel aminofenólico, o que é característico de um orbital ligante do tipo  $\sigma$ .

Embora o conceito de orbitais localizados FB seja significativo para identificar orbitais ocupados, a identificação de orbitais desocupados (virtuais) por esse método pode levar a uma representação complicada (STEWART, 2019). Portanto, para esclarecer o caráter dos orbitais virtuais LUMO e LUMO+1, converteu-se os orbitais de Kohn-Sham em orbitais moleculares localizados naturais (NLMO).

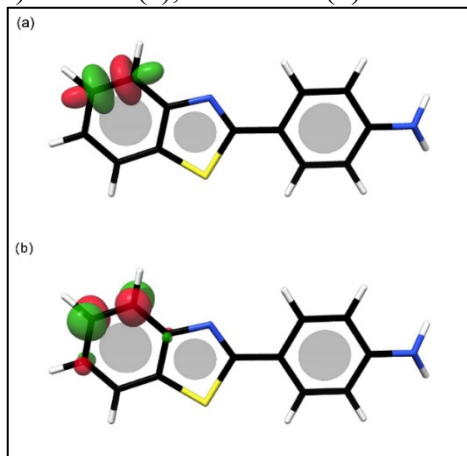
Figura 4.15 - Orbital (NLMO) LUMO (a), LUMO+1 (b) - 4HBS.



Fonte: Autor (2020).

Observando as Figuras 4.15a e 4.15b, verifica-se que os orbitais moleculares são paralelos e apresentam um plano nodal e são característicos de orbitais anti-ligantes  $\pi^*$ . Dessa forma, o primeiro estado de transição ( $S_1$ ) na molécula 4HBS é, efetivamente, uma transição  $\pi$  à  $\pi^*$ .

Figura 4.16 - Orbital (NLMO) LUMO (a), LUMO+1 (b) - 4HBSN.

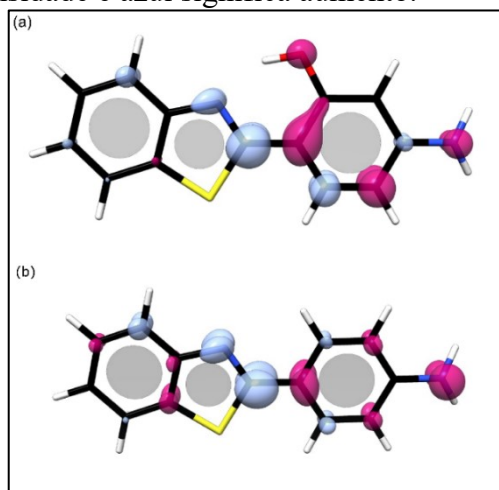


Fonte: Autor (2020).

Ao verificar as representações em orbitais localizados do LUMO e LUMO+1 (Figuras 4.16a 4.16b) para a molécula 4HBSN, denota-se o indicativo de orbitais  $\pi^*$ . Como a contribuição do orbital ligante  $\sigma$  em HOMO-1 à LUMO+1 para o estado de transição é tão pequena (apenas 1,7%), os elétrons envolvidos na transição têm caráter  $\pi$  dominante. Isso significa que o primeiro estado de transição é, de fato, uma transição  $\pi$  à  $\pi^*$ .

Para complementar os estudos de distribuição de carga de ambas as moléculas foram obtidos os mapas de diferença de densidade eletrônica TD-DFT do estado fundamental ( $S_0$ ) ao primeiro estado excitado ( $S_1$ ).

Figura 4.17 - Diferença de densidade eletrônica - 4HBS (a) e 4HBSN (b). Orbital de cor roxa significa diminuição de densidade e azul significa aumento.



Fonte: Autor (2020).

Ao analisar a Figura 4.17a, permite-se verificar que a distribuição de carga em 4HBS está basicamente reduzindo na seção aminofenólica e aumentando na parte benzotiazólica. Também, nota-se uma redução específica de densidade eletrônica na hidroxila do anel fenólico confrontada a um aumento no anel azólico, situação que pode ser considerada como mais um indicativo da existência do fenômeno ESIPT à essa espécie.

Referente à 4HBSN (Figura 4.17.b) o mapa de distribuição de carga se apresenta com caráter um pouco difuso, com os três anéis (benzênico, azólico e aminofenólico) perdendo e ganhando carga. No entanto, é possível afirmar que há uma maior perda de carga eletrônica na seção aminofenólica e um aumento na benzotiazólica.

Uma inspeção dos orbitais HOMO-LUMO de ambas as estruturas mostrou que a molécula 4HBS é um pouco mais reativa, apresentando um *gap* de 4,00 eV em comparação com 4,12 eV em 4HBSN.

#### 4.6 Mecanismo ESIPT

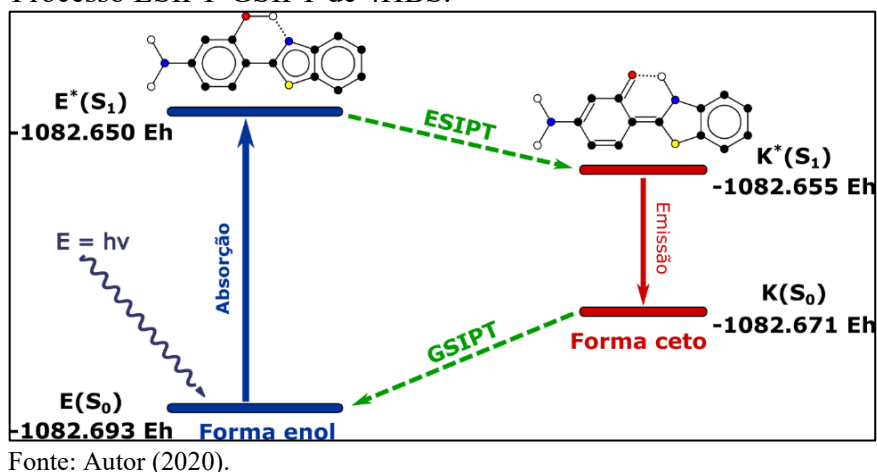
A busca por um mecanismo ESIPT detalhado começa com a suposição de que a espécie 4HBS obedece a um mecanismo ESIPT clássico de quatro etapas (YUAN; GUO; ZHANG, 2019). A transferência intramolecular de prótons na molécula foi observada durante a busca pelo estado de transição (TS) do equilíbrio tautomérico. Conforme declarado no estudo da Coordenada de reação intrínseca (IRC) deste trabalho, foi encontrado um ponto de sela de primeira ordem para o 4HBS, contendo um único modo vibratório imaginário em  $-965\text{ cm}^{-1}$  que já mostra a transferência intramolecular cíclica de prótons entre as formas enólica e ceto. A investigação do mecanismo ESIPT no 4HBS foi baseada em uma comparação de medidas experimentais e cálculos teóricos usando o módulo de Dinâmica do estado excitado (ESD) presente no *software* ORCA.

Uma vez que o sistema 4HBS é estudado como um processo ESIPT em quatro etapas, otimizou-se a geometria de todas as espécies moleculares envolvidas, a saber: 4HBS na forma enólica nos estados fundamental (E) e excitado (E\*) e 4HBS na forma ceto nos estados fundamental (K) e excitado (K\*). Após a otimização, as diferenças geométricas entre 4HBS E e E\* mostraram um RMSD<sup>5</sup> de 0,049 Å e um encurtamento da ligação hidrogênio O-H - N de 1,74 para 1,65 Å. Como afirmado anteriormente neste trabalho, o encurtamento da ligação de hidrogênio leva a uma interação N - H mais forte que favorece a ocorrência de ESIPT. As diferenças geométricas entre as formas ceto K e K\* mostraram um RMSD de 0,088 Å. Cada espécie molecular teve sua energia calculada com precisão usando o DLPNO-CCSD (T) (Figura 4.18) confirmando que a maior diferença energética ocorre entre E e E\*.

---

<sup>5</sup> RMSD, do inglês “Root Mean Square Deviation”, é o valor médio para o desvio médio dos átomos de uma estrutura X, relativamente a uma segunda estrutura Y. Quanto maior este valor, maior é a diferença estrutural entre estruturas que estão a ser alvo de comparação.

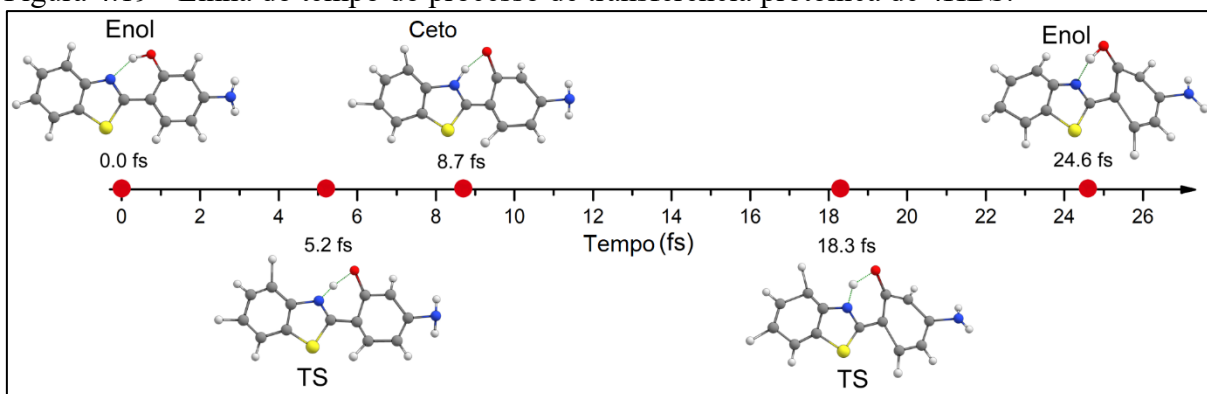
Figura 4.18 - Processo ESIPT-GSIPT de 4HBS.



Como a forma E é mais estável (23,85 kcal/mol em relação à K\* e 13,80 kcal/mol à K), espera-se que ocorra uma transferência intramolecular de prótons no estado fundamental (GSIPT).

Assim, para avaliar o prazo necessário para que o ciclo ESIPT à GSIPT ocorra no sistema 4HBS, realizou-se uma simulação de dinâmica molecular (Figura 4.19) de 4HBS com o auxílio do código CREST/XTB.

Figura 4.19 - Linha do tempo do processo de transferência protônica de 4HBS.

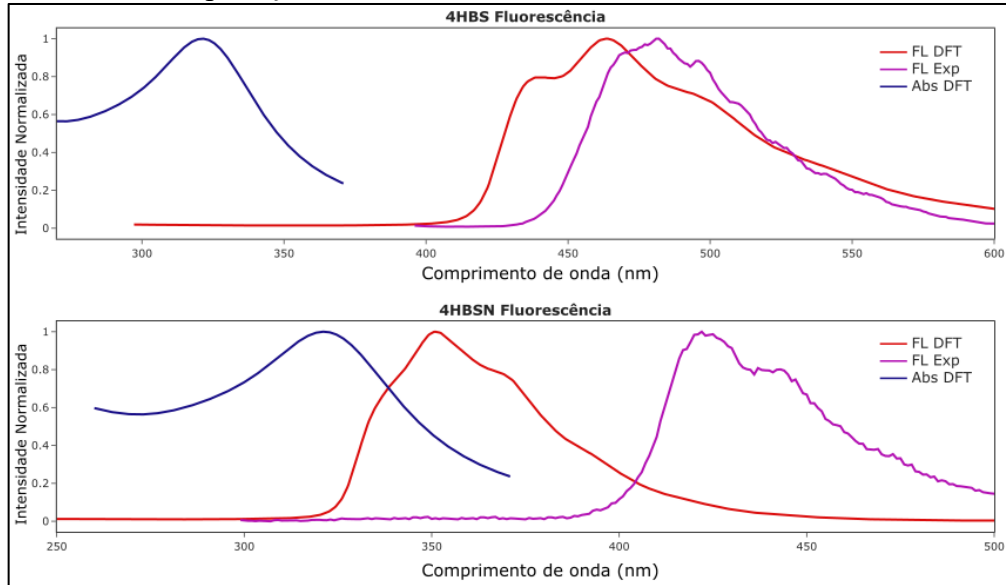


O processo ESIPT à GSIPT foi observado na escala de femtossegundos. O estado de transição ocorreu após 5,2 fs, a transferência protônica com a ocorrência da forma cetona em 8,7 fs e a forma enol sendo restaurada em uma GSIPT completa, fechando todo o ciclo em apenas 24,6 fs.

O espectro de fluorescência calculado para 4HBS apresentou emissão máxima bem próxima ao encontrado na espectroscopia experimental, 464 nm e 482 nm respectivamente. O

deslocamento de Stokes teórico para o sistema é de 141 nm, valor que está situado na região indicativa de estruturas com assinatura ESIPT.

Figura 4.20 - Espectros de fluorescência experimental e teórico de 4HBS e 4HBSN. Espectro de fluorescência experimental (roxo) e teórico (vermelho). Os espectros teóricos de absorção (azul) auxiliam na interpretação do deslocamento de Stokes.



Fonte: Autor (2020).

A espécie 4HBSN também foi otimizada na forma enólica para os estados fundamental (E) e excitado (E\*). Quando comparados, E e E\* mostraram  $RMSD = 0,06 \text{ \AA}$  e após a excitação um ligeiro encurtamento da ligação rotativa que conecta a seção benzotiazólica à aminofenólica em  $0,05 \text{ \AA}$ . Apesar de não ter passado por nenhum processo ESIPT, o 4HBSN é fotoativo. Uma comparação dos espectros de fluorescência calculados e os espectros de emissão experimental mostraram uma variação de 70 nm entre si, essa discrepância sugere que as interações intermoleculares estão desempenhando um papel importante no comportamento fotoluminescente da molécula. O deslocamento de Stokes teórico calculado para 4HBSN é de apenas 26 nm, um valor que está na faixa de fluoróforos tradicionais, ou seja, sistemas sem o mecanismo ESIPT.

## 5 CONCLUSÕES

A abordagem conjugada de técnicas experimentais espectroscópicas e teórico-computacionais, mostraram-se viáveis à investigação dos compostos orgânicos fotoluminescentes estudados, apresentando complementariedade entre si.

Por se tratar de uma pesquisa eminentemente de caracterização com o inter-relacionamento de dados experimentais e calculados, empregou-se um maior rigor no detalhamento e interpretação dos dados. Dessa forma, em inúmeros momentos foram identificados resultados discrepantes entre teoria e experimento, procedendo-se uma revisão dos dados, inclusive com remedições experimentais, as quais sempre mantiveram seus valores. Esse parâmetro se mostrou muito importante, pois garantiu a confiabilidade nos dados experimentais primariamente obtidos e também confirmou a estabilidade química das amostras.

Com os dados experimentais tratados como verdadeiras assinaturas das moléculas, a espectroscopia vibracional teórica foi fundamental tanto para identificar as bandas ativas como para confirmar que as estruturas calculadas representavam os compostos estudados, sempre levando em consideração as limitações que a DFT pode implicar. Afinal, os compostos se apresentam no estado sólido e no ambiente natural, e assim podem sofrer as mais diversas interações, enquanto no ambiente de cálculo essas situações se mostram inviáveis de serem contempladas na sua totalidade.

Com o conhecimento das estruturas dos compostos e suas interações intermoleculares, possibilitou-se a obtenção dos espectros teóricos de absorção e fotoluminescência, conseqüentemente os respectivos deslocamentos Stokes. Assim, verificou-se que a espécie 4HBS demonstra características que sugerem a ocorrência do ESIPT, enquanto a molécula 4HBSN pode ter sua fotoluminescência influenciada pelas interações intermoleculares.

A IRC utilizada para a construção da superfície de energia potencial na transição enol-ceto de 4HBS, viabilizou o cálculo da barreira de ativação (10,5 kcal/mol) e confirmou a existência do estado de transição. A obtenção das energias de cada uma das quatro estruturas (E, E\*, K e K\*) originadas pelo processo ESIPT demonstrou a provável existência do mecanismo como um fenômeno cíclico, que através de uma dinâmica molecular teve o seu completo período de duração calculado (24,6 fs). Com as análises vibracionais de alterações de força das ligações intramoleculares de hidrogênio, e os mapas de diferença de densidade eletrônica foram ampliados os indícios de ocorrência do mecanismo ESIPT em 4HBS.

A obtenção dos orbitais de fronteira proporcionaram a identificação do caráter dominante às transições, que para os dois compostos é de  $\pi$  à  $\pi^*$ . A diferença de energia

necessária à ocorrência da transição HOMO à LUMO foi de 4,00 eV para 4HBS e 4,12 eV para 4HBSN, demonstrando maior reatividade daquele em relação a este.

Diante das investigações realizadas e dos resultados aqui discutidos, espera-se que de alguma forma este trabalho contribua com o meio científico, em especial ao campo de pesquisa de materiais fluoróforos.

Amparado pelas técnicas aqui apresentadas, as investigações poderão ser ampliadas a outras moléculas similares que, por exemplo, apresentem alteração da posição do radical aminofenólico. Além disso, esse estudo permite que abordagens com os materiais dissolvidos possam ser aplicadas teoricamente e verificadas de forma experimental, possibilitando-se avaliações quantitativas de emissão de fluorescência.

## REFERÊNCIAS

- AKBUDAK, Salih *et al.* Selection of an appropriate basis set for accurate description of binding energy: a first principles study. **Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences**, v. 21, n. 3, p. 847–853, 2017. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/320774229\\_Selection\\_of\\_an\\_Appropriate\\_Basis\\_Set\\_for\\_Accurate\\_Description\\_of\\_Binding\\_Energy\\_A\\_First\\_Principles\\_Study](https://www.researchgate.net/publication/320774229_Selection_of_an_Appropriate_Basis_Set_for_Accurate_Description_of_Binding_Energy_A_First_Principles_Study). Acesso em: 04 jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.19113/sdufbed.76392>.
- ANDRIENKO, Grigoriy A. **Software Chemcraft**. Disponível em: <https://www.chemcraftprog.com>. Acesso em: 04 abr. 2019.
- BADER, R. F. W.; NGUYEN-DANG, T. T. Quantum Theory of atoms in molecules–dalton revisited. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 14, n. C, p. 63–124, 1981. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065327608603263?via%3Dihub>. Acesso em: 09 jan. 2020. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60326-3](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60326-3).
- BANNWARTH, Christoph; EHLERT, Sebastian; GRIMME, Stefan. GFN2-xTB - An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>. Acesso em: 13 mar. 2020.
- BECKE, Axel D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-10421-7\\_60](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-10421-7_60). Acesso em: 04 jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- BENETTI, Carolina. **Estudo da reparação óssea por espectroscopia ATR-FTIR após remoção de fragmento da região mandibular com laser de Er,Cr:YSGG ou broca multilaminada**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-30092014-104657/>. Acesso em: 03 fev. 2020.
- BHAGYASREE, J. B. *et al.* Vibrational spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, <sup>1</sup>H NMR and UV) investigations and computational study of 5-nitro-2-(4-nitrobenzyl) benzoxazole. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 102, p. 99–113, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142512009031>. Acesso em: 24 dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2012.09.032>.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>. Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.



BRAUN, Roger Kainan. **Síntese e caracterização fotofísica de benzocalcogenodiazolas sililadas**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/189923>. Acesso em : 04 jan. 2020.

CALDEWEYHER, Eike *et al.* A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 150, n. 15, p. 154122, 2019. Disponível em: [https://chemrxiv.org/articles/preprint/A\\_Generally\\_Applicable\\_Atomic-Charge\\_Dependent\\_London\\_Dispersion\\_Correction\\_Scheme/7430216/2](https://chemrxiv.org/articles/preprint/A_Generally_Applicable_Atomic-Charge_Dependent_London_Dispersion_Correction_Scheme/7430216/2). Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5090222>.

CALIFANO, S. **Theory of vibrational energy states.**: Wiley, 1976. *E-book*. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac50007a762>. Acesso. 24 jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac50007a762>

CHEMAXON. **Marvin Sketch.**: ChemAxon, 2019. Disponível em: <https://chemaxon.com/products/marvin>. Acesso em: 04 abr. 2020.

CRISPIM, Lucas W. S.; FURONES, Ballester Maikel Yusat; LOUREIRO, Felipe dos Santos. Caracterização de superfícies de energia potencial. **XI Simpósio de Mecânica Computacional**. Juiz de Fora, 2014. Disponível em: [http://www.ufjf.br/simmec-emmcomp-2014/files/2014/05/simmec-emmcomp-2014\\_submission\\_38.pdf](http://www.ufjf.br/simmec-emmcomp-2014/files/2014/05/simmec-emmcomp-2014_submission_38.pdf). Acesso em: 8 maio. 2020.

DAENGGERN, Rathawat; KUNGWAN, Nawe. Dynamics simulations of photoinduced proton transfer reactions of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole in the gas phase and its hydrated clusters. **Chemical Physics Letters**, v. 609, p. 147–154, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009261414005466>. Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.06.041>.

DE SOUZA, Bernardo; NEESE, Frank; IZSÁK, Róbert. On the theoretical prediction of fluorescence rates from first principles using the path integral approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 148, n. 3, p. 034104, 2018. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29352790/>. Acesso em: 12 fev. 2020. <https://doi.org/10.1063/1.5010895>.

DUNNING, Thom H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/220044025\\_Gaussian\\_basis\\_sets\\_for\\_use\\_in\\_correlated\\_molecular\\_calculations\\_I\\_The\\_atoms\\_boron\\_through\\_neon\\_and\\_hydrogen](https://www.researchgate.net/publication/220044025_Gaussian_basis_sets_for_use_in_correlated_molecular_calculations_I_The_atoms_boron_through_neon_and_hydrogen). Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.456153>.

EMAMIAN, Saeedreza *et al.* Exploring Nature and Predicting Strength of Hydrogen Bonds: A Correlation Analysis Between Atoms-in-Molecules Descriptors, Binding Energies, and Energy Components of Symmetry-Adapted Perturbation Theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 40, n. 32, p. 2868–2881, 2019. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31518004/>. Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.26068>.

FACHINI, Daniela. **Estudo teórico da fotofísica de estruturas contendo o grupo tioureia utilizando o método tddft**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/157216>. Acesso em: 06 jan. 2020.

FORATO, Lucimara Aparecida *et al.* **A Espectroscopia na região do infravermelho e algumas aplicações**. São Carlos, 2010. Disponível em: [www.cnpdia.embrapa.br](http://www.cnpdia.embrapa.br). Acesso em: 6 maio. 2020.

FOSTER, J. M.; BOYS, S. F. Canonical Configurational Interaction Procedure. **Reviews of Modern Physics**, v. 32, n. 2, p. 300–302, 1960. Disponível em: <https://journals.aps.org/rmp/pdf/10.1103/RevModPhys.32.300>. Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.32.300>.

FRANCA, Adriana S.; NOLLET, Leo M. L. **Spectroscopic Methods in Food Analysis**. Boca Raton, FL, EUA: CRC Press, 2017. *E-book*. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781315152769>. Acesso em: 28 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315152769>.

FUENO, Takayuki. **Transition State: A Theoretical Approach**. 1. ed. : CRC Press, 1999. *E-book*. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=6Q1oF3dJTHYC&oi=fnd&pg=PR13&dq=Transition+State:+A+Theoretical+Approach.+1.+ed.+:+CRC+Press,+1999+PDF&ots=pqgf50\\_2DG&sig=wXaw3Chi3KZGkiiC5cgaKVeLbk4#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=6Q1oF3dJTHYC&oi=fnd&pg=PR13&dq=Transition+State:+A+Theoretical+Approach.+1.+ed.+:+CRC+Press,+1999+PDF&ots=pqgf50_2DG&sig=wXaw3Chi3KZGkiiC5cgaKVeLbk4#v=onepage&q&f=false). Acesso em: 14 jan. 2020.

GAIGALAS, A. K. *et al.* Quantitating fluorescence intensity from fluorophore: Assignment of MESF values. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 110, n. 2, p. 101–114, 2005. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27308107/>. Acesso em: 5 maio. 2020. DOI: <https://doi.org/10.6028/jres.110.010>.

GIL, Otávio Mendes. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo da resposta bioquímica de tecidos a compostos lamelares**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2015. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-29092015-115933/>. Acesso: 26 fev. 2020.

GOMIDE FREITAS, Luiz Carlos. Prêmio Nobel de química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 293–298, 1999. Disponível em: [http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=2075](http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=2075). Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/s0100-40421999000200024>.

GRIMME, Stefan *et al.* **Introduction to crest xtb**. 2019. Disponível em: <https://xtb-docs.readthedocs.io/en/latest/crest.html>. Acesso em: 18 fev. 2020.

GRIMME, Stefan *et al.* Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. **Phys. Chem. Chem. Phys**, v. 22, p. 7169, 2020. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cp/c9cp06869d>. Acesso em: 19 jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9cp06869d>.

HAO, Jiaojiao; YANG, Yang. Insight into the new excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanism of N,N'-bis(salicylidene)-p-phenylenediamine (p-BSP). **Chemical Physics**, v. 501, p. 53–59, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301010417306109>. Acesso em: 14 jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2017.11.019>.

HELPER, Gilson *et al.* Using multivariate analysis methods in quality control of food essence by mid-infrared spectroscopy. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 26, p. 779–786, 2006. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612006000400011&script=sci\\_abstract](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612006000400011&script=sci_abstract). Acesso em: 26 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000400011>.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.136.B864>. Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

KARABACAK, Mehmet *et al.* Monomeric and dimeric structures analysis and spectroscopic characterization of 3,5-difluorophenylboronic acid with experimental (FT-IR, FT-Raman, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, UV) techniques and quantum chemical calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1058, p. 79–96, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002228601300923X>. Acesso em: 14 jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2013.10.064>.

KERESZTURY, G. **Raman Spectroscopy: Theory**. Chalmers, J.M., Griffiths, P.R. **Handbook of Vibrational Spectroscopy**. 2002. *E-book*. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jrs.1309>. Acesso em 04 jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.1309>.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.140.A1133>. Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

KOLSBJERG, Esben L.; GROVES, Michael N.; HAMMER, Bjørk. An automated nudged elastic band method. **Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 9, 2016. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/307609261\\_An\\_automated\\_nudged\\_elastic\\_band\\_method](https://www.researchgate.net/publication/307609261_An_automated_nudged_elastic_band_method). Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4961868>.

KUNDU, Partha P.; NARAYANA, Chandrabhas. Conformational Analysis of Molecules: Combined Vibrational Spectroscopy and Density Functional Theory Study. *In: Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences*. : InTech, 2016. *E-book*. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/applications-of-molecular-spectroscopy-to-current-research-in-the-chemical-and-biological-sciences/conformational-analysis-of-molecules-combined-vibrational-spectroscopy-and-density-functional-theory>. Acesso em: 14 dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.5772/64452>.

KUPLICH, Marcelo Domingues. **Síntese de novos heterocíclios benzazólicos fluorescentes e sua incorporação em matrizes de celulose**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/10997>. Acesso em: 15 abr. 2020.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. New York: Springer US, 1999. *E-book*. Disponível em: <https://www.springer.com/gp/book/9780387312781>. Acesso em: 21 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3061-6>.

LARRUDE, Roberto Gonzalez Dunieskys. **Incorporação de fósforo em nanotubos de carbono de paredes múltiplas**. 2011. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: [http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/PUC\\_RIO-1\\_8a099a413290e5c59c95ba1fbfad217b](http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/PUC_RIO-1_8a099a413290e5c59c95ba1fbfad217b). Acesso em: 22 fev. 2020. DOI: <https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.18540>.

LAYS DOS SANTOS, Paloma. **Mecanismos de fluorescência atrasada em polímeros conjugados**. 2014. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-9P4H98?show=full>. Acesso em: 05 fev. 2020.

LI, Chaozheng *et al.* A theoretical study of the potential energy surfaces for the double proton transfer reaction of model DNA base pairs. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 6, p. 4802–4808, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cp/c6cp07716a>. Acesso em: 21 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6cp07716a>.

LU, Tian; CHEN, Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.22885>. Acesso em: 21 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.

LUNARDI, Nathalie de Oliveira. **Caracterização fotofísica de compostos orgânicos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Pampa, Alegrete, 2017. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/bitstream/rii/1989/1/Nathalie%20De%20Oliveira%20Lunardi%20-%202017.pdf>. Acesso em: 24 fev 2020.

MADL, Pierre; YIP, Maricela. **Raman spectroscopy comparison of infrared spectra with those gathered by raman spectroscopy of selected substances**. Salzburg, 2000. Disponível em: <https://biophysics.sbg.ac.at/protocol/raman.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2020.

MANCINI, Daiana Teixeira. **Fenilbenzotiazóis como sonda espectroscópica para biomoléculas: cálculo de propriedades estruturais e eletrônicas**. 2014. Tese (Doutorado em Agraquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/3022/1/TESE%20Fenilbenzotiazois%20como%20s%20onda%20espectrosc%20C%20B3pica%20para%20%20%20%20%20%20%20%20biomol%20C%20A9c%20ulas%20%20c%20C%20A1lculo%20de%20propriedades%20estruturais%20e%20eletr%20C%20B4nicas.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2020.

MARQUES, M. A. L.; GROSS, E. K. U. Time-Dependent Density Functional Theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 55, n. 1, p. 427–455, 2004. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/230630285\\_Time-Dependent\\_Density\\_Functional\\_Theory](https://www.researchgate.net/publication/230630285_Time-Dependent_Density_Functional_Theory). Acesso em: 13 fev. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.55.091602.094449>.

MARTIN, Richard L. Natural transition orbitals. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 11, p. 4775–4777, 2003. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/220024105\\_Natural\\_Transition\\_Orbitals](https://www.researchgate.net/publication/220024105_Natural_Transition_Orbitals). Acesso em: 18 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1558471>.

MEDEIROS, Viviana Maria Mello de. **Utilização da espectroscopia Raman para monitorar a cura de tintas epóxi aplicadas em tanques de armazenamento de petróleo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2010. Disponível em: <https://ri.ufs.br/handle/riufs/3507>. Acesso em: 19 dez. 2019.

MENEZES, Luana Cristina Wouk de. **Semicondutores orgânicos processados por meio de solventes ecológicos e halogenados com aplicação fotovoltaica**. 2018. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/56415>. Acesso: 13 jun. 2020.

NEESE, Frank; WENNMOHS, Frank. **Software Orca 4.0.1**. 2017. Disponível em: <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/portal>. Acesso em: 18 out. 2019.

NIST, National Institute of Standards and Technology. **CCCBDB listing of precalculated vibrational scaling factors**. 2019. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>. Acesso em: 14 jan. 2020.

O'BOYLE, Noel M.; TENDERHOLT, Adam L.; LANGNER, Karol M. cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 839–845, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.20823>. Acesso em: 11 fev. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.20823>.

OLIVEIRA, Gisele; LINS, Wanderley. **Síntese de heterociclos benzazolil-quinolínicos como precursores de análogos de nucleosídeos e sondas biológicas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/11012>. Acesso: 04 fev. 2020.

PAIVA, Eduardo Maia. **Aplicação das espectroscopias Raman e Terahertz no estudo de polimorfismo em fármacos e construção de um espectrofotômetro Raman**. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/36235>. Acesso em 06 fev. 2020.

PANG, Yi; CHEN, Weihua. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole Derivatives. *In: Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State*. Chichester, UK: John Wiley and Sons, 2010. v. 2p. 747–760. *E-book*. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470669143.ch32>. Acesso em: 21 fev. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470669143.ch32>.

PAULECHKA, Eugene; KAZAKOV, Andrei. Efficient DLPNO–CCSD(T)-Based Estimation of Formation Enthalpies for C-, H-, O-, and N-Containing Closed-Shell Compounds Validated Against Critically Evaluated Experimental Data. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 22, p. 4379–4387, 2017. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28514153/>. Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b03195>.

PETTERSEN, Eric F. *et al.* UCSF Chimera - A visualization system for exploratory research and analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 13, p. 1605–1612, 2004. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15264254/>. Acesso em: 20 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>.

RAMALINGAM, S. *et al.* Vibrational investigation on FT-IR and FT-Raman spectra, IR intensity, Raman activity, peak resemblance, ideal estimation, standard deviation of computed frequencies analyses and electronic structure on 3-methyl-1,2-butadiene using HF and DFT (LSDA/B3LYP/B3PW91) calculations. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 82, n. 1, p. 79–90, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142511005920>. Acesso em: 24 fev. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.06.075>.

REICHARDT, Christian. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. : Wiley, 2002. *E-book*. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527601791>. Acesso em: 21 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527601791>.

REIS, Cassio Fernando. **Revelação de impressões digitais latentes com materiais híbridos magneto-fluorescentes por ESIPT**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/202399>. Acesso em: 23 ago. 2020.

ROCHA, Eduardo Pereira da. **Estudos computacionais de derivados de naftoquinona empregados como sondas espectroscópicas: cálculos relativísticos, parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2016. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/11481>. Acesso em: 14 jan. 2020.

RODEMBUSCH, Fabiano Severo. **Síntese, caracterização e estudo fotofísico de heterociclos fluorescentes por ESIPT e suas aplicações**. 2005. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/4926>. Acesso em: 26 abr. 2020.

RODEMBUSCH, Fabiano Severo *et al.* Excited state intramolecular proton transfer in amino 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazole derivatives: Effects of the solvent and the amino group position. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 2, p. 728–734, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231306007599>. Acesso em: 10 fev. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2006.11.007>.

RODRIGUES, Ariano De Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: Potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 1–9, 2012. Disponível em: <http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/344309.pdf>. Acesso em: 7 ago. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1806-11172012000400009>.

SANTOS, Willy Glen. **Estudo de transferência de energia eletrônica entre poli(p-fenilenovinileno) e corantes iônicos em solução**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-07042008-140839/>. Acesso em: 26 jun. 2020.

SCHNEIDER, Lucas Mariano. **Propriedades ópticas e vibracionais de compostos orgânicos visando aplicações em optoeletrônica**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Pampa, Alegrete, 2012. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/riu/240>. Acesso em : 09 dez. 2019.

SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1926. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.28.1049>. Acesso em: 27 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.

SEDGWICK, Adam C. *et al.* Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) based fluorescence sensors and imaging agents. **Chemical Society reviews**, v. 47, n. 23, p. 8842–8880, 2018. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30361725/>. Acesso em: 27 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8cs00185e>.

SHENG, Huace *et al.* A highly selective ESIPT-based fluorescent probe with a large Stokes shift for the turn-on detection of cysteine and its application in living cells. **Dyes and Pigments**, v. 160, p. 48–57, 2019. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/326621224\\_A\\_highly\\_selective\\_ESIPT-based\\_fluorescent\\_probe\\_with\\_a\\_large\\_Stokes\\_shift\\_for\\_the\\_turn-on\\_detection\\_of\\_cysteine\\_and\\_its\\_application\\_in\\_living\\_cells](https://www.researchgate.net/publication/326621224_A_highly_selective_ESIPT-based_fluorescent_probe_with_a_large_Stokes_shift_for_the_turn-on_detection_of_cysteine_and_its_application_in_living_cells). Acesso em: 12 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.036>.

SILVA, Francivaldo Santos da. **Estudo teórico da interação entre hidrazina e complexos tetraazamacrociclos de ferro e manganês**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018. Disponível em: <https://tedebc.ufma.br/jspui/handle/tede/2167>. Acesso em: 23 jan. 2020.

SILVA, Leonardo *et al.* **Estudo dft do alcaloide dicentrina: gap, homo, lumo, mesp e mulliken**. 2017. *E-book*. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/335819509\\_ESTUDO\\_DFT\\_DO\\_ALCALOIDE\\_DI\\_CENTRINA\\_GAP\\_HOMO\\_LUMO\\_MESP\\_E\\_MULLIKEN](https://www.researchgate.net/publication/335819509_ESTUDO_DFT_DO_ALCALOIDE_DI_CENTRINA_GAP_HOMO_LUMO_MESP_E_MULLIKEN). Acesso em: 25 mai. 2020.

SOARES, Frederico Luis Felipe. **Aplicação de espectroscopia Raman e análise multivariada na caracterização e monitoramento in situ da síntese de cocristais de carbamazepinanicotinamida e ibuprofeno-nicotinamida**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, SP, São Carlos, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6592?show=full>. Acesso em : 29 jan. 2020.

STEWART, James J. P. An examination of the nature of localized molecular orbitals and their value in understanding various phenomena that occur in organic chemistry. **Journal of Molecular Modeling**, v. 25, n. 1, p. 1–17, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00894-018-3880-8>. Acesso em: 27 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3880-8>.

TANG, Zhe *et al.* Solvation effect on the ESIPT mechanism of 2-(4'-amino-2'-hydroxyphenyl)-1H-imidazo-[4,5-c]pyridine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 261–269, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603018303770?via%3Dihub>. Acesso em: 24 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.028>.

TZANOPOULOU, Stamatia *et al.* Evaluation of Re and <sup>99m</sup>Tc complexes of 2-(4'-aminophenyl) benzothiazole as potential breast cancer radiopharmaceuticals. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 53, n. 12, p. 4633–4641, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jm1001293>. Acesso em: 27 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/jm1001293>.

UZHINOV, B. M.; DRUZHININ, S. I. **Excited state proton transfer lasers**. : IOP Publishing, 1998. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RC1998v067n02ABEH000257>. Acesso em: 27 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1070/rc1998v067n02abeh000257>.

WEIGEND, Florian; AHLRICHS, Reinhart. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2005/CP/b508541a#!divAbstract>. Acesso em: 14 dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/b508541a>.

YANG, Yunfan *et al.* The effects of amino group meta- and para-substitution on ESIPT mechanisms of amino 2-(2'-hydroxyphenyl) benzazole derivatives. **Journal of Luminescence**, v. 218, p. 116836, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231319317284?via%3Dihub>. Acesso em: 27 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116836>.

YANG, Yunfan; ZHAO, Jinfeng; LI, Yongqing. Theoretical Study of the ESIPT Process for a New Natural Product Quercetin. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1–9, 2016. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep32152>. Acesso em: 27 abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep32152>.

YUAN, Huijuan; GUO, Xugeng; ZHANG, Jinglai. Ab initio insights into the mechanism of excited-state intramolecular proton transfer triggered by the second excited singlet state of a fluorescent dye: An anti-Kasha behavior. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 3, n. 6, p. 1225–1230, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/QM/C9QM00179D#!divAbstract>. Acesso em: 22 mai. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9qm00179d>.