

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

**Estudo Teórico-Computacional da
Transferência Protônica Intramolecular
em Moléculas do Tipo
2-(2'-hidroxifenil)benzazóis**

Rodrigo Sebastian Iglesias

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Rio Grande do
Sul para obtenção do título de Mestre em Química

INSTITUTO DE QUÍMICA, UFRGS
BIBLIOTECA

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre outubro de 1997 e dezembro de 1999, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do professor Dr. Paolo Roberto Livotto, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que aparecerão no texto.

Rodrigo Sebastian Iglesias

Dr. Paolo Roberto Livotto

CNPq, CESUP/FINEP

Agradecimentos

Agradeço aos colegas Paulo Fernando Bruno Gonçalves, Nei Sebastião Domingues Jr. e Maximiliano Segala; aos Professores Drs. Valter Stefani e Hubert Karl Stassen, por todo auxílio e contribuições necessários na realização deste trabalho.

Agradeço também ao Centro Nacional de Supercomputação (CESUP), pelos recursos computacionais disponibilizados, e à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro.

Índice Analítico

| | |
|--|------|
| <i>Agradecimentos</i> | III |
| Índice Analítico | IV |
| Abreviações | VI |
| Índice de Figuras..... | VII |
| Índice de Tabelas | XI |
| Abstract | XIII |
| Resumo..... | XIV |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Aspectos Históricos..... | 3 |
| 1.1.1 Primeiros espectros..... | 3 |
| 1.1.2 A controvérsia da barreira..... | 5 |
| 1.1.3 Intermediário X | 6 |
| 1.1.4 Novos espectros..... | 6 |
| 1.1.5 Primeiros estudos teóricos..... | 11 |
| 1.1.6 Relaxação vibracional..... | 12 |
| 1.1.7 Espectros TA e TSLE | 12 |
| 1.1.8 Infravermelho com resolução temporal | 13 |
| 1.1.9 Estado triplete..... | 14 |
| 1.1.10 Efeito do solvente | 18 |
| 1.1.11 Espectroscopia de resolução de femtossegundo..... | 19 |
| 1.1.12 Modelos de potencial da ESIPT | 20 |
| 1.1.13 Teoria do plano nodal da função de onda | 21 |
| 1.1.14 HBI..... | 22 |
| 1.1.15 Retro-transferência do próton..... | 23 |
| 1.1.16 Cálculos MNDO/H | 25 |
| 1.1.17 Cálculos AM1 | 26 |
| 1.1.18 Cálculos Ab initio | 32 |
| 1.1.19 Publicações Recentes..... | 36 |
| 2 Objetivos..... | 38 |
| 3 Método..... | 39 |

| | | |
|-------|------------------------------------|-----|
| 4 | Resultados e Discussão..... | 41 |
| 4.1 | Método AM1..... | 41 |
| 4.1.1 | Estrutura e Calor de Formação..... | 41 |
| 4.1.2 | Energias relativas..... | 56 |
| 4.1.3 | Cargas de Mülliken..... | 60 |
| 4.1.4 | Estados de Transição..... | 62 |
| 4.1.5 | Barreira de Rotação..... | 63 |
| 4.1.6 | Efeito de Solvente..... | 65 |
| 4.2 | Método MNDO-PM3..... | 71 |
| 4.2.1 | Estrutura e Calor de Formação..... | 71 |
| 4.2.2 | Energias Relativas..... | 85 |
| 4.2.3 | Cargas de Mülliken..... | 88 |
| 4.2.4 | Estados de Transição..... | 90 |
| 4.3 | <i>Ab initio</i> | 90 |
| 4.3.1 | Estrutura e energia total..... | 90 |
| 4.3.2 | Energias Relativas..... | 95 |
| 4.4 | Métodos Espectroscópicos..... | 96 |
| 4.4.1 | HBO..... | 96 |
| 4.4.2 | HBT..... | 97 |
| 4.4.3 | HBI..... | 97 |
| 4.5 | Estudos Comparativos..... | 98 |
| 4.5.1 | Energia Relativa..... | 98 |
| 4.5.2 | Parâmetros Estruturais..... | 100 |
| 4.5.3 | Absorção e Emissão..... | 102 |
| 5 | Conclusões..... | 106 |
| | Apêndice - Nomenclatura..... | 107 |
| 6 | Referências..... | 109 |

Abreviações

AM1 – *Austin Model 1*

CI – *Configuration Interaction*

CNDO/S – *Complete Neglect of Diatomic Overlap / Spectroscopic*

ESPT – *Excited-State Proton Transfer*

ESIPT – *Excited-State Intramolecular Proton Transfer*

GAMESS – *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*

HAM/3 – *Hydrogenic Atoms in Molecules, version 3*

HBI – 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol

HBO – 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol

HBT – 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol

INDO/S – *Intermediate Neglect of Diatomic Overlap / Spectroscopic*

MBI – 2-(2'-metoxifenil)benzimidazol

MBO – 2-(2'-metoxifenil)benzoxazol

MBT – 2-(2'-metoxifenil)benzotiazol

MNDO – *Modified Neglect of Diatomic Overlap*

MOPAC – *Molecular Orbital Package*

MP n – *Møller-Plesset (n -ésima ordem)*

PM3 – *Parametrized Model 3*

PCM – *Polarizable Continuum Method*

PPP – *Pariser Parr Pople*

RHF – *Restricted Hartree-Fock*

ROHF – *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*

SCI – *Single Configuration Interaction*

TA – *Transient Absorption*

TICT – *Twisted Intermediate Charge Transfer*

TREPR – *Time-resolved Electron Paramagnetic Resonance*

TSLE – *Two-step Laser Excitation*

TTA – *Triplet-triplet Annihilation*

UHF – *Unrestricted Hartree-Fock*

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Estrutura dos compostos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis | 2 |
| Figura 2: Esquema qualitativo do ciclo fotofísico descrito pelos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis | 2 |
| Figura 3: Espectro de absorção do HBO em Etanol e Trimetilhexano | 3 |
| Figura 4: Espectro de absorção HBT em Etanol e Trimetilhexano | 4 |
| Figura 5: Esquema proposto por Cohen e Flavian para o ciclo fotofísico dos benzazóis. 4 | |
| Figura 6: Ciclo proposto por Williams e Heller para o HBT | 5 |
| Figura 7: Ciclo proposto por Nakagaki <i>et al</i> para o HBT | 6 |
| Figura 8: Espectro de emissão do HBT em matriz de argônio a 4K | 7 |
| Figura 9: Espectro de absorção e emissão do HBO em matriz de argônio a 11K..... | 8 |
| Figura 10: Espectro do HBO e MBO à temperatura ambiente..... | 8 |
| Figura 11: Espectro de absorção do HBO em ciclohexano, tetrahydrofurano, acetonitrila e etanol | 10 |
| Figura 12: Espectro de fluorescência do HBO em DMSO, acetonitrila e ciclohexano.. | 11 |
| Figura 13: Ciclo fotofísico proposto por Itoh e Fujiwara para o HBO e HBT..... | 13 |
| Figura 14: Espectro de Infravermelho do HBT no estado fundamental e banda de estiramento C=O no estado singlete excitado..... | 14 |
| Figura 15: Ciclo fotofísico do HBO envolvendo o estado triplete. | 15 |
| Figura 16: Níveis de energia do HBO..... | 16 |
| Figura 17: Espectro de fosforescência do HBO em 3-metilpentano em diferentes temperaturas..... | 16 |
| Figura 18: Esquema da superfície de energia potencial do HBT nos estados fundamental e excitado..... | 20 |
| Figura 19: Alternativas de curvas de potencial para a ESIPT..... | 21 |
| Figura 20: Diagrama dos primeiros estados eletrônicos do benzeno e dos benzazóis ... | 21 |
| Figura 21: Curvas de potencial para ESIPT no HBO e HBI..... | 22 |
| Figura 22: Curvas de potencial do HBT em solventes apróticos proposto por Brewer <i>et al</i> | 24 |
| Figura 23: Mecanismo bimolecular de retro-transferência no estado fundamental | 24 |

| | |
|---|----|
| Figura 24: Conformação mais estável (<i>trans-open</i>) do isômero enólico do HBI, segundo o método AM1..... | 26 |
| Figura 25: Níveis de energia no HBI..... | 27 |
| Figura 26: Geometria da forma cetônica do HBO no estado triplete obtida pelo método AM1 (UHF)..... | 28 |
| Figura 27: Níveis de energia calculados dos estados S_0 e T_1 do HBO..... | 31 |
| Figura 28: Níveis de energia calculados dos estados S_0 e S_1 do HBT..... | 32 |
| Figura 29: Níveis de energia do HBT calculados pelo método AM1+CNDO/S incluindo a forma zwitteriônica (TICT)..... | 32 |
| Figura 30: Barreira de rotação das formas <i>cis</i> e <i>cis-open</i> do HBO e do HBT no estado fundamental calculadas por método <i>ab initio</i> STO-3G..... | 33 |
| Figura 31: Ponte de hidrogênio entre O_3 e H_6 , no HBO..... | 34 |
| Figura 32: Efeito da substituição do heteroátomo da série de benzazóis na diferença de energia, altura da barreira e posição do estado de transição na transferência do próton no estado fundamental..... | 36 |
| Figura 33: Correlação entre resultados experimentais e calculados pelos métodos AM1/INDO, AM1/HAM, PM3/INDO e PM3/HAM. Os números referem-se aos diferentes derivados do HBO..... | 37 |
| Figura 34: Ângulo diedro $N_1-C_2-C_1'-C_2'$ | 39 |
| Figura 35: Ângulos diedro α ($N_1-C_2-C_1'-C_2'$) e β ($H-N_3-C_4-C_5$)..... | 41 |
| Figura 36: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBO nos estados eletrônicos S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos AM1..... | 57 |
| Figura 37: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBT nos estados eletrônicos S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos AM1..... | 58 |
| Figura 38: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBI nos estados eletrônicos S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos AM1..... | 59 |
| Figura 39: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2' do HBO durante a excitação eletrônica e ESIPT calculada pelo método AM1..... | 60 |
| Figura 40: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2' do HBT durante a excitação eletrônica e ESIPT calculada pelo método AM1..... | 61 |
| Figura 41: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2' do HBI durante a excitação eletrônica e ESIPT calculada pelo método AM1..... | 61 |
| Figura 42: Variação do calor de formação da forma cetônica do HBO com o ângulo diedro α ($N_1-C_2-C_1'-C_2'$) nos estados S_0 e S_1 calculada pelo método AM1..... | 63 |

| | |
|--|-----|
| Figura 43: Variação do calor de formação da forma cetônica do HBT com o ângulo diedro α ($N_1-C_2-C_1'-C_2'$) nos estados S_0 e S_1 calculada pelo método AM1. | 63 |
| Figura 44: Variação do calor de formação da forma cetônica do HBI com o ângulo diedro α ($N_1-C_2-C_1'-C_2'$) nos estados S_0 e S_1 calculada pelo método AM1. | 64 |
| Figura 45: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBO no vácuo, em $CHCl_3$ e CCl_4 nos estados S_0 , S_1 e T_1 , calculadas pelo método AM1-PCM. | 65 |
| Figura 46: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBT no vácuo, em $CHCl_3$ e CCl_4 nos estados S_0 , S_1 e T_1 , calculadas pelo método AM1-PCM. | 66 |
| Figura 47: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBI no vácuo, em $CHCl_3$ e CCl_4 nos estados S_0 , S_1 e T_1 , calculadas pelo método AM1-PCM. | 67 |
| Figura 48: Variação da diferença de energia entre os estados S_1 e S_0 com o solvente nas formas E e K do HBO, HBT e HBI calculada pelo método AM1-PCM. | 68 |
| Figura 49: Variação do calor de formação com a solvatação em relação ao calor de formação no vácuo. | 69 |
| Figura 50: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBO nos estados eletrônicos S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos MNDO-PM3. . | 85 |
| Figura 51: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBT nos estados S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos MNDO-PM3. | 86 |
| Figura 52: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBI nos estados S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos MNDO-PM3. | 87 |
| Figura 53: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2' do HBO durante a excitação eletrônica e ESIPT calculada pelo método MNDO-PM3. | 88 |
| Figura 54: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2' do HBT durante a excitação eletrônica e ESIPT calculada pelo método MNDO-PM3. | 88 |
| Figura 55: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2' do HBI durante a excitação eletrônica e ESIPT calculada pelo método MNDO-PM3. | 89 |
| Figura 56: Energias Relativas das conformações do HBO, HBT e HBI calculadas pelo método <i>ab initio</i> 6-31G** | 95 |
| Figura 57: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBO calculadas pelos métodos AM1 e MNDO-PM3. | 99 |
| Figura 58: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBT calculadas pelos métodos AM1 e MNDO-PM3. | 99 |
| Figura 59: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBI calculadas pelos métodos AM1 e MNDO-PM3. | 100 |

| | |
|---|-----|
| Figura 60: Correlação entre alguns parâmetros estruturais calculados e experimentais do HBO. | 101 |
| Figura 61: Correlação entre alguns parâmetros estruturais calculados e experimentais do HBT..... | 102 |
| Figura 62: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ das formas E (absorção) e K (emissão) do HBO calculadas e experimentais | 103 |
| Figura 63: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ das formas E (absorção) e K (emissão) do HBT calculadas e experimentais | 104 |
| Figura 64: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ das formas E (absorção) e K (emissão) do HBI calculadas e experimentais | 104 |
| Figura 65: Conformações possíveis para os benzazóis..... | 108 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela I: Energia relativa das conformações do HBI nos estados fundamental e singlete excitado calculada pelos métodos AM1 e CNDO/S-CI..... | 27 |
| Tabela II: Barreiras de interconversão entre os rotâmeros <i>cis</i> e <i>trans</i> do HBO e HBI calculadas pelos métodos AM1 e CNDO/S-CI..... | 28 |
| Tabela III: Distâncias calculadas pelo método AM1 das formas E, K e TS do HBO nos estados S_0 e T_1 | 29 |
| Tabela IV: Distâncias calculadas pelo método AM1 das formas E, K e TS do HBT nos estados S_0 e T_1 | 30 |
| Tabela V: Energias relativas das conformações do HBO nos estados fundamental e singlete excitado calculadas por método <i>ab initio</i> | 34 |
| Tabela VI: Desvio médio quadrático das distâncias C-C, C-O, C-S e C-N calculadas da forma enólica do HBT em relação aos valores de difratometria de raios-X. | 35 |
| Tabela VII: Geometria, calor de formação e momento dipolar das conformações do HBO calculados pelo método AM1. | 42 |
| Tabela VIII: Geometria, calor de formação e momento dipolar das conformações do HBT calculados pelo método AM1..... | 47 |
| Tabela IX: Geometria, calor de formação e momento dipolar das conformações do HBI calculados pelo método AM1. | 52 |
| Tabela X: Frequência imaginária dos estados de transição do HBO, HBT e HBI em S_0 , S_1 e T_1 calculada pelo método AM1..... | 62 |
| Tabela XI: Geometria, calor de formação e momento dipolar das conformações do HBO calculados pelo método MNDO-PM3..... | 71 |
| Tabela XII: Geometria, calor de formação e momento dipolar das conformações do HBT calculados pelo método MNDO-PM3. | 76 |
| Tabela XIII: Geometria, calor de formação e momento dipolar das conformações do HBI calculados pelo método MNDO-PM3. | 81 |
| Tabela XIV: Frequência imaginária dos estados de transição do HBO, HBT e HBI em S_0 , S_1 e T_1 calculada pelo método MNDO-PM3. | 90 |

| | |
|---|----|
| Tabela XV: Geometria otimizada e Energia Total das conformações <i>cis</i> do HBO nos estados S_0 , S_1 e T_1 e do estado de transição no estado S_0 calculadas pelo método <i>ab initio</i> 6-31G**..... | 91 |
| Tabela XVI: Geometria otimizada e Energia Total das conformações <i>cis</i> do HBT no estado S_0 calculadas pelo método <i>ab initio</i> 6-31G**..... | 92 |
| Tabela XVII: Geometria otimizada e Energia Total das formas ${}^1E_{cis}$, ${}^1E_{trans-open}$ e ${}^1K_{cis}$ do HBI no estado S_0 calculadas pelo método <i>ab initio</i> 6-31G**..... | 93 |
| Tabela XVIII: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ do HBO calculadas pelos métodos ZINDO/S, INDO/S e HAM/3..... | 96 |
| Tabela XIX: Variação da transição $S_0 \rightarrow S_1$ da forma K do HBO com o ângulo diedro entre os anéis benzazolil e fenólico calculada pelos métodos ZINDO/S e HAM/3.... | 96 |
| Tabela XX: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ do HBT calculadas pelos métodos ZINDO/S e INDO/S..... | 97 |
| Tabela XXI: Variação da transição $S_0 \rightarrow S_1$ da forma K do HBT com o ângulo diedro entre os anéis benzazolil e fenólico calculada pelo método ZINDO/S..... | 97 |
| Tabela XXII: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ do HBI calculadas pelos métodos ZINDO/S, INDO/S e HAM/3..... | 97 |
| Tabela XXIII: Variação da transição $S_0 \rightarrow S_1$ da forma K do HBI com o ângulo diedro entre os anéis benzazolil e fenólico calculada pelos métodos ZINDO/S e HAM/3..... | 98 |

Abstract

An extensive theoretical study of the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) reaction in a set of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazoles compounds, namely, 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO), 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole – was performed using semiempirical (AM1, MNDO-PM3, INDO/S-CI and HAM/3) and *ab initio* (6-31G** basis set) molecular orbital quantum-mechanical methods, including solvent effects (PCM).

The results are in good agreement with experimental predictions – the photophysical cycle of the benzazoles is well described by all the theoretical approaches. In general, the activation barriers of the proton transfer are lower in the excited singlet states, relative to the back-transfer in the ground and triplet states. The small barrier observed in the excited singlet state is in agreement with the experimental interpretation of tautomerization by a vibrational relaxation mechanism. A twisted zwitterionic species is proposed for the keto tautomer in the excited singlet state. The emission, however, might probably occur from a planar conformation.

The MNDO-PM3 semiempirical method was found to be more adequate in the study of this systems than the AM1 method.

Resumo

Um estudo teórico abrangente da reação de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) em um conjunto de 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, especificamente, 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (HBO), 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (HBT) e 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol – foi realizado utilizando métodos quânticos de orbital molecular do tipo semi-empíricos (AM1, MNDO-PM3, ZINDO/S e HAM/3) e *ab initio* (base 6-31G**), incluindo efeitos de solvente (PCM).

Os resultados obtidos estão em boa concordância com previsões experimentais e estudos teóricos anteriores – o ciclo fotofísico dos benzazóis é bem descrito em todas as abordagens. De modo geral, as barreiras de ativação da transferência protônica são menores nos estados singlete excitados, com relação à retro-transferência no estado fundamental e no estado tripleto. A pequena barreira observada no estado excitado é compatível com a interpretação experimental de tautomerização por relaxação vibracional. Propõe-se a existência de uma forma zwitteriônica não-planar para o isômero cetônico no estado singlete excitado. A emissão, entretanto, provavelmente ocorre a partir de uma forma planar.

O método semi-empírico MNDO-PM3 mostrou-se ser mais adequado no estudo deste sistema do que o método AM1.

1 Introdução

Há mais de 40 anos atrás, em 1956, o primeiro artigo a respeito da *transferência protônica no estado excitado* (ESPT) foi publicado por A. Weller¹, dando início a uma série de pesquisas cujo crescimento tem aumentado à medida em que novos compostos apresentando esta propriedade e novas aplicações para estes compostos foram surgindo.

A ESPT consiste na reação de deslocamento, geralmente muito rápido (da ordem de picossegundos), de um próton entre dois centros – dentro da mesma molécula, ou entre moléculas diferentes – em consequência da absorção de energia eletrônica pela espécie, com subsequente emissão da espécie formada, em comprimento de onda maior. Em seguida a espécie inicial é regenerada pela retro-transferência do próton, havendo portanto a formação de um ciclo fotofísico.

Mesmo após tantos anos de pesquisa, o mecanismo deste processo ainda possui alguns pontos mais obscuros, havendo surgido, ao longo das investigações, algumas controvérsias quanto à forma da curva de potencial da transferência do próton e quanto às espécies envolvidas no ciclo. O aparecimento, nas últimas décadas, dos métodos quânticos computacionais disponibilizou uma nova ferramenta de grande utilidade para a melhor compreensão destes sistemas, por permitir a obtenção de diversas propriedades físico-químicas através de cálculos.

Os compostos que apresentam esta propriedade singular têm sido investigados por suas aplicações como corantes para *lasers*^{2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13}, estabilizadores contra radiação ultravioleta^{14,15,16,17}, interruptores moleculares em circuitos lógicos^{18,19} e, mais recentemente, como sondas fluorescentes para estudos estruturais em biomoléculas²⁰ e como detetores de radiação ionizante causada por colisões subatômicas em aceleradores de partículas²¹, dentre outras.

Os compostos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis são conhecidos por apresentarem ESIPT – transferência protônica *intramolecular* no estado excitado (*ver Aspectos Históricos*). Dentre estes, encontram-se o 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (HBO), o 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (HBT) e o 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol (HBI) (Figura 1).

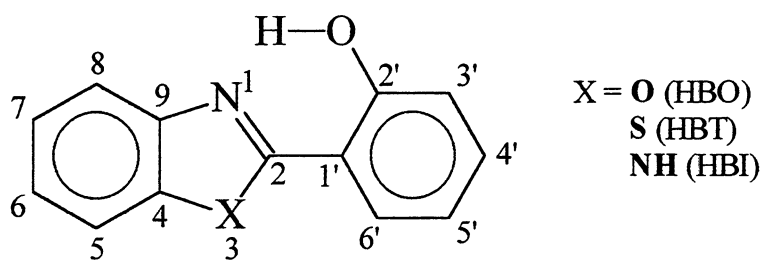


Figura 1: Estrutura dos compostos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis

O ciclo fotofísico realizado por esta série de moléculas é mostrado, qualitativamente, na figura abaixo:

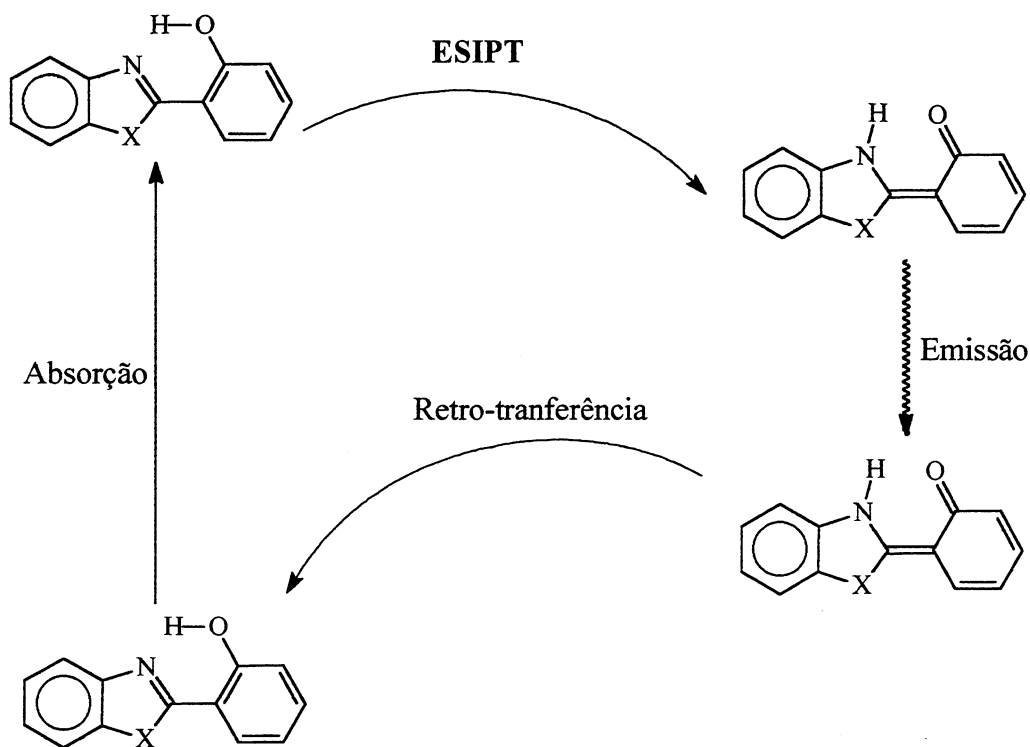


Figura 2: Esquema qualitativo do ciclo fotofísico descrito pelos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis

Este trabalho foi realizado utilizando esta série de compostos – HBO, HBT e HBI – como objeto de um estudo teórico-computacional da ES IPT.

1.1 Aspectos Históricos

Os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis foram muito estudados nas últimas décadas – principalmente HBO e HBT – tanto em trabalhos experimentais como teóricos. A seguir, será apresentado um histórico destes estudos já realizados.

1.1.1 Primeiros espectros

Os primeiros espectros (de absorção) do HBO e HBT foram publicados em 1967 por Cohen e Flavian^{22,23}, em uma série de artigos a respeito das propriedades luminiscentes da *N*-Salicilidenanilina e outros compostos relacionados – dentre estes os benzazóis. Os espectros do HBO e HBT foram obtidos em etanol e trimetilhexanol em várias concentrações (Figura 3 e Figura 4).

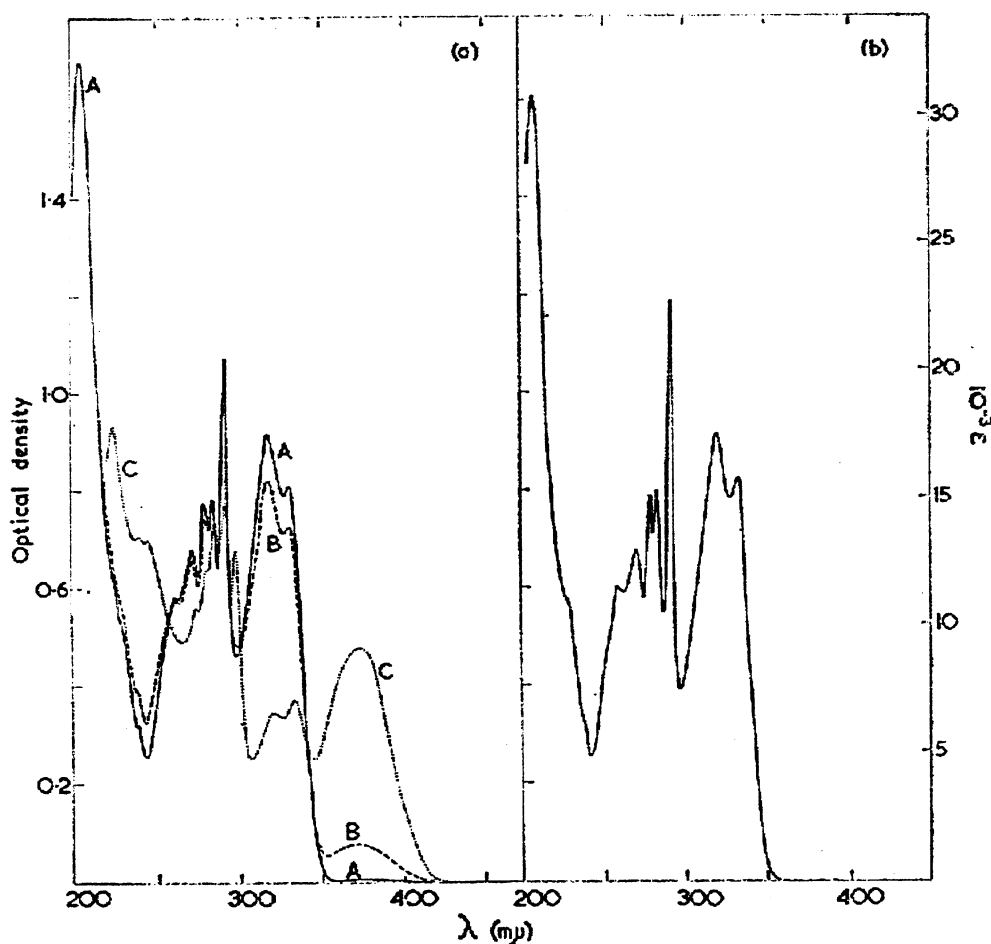


Figura 3: Espectro de absorção do HBO em (a) Etanol $5,32 \times 10^{-4}$ M – célula 1 mm (A), 10 mm (B) e 100 mm (C); (b) Trimetilhexano.²³

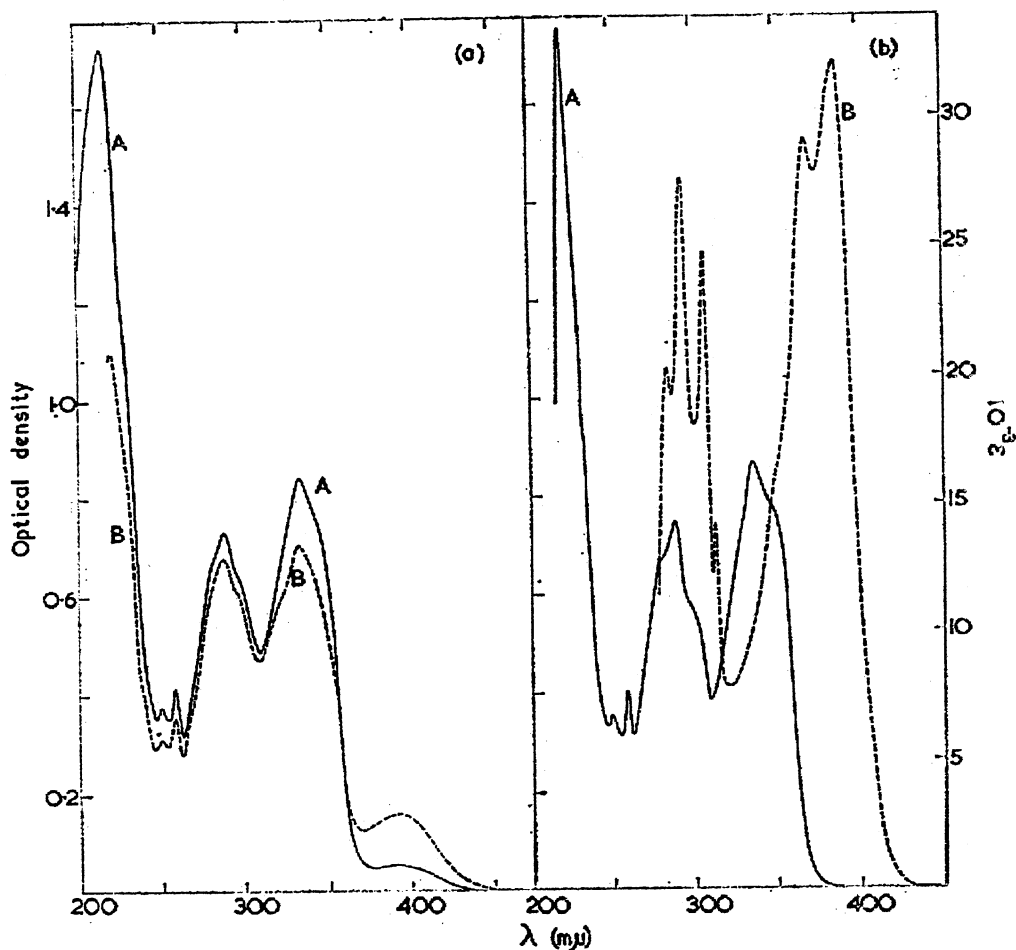


Figura 4: Espectro de absorção HBT em (a) Etanol e (b) Trimetilhexano. (A e B indicam diferentes concentrações e comprimento de célula).²³

Com base nestes espectros e de compostos anilínicos similares, os autores sugerem, pela observação de um grande deslocamento de Stokes entre absorção e emissão, a transferência do próton no estado excitado, formando um tautômero cetônico K (ver Apêndice para a nomenclatura dos isômeros e conformações) – tratado pelos autores como uma forma zwitteriônica – no HBO e HBT e moléculas semelhantes (esquema abaixo).

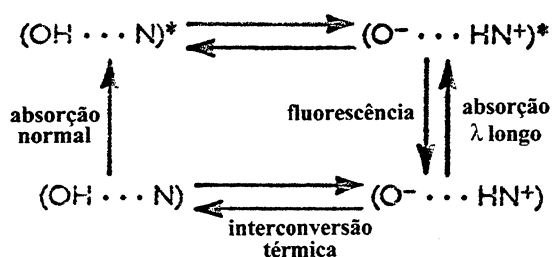


Figura 5: Esquema proposto por Cohen e Flavian para o ciclo fotofísico dos benzazóis.²³

1.1.2 A controvérsia da barreira

Em 1970, Williams e Heller²⁴ publicam um artigo que confirmam os resultados de Cohen e Flavian, mostrando a ocorrência da ESIPT em uma série de benzazóis (HBO, HBT e HBI dentre eles). Os autores consideram a espécie enólica excitada como uma forma “vibracionalmente excitada” da forma cetônica; da mesma forma, no estado fundamental o isômero cetônico seria uma forma vibracional excitada da espécie enólica. Entretanto, é observada uma variação no rendimento quântico de fluorescência entre HBO e HBT, e suas formas deuteradas (DBO e DBT), o que é um indício de existência de uma barreira de ativação no potencial da ESIPT, dado que esta variação provavelmente é devida a uma diferença no grau de tunelamento quântico através do potencial entre hidrogênio e deutério. Possivelmente, este artigo deu início a uma série de questionamentos que ainda se estendem a respeito da forma do potencial da transferência do próton no estado excitado nestas espécies.

Williams e Heller também postularam que a espécie formada após a transferência do próton é um zwitterion, a partir do qual a forma cetônica seria formada, assim com rotâmero K_{trans} (Figura 6).

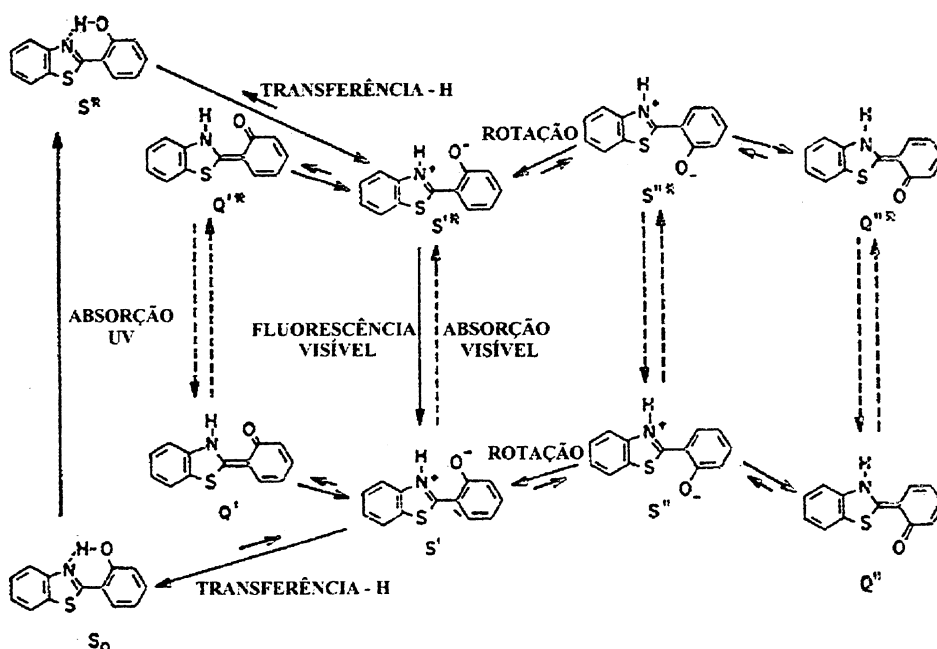


Figura 6: Ciclo proposto por Williams e Heller para o HBT. As espécies S' e S'' são formas zwitteriônicas (*cis* e *trans* respectivamente), Q' e Q'' indicam as formas cetônicas.²⁴

Os autores citam também estudos de pH em estados excitados para explicar a transferência do próton, que mostram a alteração da distribuição eletrônica com a excitação, causando maior acidez nos fenóis e basicidade de *N*-heterocíclicos. A fosforescência não é relatada neste artigo, mas a formação de estados tripletes, apenas da forma cetônica, não é descartada pelos autores, sugerindo, entretanto, que o decaimento seria não-radiativo, pois não se observa luminiscência após um tempo mais longo.

1.1.3 Intermediário X

Em artigo publicado em 1978, Nakagaki *et al*²⁵ indicam, com base em espectros do HBT em diferentes solventes próticos e não-próticos, a existência de um intermediário (denominado “X”) na ESPT, a partir do qual seria formada uma espécie fotocromica P, ou a forma K_{cis}^* (Figura 7).

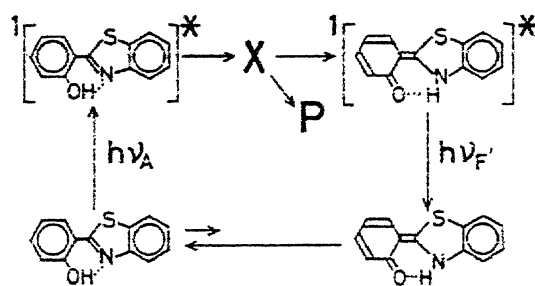


Figura 7: Ciclo proposto por Nakagaki *et al* para o HBT envolvendo um intermediário “X” na ESPT.²⁵

Estudos com moléculas similares que apresentam ES IPT²⁶ sugerem que esta espécie fotocromica P seria o rotâmero *trans* ($^1K^*_{trans}$).

Os autores fazem também uma estimativa da constante de velocidade da ES IPT, como sendo maior do que $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ a 77 K, e maior do que $3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ a 293 K. Assumindo um fator pré-exponencial da equação de Arrhenius de 10^{13} s^{-1} , a altura da barreira para a ES IPT é estimada em no máximo 0,9 kcal/mol.

1.1.4 Novos espectros

Nos anos seguintes, diversos espectros de HBO e HBT foram publicados, sob as mais diversas condições de temperatura, concentração e solvatação. Em 1980, Barbara

*et al*²⁷ obtiveram um espectro de emissão (fluorescência) do HBT em matriz de argônio a 4 K (Figura 8), com boa resolução, observando-se inclusive uma progressão vibracional de cinco a seis membros em torno de 270 cm⁻¹, com máximo em 490 nm. A resolução vibracional é um indício de que a emissão é acompanhada de uma alteração estrutural significativa ao longo de um modo de baixa frequência – possivelmente a rotação da fenila.

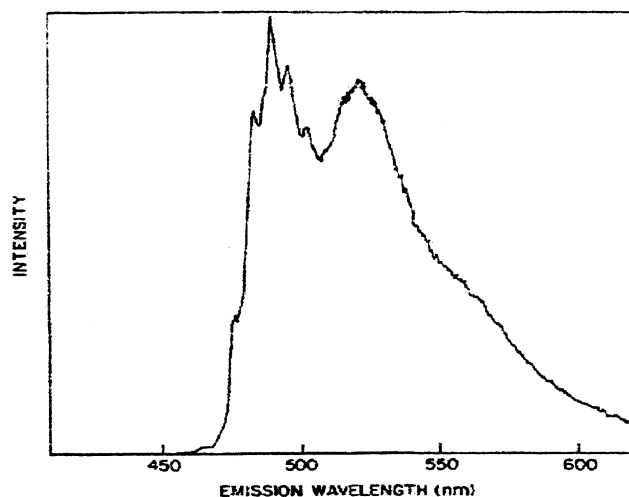


Figura 8: Espectro de emissão do HBT em matriz de argônio a 4K.²⁷

Resultados cinéticos apresentados no mesmo trabalho, a partir de espectros de emissão com resolução temporal em diversas temperaturas indicam a ocorrência de três formas de relaxação da forma enólica excitada: um processo de decaimento não-radiativo, mais lento, na escala de 100 ps, entre 200-293 K; relaxação ou redistribuição vibracional a partir de 4 K, em cerca de 7 ps, aumentando com a temperatura; e o processo mais rápido de transferência do próton, em menos de 5 ps, a temperaturas maiores que 4 K. Estes dados indicam que a relaxação de um estado vibracional mais elevado e a transferência do próton ocorrem em escalas de tempo próximas. Os autores sugerem também que o decaimento não-radiativo envolve o movimento de torção angular em torno da ligação C₂-C₁ (ligação que une os anéis benzazolil e fenólico). Em 1992, Arthen-Engeland *et al*⁵⁷ obtiveram o espectro do HBO, com excelente resolução, em condições similares – matriz de argônio a baixas temperaturas (figura abaixo). A banda de emissão aparece em torno de 460 nm.

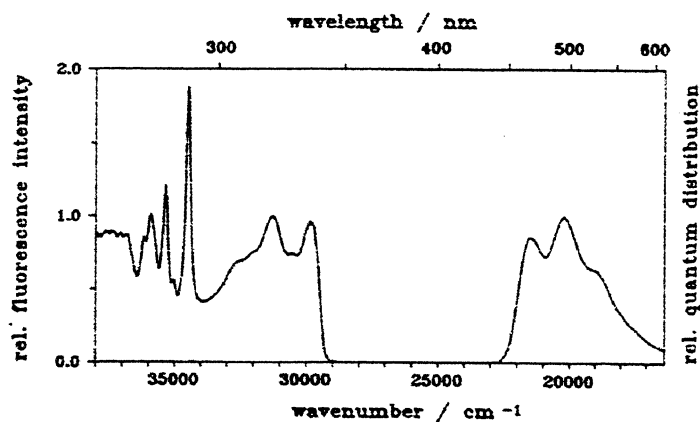


Figura 9: Espectro de absorção e emissão do HBO em matriz de argônio a 11K.⁵⁷

Em 1982, Mordzinski e Grabowska²⁸ publicam espectros do HBO e do derivado metilado 2-(2'-metoxifenil)benzoxazol (MBO), mostrando também a dependência destes com o solvente e a temperatura (Figura 10).

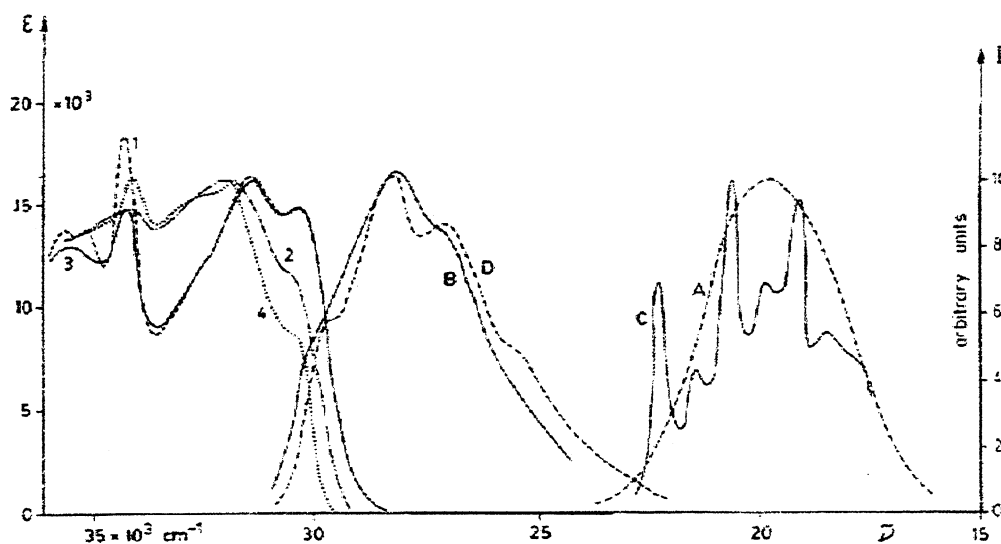


Figura 10: Espectro do HBO e MBO à temperatura ambiente: A e B – fluorescência HBO em acetonitrila (formas *cis* e *cis-open*, respec.); C – fosforescência em 3-metilpentano; D – fluorescência MBO em acetonitrila. 1 – absorção HBO em 3-metilpentano; 2- excitação da emissão B; 3 – excitação da emissão A; absorção MBO em 3-metilpentano.²⁸

No espectro acima, a banda A (~ 500 nm) foi atribuída à emissão da forma cetônica ${}^1K^*$, enquanto a banda B (~360 nm), que aparece apenas em solventes próticos e polares, foi atribuída à forma enólica aberta (${}^1E^*_{cis-open}$). A fosforescência do HBO (a 77 K – banda C) é mostrada pela primeira vez, sendo atribuída à emissão da forma

enólica ${}^3E^*$ (o rendimento quântico, entretanto, é muito baixo – 2×10^{-3}). Segundo os autores, não ocorre a transferência de próton no estado tripleto. Através do estudo cinético, os autores indicam a existência de uma barreira para a ESIPT, pela observação diminuição do rendimento quântico da fluorescência pela substituição OH \rightarrow OD – um indício de tunelamento quântico. Argumenta-se, entretanto, que esta variação no rendimento quântico seja devida à influência da deuteração na velocidade do decaimento não-radiativo. O movimento torsional da molécula no processo de decaimento não-radiativo também é sugerido por estes autores.

Em 1983, em um artigo com enfoque nas formas rotaméricas (*trans*) do HBO, Woolfe *et al*²⁹ apresentam espectros de absorção e emissão do HBO em uma série de solventes de polaridades variáveis. No espectro de absorção (Figura 11), observam-se máximos em 290 nm (sem atribuição) e 320 nm – atribuída à absorção da forma *cis* enólica. Uma banda muito fraca, mais intensa em solventes polares, aparece em torno de 375 nm, atribuída pelos autores ao rotâmero *trans*.

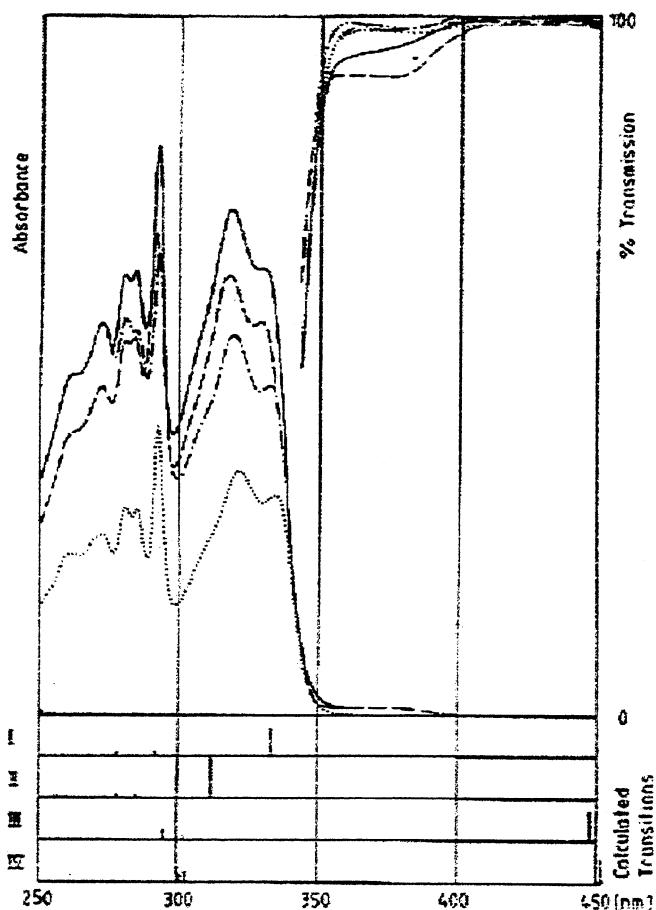


Figura 11: Espectro de absorção do HBO em ciclohexano (· · ·), tetrahidrofurano (- · -), acetonitrila (- - -) e etanol (—). Abaixo do espectro são mostradas as transições calculadas pelo método PPP.²⁹

No espectro de fluorescência (Figura 12), a banda em 475 nm é atribuída à forma ${}^1K^*_{cis}$, e a banda em torno de 360 nm, que aparece apenas em solventes polares próticos, é atribuída às espécies enólicas que não apresentam ponte de hidrogênio intermolecular (*trans* e *open*). A banda intermediária fraca, em 430 nm é obtida pela excitação em 380 nm (comprimento de onda de absorção do rotâmero *trans*), sendo atribuída à espécie cetônica *trans* (${}^1K^*_{trans}$).

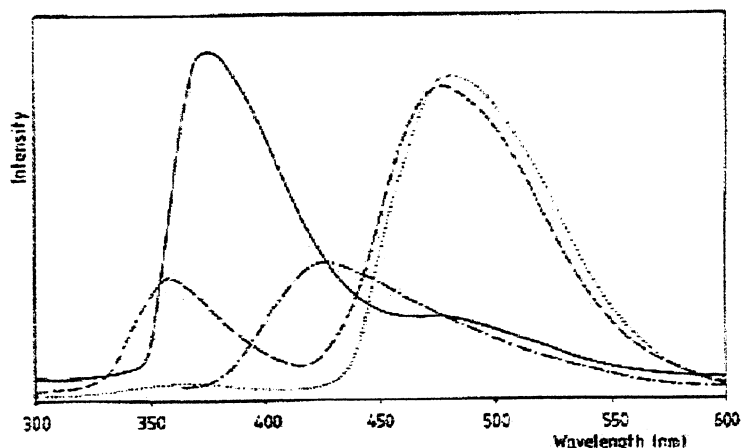


Figura 12: Espectro de fluorescência do HBO em DMSO(—), acetonitrila (---) e ciclohexano (· · ·). Fluorescência em 430 nm (- · -) obtida por excitação a 380 nm em etanol.²⁹

Os estudos cinéticos através de espectros com resolução temporal estimam uma constante de velocidade para a ESIPT no HBO superior a $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. O efeito isotópico (variação no rendimento quântico) na substituição $\text{OH} \rightarrow \text{OD}$ também é observado.

1.1.5 Primeiros estudos teóricos

No mesmo artigo citado acima, Woolfe *et al* apresentam um estudo teórico com métodos quânticos, possivelmente um dos primeiros nestes sistemas, utilizando uma aproximação de cálculo de elétrons π introduzida por Pariser, Parr e Pople (método PPP), sendo este pouco utilizado atualmente. Os cálculos foram realizados assumindo a coplanaridade dos anéis benzazolil e fenólico; segundo os autores, os cálculos com o sistema de anéis perpendicular mostraram pouca concordância com os resultados experimentais. Os autores obtiveram, utilizando o método PPP, as transições (Figura 11) e momentos de dipolo dos isômeros enólico (I) e cetônico (IV) e seus respectivos rotâmeros *trans* (II e III), mostrando concordância razoável com o espectro. A distribuição de carga na forma enólica obtida por esses cálculos mostrou um aumento, com a excitação eletrônica, da densidade negativa no nitrogênio e uma diminuição da mesma no oxigênio fenólico, consistente com o processo de ESIPT.

1.1.6 Relaxação vibracional

Em estudo publicado em 1983, Ding *et al*³⁰, através de espectros de absorção e emissão e de resolução temporal do HBT, determinam que a constante de velocidade da ESIPT neste composto é superior a 10^{12} s^{-1} , sendo uma ordem de magnitude superior à velocidade de relaxação vibracional ($\kappa_{RV} \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$). Assumindo um mecanismo termo-ativado com um fator pre-exponencial de 10^{13} s^{-1} , a energia de ativação, de acordo com os dados cinéticos, deveria ser inferior a 50 cm^{-1} ($\approx 0,15 \text{ kcal/mol}$), supostamente muito pequena comparada com a energia do ponto zero da espécie enólica excitada. Os autores citam, ainda, cálculos que demonstram que processo de tunelamento é ineficiente em sistemas com transferência de próton altamente assimétrica³¹, como é o caso destes benzazóis. Sendo o processo de relaxação vibracional mais rápido que a transferência do próton termo-ativada, e a espécie enólica formada com excesso de energia vibracional, os autores classificam o processo da ESIPT como um tipo especial de relaxação vibracional, sendo o isômero enólico visto como uma forma vibracionalmente excitada do isômero cetônico. Os autores apresentam espectro do HBT similar ao obtido por Barbara⁵, com absorção em torno de 330 nm e fluorescência em 490 nm, atribuída à forma cetônica planar. A fosforescência ou emissão da forma enólica não é observada.

1.1.7 Espectros TA e TSLE

Em 1985, Itoh e Fujiwara¹⁷ publicam um trabalho apresentando espectros do HBO e HBT de absorção transiente (TA) e excitação por laser em duas etapas (TSLE), métodos bastante utilizados nos anos seguintes no estudo da fotofísica dos benzazóis. Os espectros normais de fluorescência apresentados, em 3-metilpentano à temperatura ambiente, mostram emissão em 490 nm (HBO) e 515 nm (HBT). As bandas em comprimento de onda e intensidade menor (360-370 nm) são atribuídas à emissão de espécies enólicas *trans* e/ou *open*. Através dos espectros de TSLE e de resolução temporal (nano e picosegundos), os autores demonstram a existência de duas formas cetônicas no HBT, uma forma *cis* e uma forma *twisted* (anéis perpendiculares) ou *trans*, e de apenas uma forma cetônica no HBO. Nos espectros de TA, as bandas são atribuídas à absorção de tripletes ($T_n \leftarrow T_1$), devido à sensibilidade destas à presença de ar, e no caso do HBO, ao isômero cetônico no estado fundamental, ¹K. Com os resultados

obtidos, os autores propõe o esquema mostrado na figura abaixo (I corresponde a ${}^1K^*_{cis}$, e II a ${}^1K^*_{twisted}$ ou ${}^1K^*_{trans}$).

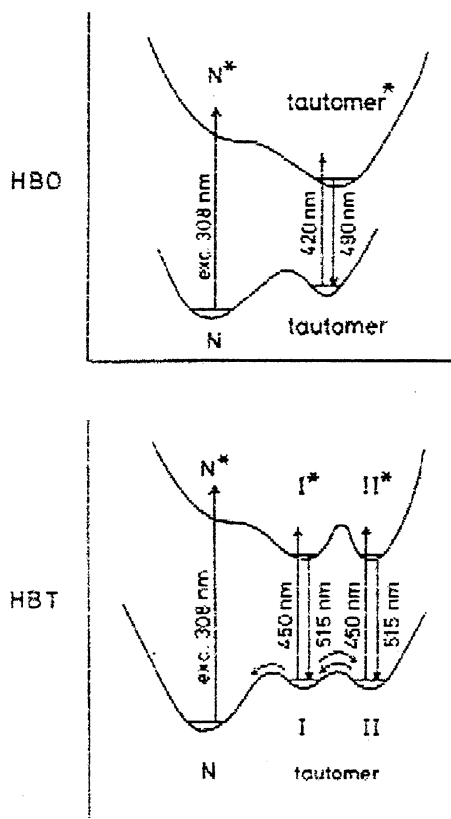


Figura 13: Ciclo fotofísico proposto por Itoh e Fujiwara para o HBO e HBT.¹⁷

A formação de II (K_{trans}) é tida como desprezível a temperaturas inferiores a 230 K. A energia de ativação para o decaimento não-radiativo do isômero cetônico do HBO é calculada em 5,5 kcal/mol. Um forte efeito isotópico $OH \rightarrow OD$ é observado na retro-transferência do próton, cuja velocidade é bastante lenta em relação à ESIPT.

1.1.8 Infravermelho com resolução temporal

Elsaesser e Kaiser⁷ apresentaram, em 1986, um estudo de espectroscopia de infravermelho com resolução de picosegundos sobre o HBT, na região das bandas de OH, NH e C=O. Este estudo confirma definitivamente o processo de ESIPT, pela observação do desaparecimento da banda de OH e formação de bandas de NH e C=O (Figura 14).

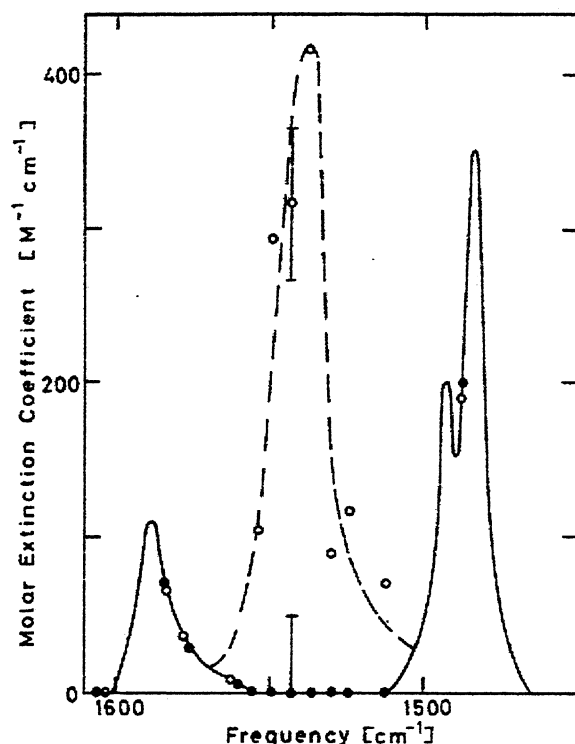


Figura 14: Espectro de Infravermelho do HBT no estado fundamental (pontos cheios, linha sólida) e banda de estiramento C=O no estado singlete excitado (pontos vazados, linha tracejada).⁷

A constante de velocidade da ESIPT para o HBT é estimada como sendo maior que $1,67 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. O isômero cetônico é considerado como sendo planar, devido à baixa frequência de estiramento C=O, reduzida pela ponte de hidrogênio.

1.1.9 Estado tripleto

Em 1986, Mordzinski e Grellmann⁸ publicam um estudo, possivelmente um dos primeiros, sobre o papel dos estados tripletes no ciclo fotofísico do HBO, utilizando espectroscopia com resolução temporal (TA). É observado que, na temperatura ambiente, o decaimento do isômero cetônico é dominado pelo processo termo-ativado não-radiativo, com energia de ativação calculada em $15 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ ($\approx 3,6 \text{ kcal/mol}$), enquanto a temperaturas mais baixas os principais processos de decaimento são a fluorescência e o cruzamento entre sistemas (ISC). Os estados tripletes são ocupados exclusivamente via isômero cetônico, ocorrendo o equilíbrio posterior com a forma enólica (Figura 15).

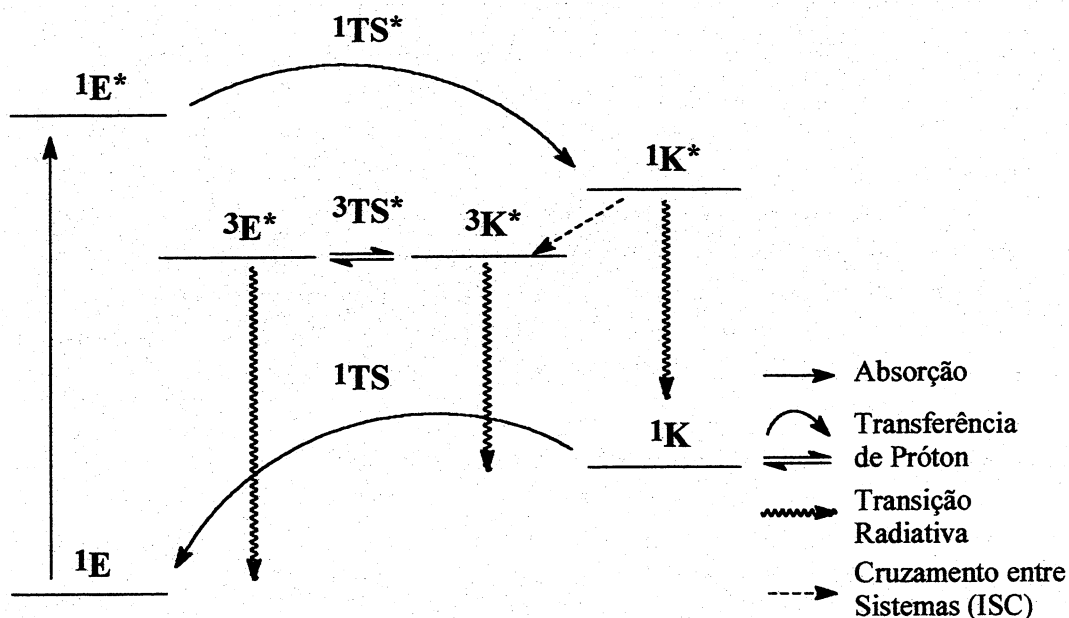


Figura 15: Ciclo fotofísico do HBO envolvendo o estado tripleto.

O ISC a partir do isômero enólico é restringido pela alta velocidade da ESIPT. O decaimento dos estados tripletes é influenciado por aniquilação tripleto-triplete (TTA), especialmente quando a concentração destes é elevada. A diferença de energia entre $1K^*$ e $3K^*$ é pequena ($< 1000 \text{ cm}^{-1}$), e o ISC apresenta efeito isotópico inverso.

Em 1988, Rodríguez Prieto *et al*³² determinaram que as formas E e K do HBO no estado tripleto são isoenergéticas (esquema abaixo), estabelecendo um equilíbrio.

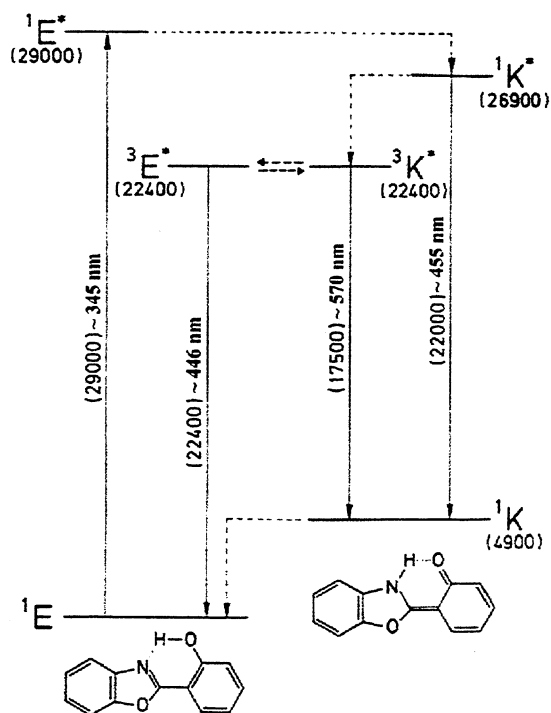


Figura 16: Níveis de energia do HBO (energias em cm^{-1}).³²

Os autores apresentam ainda neste estudo, o espectro de fosforescência do HBO, com boa resolução, a temperaturas abaixo de 140 K, em 3-metilpentano (Figura 17).

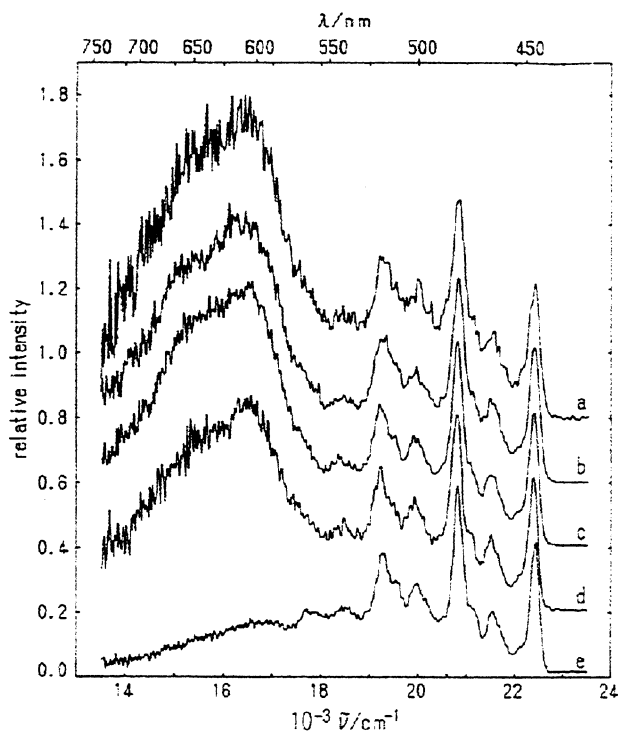


Figura 17: Espectro de fosforescência do HBO em 3-metilpentano em diferentes temperaturas: (a) 140 K; (b) 121 K; (c) 101 K; (d) 90 K; (e) 85 K.³²

A banda em torno de 600 nm corresponde à fosforescência da forma $^3K^*$, o pico em 450 nm é atribuído à fosforescência da forma $^3E^*$ – a resolução desta banda é mais complicada, devido à superposição da fluorescência retardada da forma $^1K^*$, que ocorre em também em torno de 450 nm. (O mesmo espectro foi reproduzido anos mais tarde por Nickel e Ruth¹³). A fluorescência retardada é gerada por TTA (por exemplo, $^3K^* + ^3K^* \rightarrow ^1K^{m*} + ^1K$, onde m denota um estado excitado mais elevado), que é favorecida em altas concentrações de tripletes. Estes autores estimam uma velocidade de retro-transferência do próton mais elevada, sob o argumento da grande diferença de energia $^1K-^1E$.

Também em 1988, Elsaesser *et al*³³ publicam um estudo sobre o envolvimento dos estados tripletes no HBT, através de espectros TA em escala de picosegundos. O mecanismo de população do estado triplete é semelhante ao do HBO, através da forma cetônica. Os autores, entretanto, determinam que o rendimento do ISC no HBT é muito baixo, sendo a via preferencial o decaimento para a forma 1K . O espectro de absorção e emissão sem resolução temporal mostra a absorção em 340 nm e fluorescência em 530 nm. Duas outras bandas de emissão aparecem em solventes em solventes polares – 470 nm (atribuída ao ânion HBT⁻) e 380 nm (atribuída a complexos HBT/água, que não sofrem ESIPT).

Em 1989, Grellman, Mordzinski e Heinrich³⁴ apresentam novo estudo do estado triplete do HBO, utilizando resolução temporal (fotólise de pulso *laser*), confirmando alguns resultados anteriores (alto rendimento de ISC a baixas temperaturas, isômeros E e K isoenergéticos no estado triplete), e determinando a existência de uma barreira na transferência do próton no triplete ($^3K^* \rightarrow ^3E^*$), estimada entre 30 e 50 kJ/mol (aproximadamente 7 a 12 kcal/mol). Um potencial simétrico de dois mínimos é sugerido para a ESIPT no estado triplete. O efeito isotópico na substituição OH \rightarrow OD também é observado nesta transferência.

Al-Soufi, Grellmann *et al*^{35,36}, em dois artigos de 1991, confirmam, através de estudos cinéticos sobre espectros de absorção transiente, a existência da barreira, do efeito isotópico e do equilíbrio entre as formas enólica e cetônica no triplete.

Em artigo de 1990, Al-Soufi *et al*⁵⁵ também detecta o estado triplete do HBT sob certas condições. Como em baixas temperaturas a fosforescência do isômero enólico é observada apenas em solventes próticos, os autores presumem que a forma $^3E^*$ é mais energética que a forma $^3K^*$, pois a forma enólica não pode ser ocupada a temperaturas

mais baixas. O mesmo resultado é observado por Chou *et al*³⁷ (1991), que apresentam espectro de fosforescência do HBT a 77 K em metilciclohexano, com máximo em 650 nm, atribuído ao isômero ³K_{cis}.

Em 1992, Nagaoka *et al*³⁸ e Tero-Kubota *et al*³⁹ também observam, usando a técnica de ressonância magnética paramagnética com resolução temporal (TREPR), que a espécie ³E* é mais energética que a forma ³K* no HBT, determinando também que a razão [³E*]/[³K*] varia com o caráter prótico do solvente, o que não ocorre no HBO. Posteriormente, um novo estudo do grupo de Nagaoka⁴⁰ sugere que a forma enólica no triplete aparece em conformação *trans* ou *open* ligada intermolecularmente ao solvente prótico.

Nakamura *et al*⁴¹ em 1993, usando também a TREPR no HBO, identificam uma terceira conformação enólica – ³E*_{trans} - no estado triplete, além das formas ³E*_{cis} e ³K*_{cis}. Estes autores estimam a constante de velocidade da transferência do próton no estado triplete em $8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

1.1.10 Efeito do solvente

Becker *et al*¹⁹ publicaram em 1987 um extenso estudo da fotofísica do HBT, MBT e HBTH⁺ (forma protonada do HBT) em diversos solventes de diferentes polaridades e caráter prótico, mostrando as diferenças que ocorrem no ciclo de acordo com o tipo de solvente. O produto principal da ESIPT nos solventes usados é uma forma zwitteriônica *cis*, em solventes próticos, e uma forma *twisted* e/ou *trans*, em solventes não-próticos. Em solventes próticos, o HBT também pode existir como um complexo [HBT-solvente], formando a espécie aniônica HBT⁻ quando excitada, ao perder o próton para o solvente. A partir de espectros de TA, os autores demonstram que não há absorção triplete-triplete em solventes não-próticos (contrário aos resultados de Itoh e Fujiwara), porém esta ocorreria em solventes próticos. Em qualquer solvente, a velocidade da retro-transferência é observada como sendo muito menor do que a da ESIPT. Os autores também apresentam cálculos utilizando os métodos PPP e INDO/S com CI simples (*ver Método*), obtendo energias de transição (π - π^*) bastante próximas do experimental no caso da absorção. No caso da emissão a concordância é menor, segundo os autores, possivelmente devido a distorções na geometria planar *cis*. Os resultados do método PPP indicaram um aumento da densidade de carga π no nitrogênio após a excitação, e um surpreendente pequeno aumento da mesma também no oxigênio

fenólico – sugerindo que o “controle” da ESIPT estaria no aumento da basicidade no nitrogênio.

Em artigo publicado em 1987, Elsaesser e Schmetzer⁴² analisam o comportamento do HBT em solventes polares próticos, identificando a formação do ânion HBT⁻ em meio básico (piridina/etanol aq.), com absorção em 400 nm.

Os resultados de Elsaesser são confirmados por Potter e Brown⁴³, em um estudo de 1988, do HBT em solventes polares em diversos pH. A absorção do ânion HBT⁻ é observada em 380 nm, e a emissão em 460 nm. A absorção da forma enólica e emissão da forma cetônica são observadas em 330 e 370 nm, respectivamente. Em meio básico, identificam a forma catiônica HBTH⁺, com absorção em 370 nm e emissão em 440 nm.

A influência de solventes polares no estado triplete do HBO foi estudada por Yang *et al*⁴⁴ em 1996, sendo observado pelos autores que nestes solventes a forma enólica ³E* é mais estável (menor energia) que a forma cetônica ³K*; e, em solventes próticos, o ISC pode ocorrer a partir da forma enólica *trans*.

1.1.11 Espectroscopia de resolução de femtossegundo

Laermer *et al*⁴⁵ apresentaram em 1988 um estudo da cinética do ciclo do HBT usando resolução de femtossegundos, o qual forneceu uma estimativa de formação do estado ¹K* de 170 ± 20 fs. Os autores sugerem que o processo de ESIPT é sem barreira (esquema abaixo), dado que as escalas de tempo da transferência do próton e da relaxação vibracional são semelhantes, sendo o processo, portanto, uma redistribuição vibracional a partir de uma forma enólica com excesso de energia vibracional.

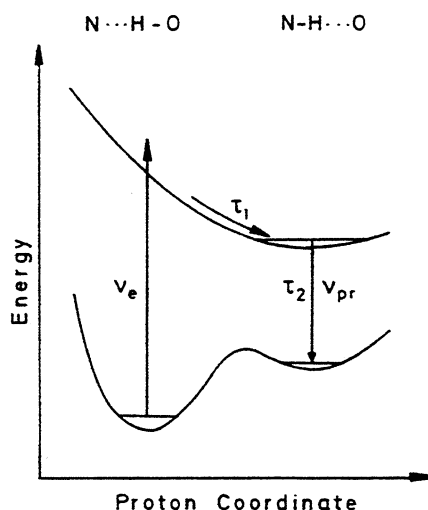


Figura 18: Esquema da superfície de energia potencial do HBT nos estados fundamental e excitado.⁴⁵

A retro-transferência do próton seria um processo mais lento (mais de 5 ns), com uma barreira de potencial.

Em outro estudo publicado em 1991⁴⁶, os mesmos autores determinam o tempo de formação do análogo deuterado do HBT (DBT) em 150 ± 20 fs, concluindo que não há efeito isotópico apreciável na ESIPT. A não-existência deste efeito indica um processo sem barreira, do tipo redistribuição vibracional, cuja velocidade é determinada pelo período de vibrações de baixa frequência após a excitação, entre 50 e 200 cm^{-1} .

1.1.12 Modelos de potencial da ESIPT

Em 1989, Barbara *et al*⁴⁷ apresentam um estudo geral de moléculas que apresentam ESIPT, dentre elas o HBT, sobre os potenciais de transferência do próton. Para o HBT, os autores sugerem um dos dois tipos de potencial que aparecem na figura abaixo, onde o modelo A representa uma transferência sobre uma barreira pequena, com possível contribuição de tunelamento, enquanto o modelo B representa um modelo em que a transferência é um tipo de relaxação vibracional.

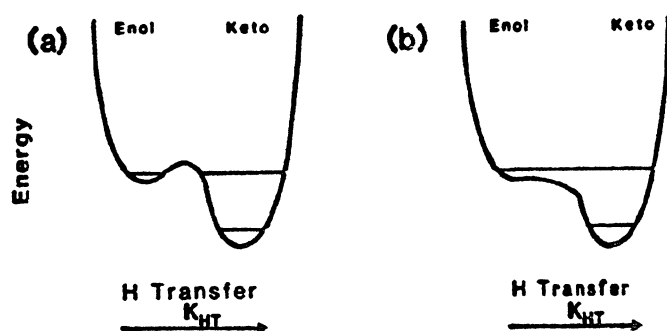


Figura 19: Alternativas de curvas de potencial para a ESIPT.⁴⁷

1.1.13 Teoria do plano nodal da função de onda

No artigo citado acima, os autores mencionam um trabalho publicado por Nagaoka e Nagashima^{48,49}, onde estes explicam a maior estabilidade da forma cetônica em relação à enólica no estado excitado dos benzazóis – o que forçaria a ESIPT – fazendo uma comparação com os estados excitados do benzeno (figura abaixo).

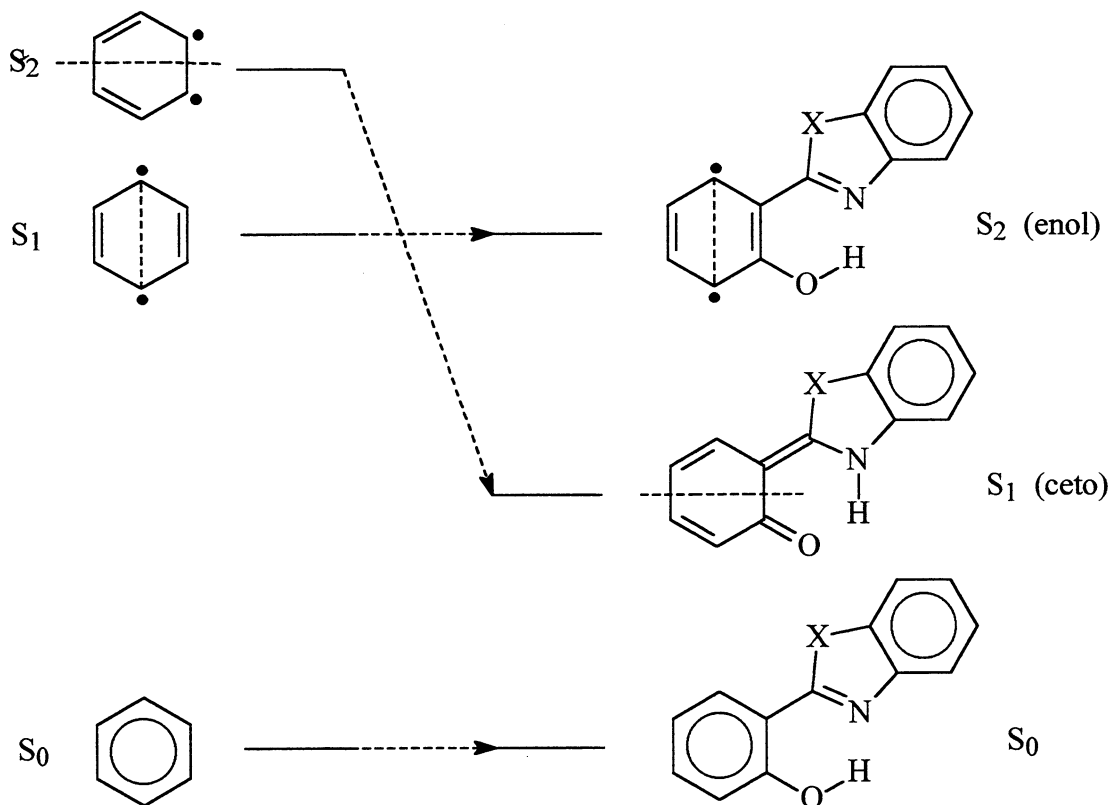


Figura 20: Diagrama dos primeiros estados eletrônicos do benzeno e dos benzazóis

O isômero cetônico, nos benzazóis, é estabilizado por um plano nodal da função de onda que passa através das ligações C₂'-C₃' e C₄'-C₅'. A linha tracejada indica o plano nodal, que passa perpendicularmente ao plano da molécula. Observa-se que os elétrons isolados (pontos pretos) no estado S₂ do benzeno formam as ligações duplas C₂'=O e C₂'-C₁' nos benzazóis, estabilizando a forma ceto.

1.1.14 HBI

Em 1986, aparece um dos primeiros estudos sobre o HBI, publicado por Sinha e Dogra⁵⁰, apresentando espectros de absorção e emissão deste (e da forma metilada MBI) em diferentes solventes e diferentes pH. O espectro de absorção é similar aos do HBO e HBT, com máximos em torno de 290 nm e 320-330 nm. A emissão ocorre em uma faixa de 430 a 470 nm, de acordo com o solvente.

Catalán *et al*⁵¹, em 1990, apresenta alguns resultados de cálculos com o HBI (e HBO), além de ressaltar suas qualidades como corante laser e propriedades fotoprotetoras, devido ao seu elevado rendimento quântico de fluorescência, em relação a HBO e HBT. No estudo, os autores utilizam os métodos semi-empíricos INDO⁵² (otimização geométrica) e CNDO/S (transições). Os cálculos mostram a transferência de carga do anel benzazolil para o anél fenólico nas duas moléculas ao sofrerem excitação eletrônica. Os comprimentos de onda de absorção calculados pelos autores foram de 321,7 nm para o HBI e 319,5 nm para o HBO. A figura abaixo mostra os potenciais da ESIPT propostos para o HBI e o HBO, mostrando uma barreira de ativação um pouco mais alta para o primeiro.

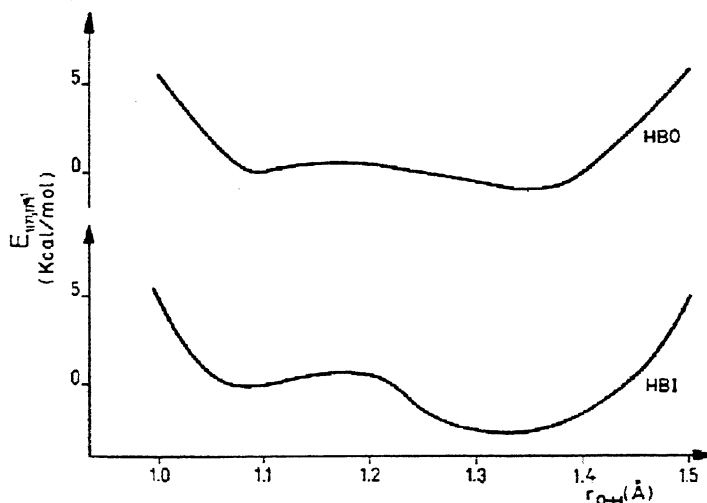


Figura 21: Curvas de potencial para ESIPT no HBO e HBI.⁵¹

O HBI foi estudado em solução aquosa e etanólica por Das *et al*⁶⁰ em 1994. Os resultados indicaram que a água tem maior poder de dissociação da ponte de hidrogênio intramolecular, resultando em maior rendimento de fluorescência da forma enólica (atribuída pelos autores à conformação *trans-open*, ao invés da *cis-open*). Em etanol, a ponte de hidrogênio permanece inalterada e a fluorescência é devida ao isômero cetônico. Os autores indicam também uma variação do rendimento de fluorescência das formas enólica e cetônica com a temperatura, sendo esta devida à alterações na população dos rotâmeros *cis* e *trans-open* no estado fundamental.

Um extenso estudo do HBI em solução foi publicado por Mosquera *et al*⁵³ em 1996. Os autores detectam a formação do ânion HBI⁻ em meio básico, e do cátion HBIH⁺ em meio ácido, cujas bandas de absorção aparecem em comprimentos de onda maior do que nas formas neutras (acima de 360 nm).

1.1.15 Retro-transferência do próton

Novos espectros de TA e TSLE do HBT, obtidos por Brewer *et al*⁵⁴ em 1990, sugerem um mecanismo de retro-transferência envolvendo um equilíbrio entre as espécies *twisted* e *trans*, conforme a figura abaixo.

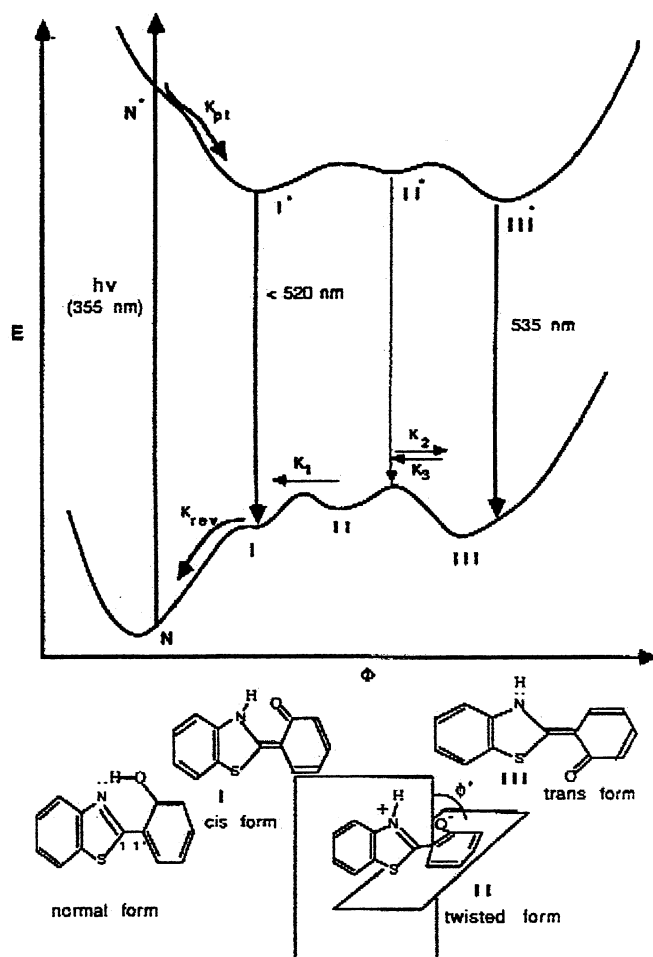


Figura 22: Curvas de potencial do HBT em solventes apróticos proposto por Brewer *et al.*⁵⁴

Observa-se que as superfícies de potencial no estado excitado e fundamental são diferentes. A baixa velocidade da reação de retro-transferência seria devida ao equilíbrio *cis* → *twisted* ↔ *trans*.

Em artigo do mesmo ano, Al-Soufi *et al.*⁵⁵ contestam o mecanismo proposto por Brewer, sugerindo um mecanismo de retro-transferência bimolecular a partir da forma *trans*, onde o hidrogênio é transferido entre duas moléculas do benzazol:

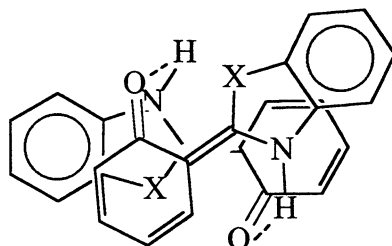


Figura 23: Mecanismo bimolecular de retro-transferência no estado fundamental

O mecanismo é proposto com base na cinética de segunda ordem obtida para o decaimento de ${}^1K_{trans}$. Este mecanismo também é aceito por Chou *et al*³⁷, que atribuem a espécie transiente de vida longa à esta forma *trans*. Esta atribuição é confirmada por Nagaoka *et al*⁴⁰. A dinâmica lenta no estado fundamental seria resultado da transformação da forma ${}^1K_{trans}$ na forma ${}^1K_{cis}$, sendo a transferência do próton a partir desta mais rápida (constante de velocidade maior que $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$).

No HBO, a espécie ${}^1K_{trans}$ é observada após nova análise de espectros TA feita por Stephan e Grellmann⁵⁶, em 1995. Este grupo de pesquisadores havia anteriormente atribuído a espécie transiente ao estado triplete do HBO, cujo decaimento de segunda ordem seria explicado em termos de aniquilação triplete-triplete. A formação desta espécie *trans* é termo-ativada, com maior rendimento em temperaturas mais elevadas. Com base nesses resultados, os autores sugerem que o mesmo mecanismo bimolecular de retro-transferência do próton entre duas espécies *trans* proposto para o HBT pode ser aplicado também ao HBO.

1.1.16 Cálculos MNDO/H

Em 1992, Arthen-Engeland *et al*⁵⁷ publicam um estudo do HBO onde utilizam o método semi-empírico MNDO/H – uma modificação do método MNDO que inclui parametrização para pontes de hidrogênio. Como resultado dos cálculos, os autores observam que a forma cetônica no estado excitado (${}^1K^*$), quando otimizada completamente, apresenta uma geometria não-planar, com ângulo diedro de 37° graus entre os anéis benzazolil e fenólico, com energia inferior à da forma enólica (${}^1E^*$). A otimização *sob restrição de planaridade* (simetria C_s) resulta em uma forma cetônica com energia 3,5 kcal/mol superior à da forma enólica excitada. Esta forma planar é interpretada como sendo um estado de transição para a ESIPT. O mecanismo que os autores propõem para a ESIPT seria um deslocamento inicial do hidrogênio por uma distância curta, seguido de um movimento torsional em direção ao mínimo não-planar.

De acordo com o potencial modelo proposto nesse estudo, a reação de transferência do próton seria um híbrido entre uma transferência através de uma barreira (ESIPT propriamente dita) e uma relaxação vibracional intramolecular - a via preferencial seria determinada de acordo com o excesso vibracional da forma enólica excitada. Por exemplo, a excitação do HBO em 310 nm em ciclohexano, que corresponde a um excesso de energia vibracional de 2800 cm^{-1} na forma ${}^1E^*$, resultaria

em uma transferência com 70% de “caráter ESIPT” e o restante seria uma redistribuição vibracional. Uma excitação maior, caso do HBT excitado em 310 nm, diminui o “caráter ESIPT”, favorecendo a relaxação vibracional, como indicado nos estudos de resolução de femtossegundos de Laermer⁴⁵ e Frey⁴⁶.

1.1.17 Cálculos AM1

No início da década de 90 surgem os primeiros estudos dos benzazóis utilizando o método quântico semi-empírico AM1⁵⁸, sendo este bastante utilizado principalmente pela sua parametrização adequada para pontes de hidrogênio. Alguns autores (Nagaoka *et al*⁴⁰), entretanto, chegaram a contra-indicar a utilização do método AM1 nestes sistemas, ao obter geometrias não-planares para o HBT no estado fundamental (o que consiste com resultados experimentais).

Em 1991, Chou *et al*³⁷ utilizam resultados de cálculos utilizando o método AM1 para obter uma estimativa da diferença de energia entre as formas enólica e cetônica do HBT no estado tripleto. A energia da forma cetônica é calculada como sendo 7,25 kcal/mol maior do que a da forma enólica no estado fundamental. Com base nesta diferença e acrescentando a energia da transição $^1E \leftarrow ^3E^*$ e $^1K \leftarrow ^3K^*$, cujos valores são obtidos experimentalmente a partir da origem das bandas no espectro (transição 0,0) – 482 nm e 580 nm, respectivamente – a diferença de energia entre as formas $^3E^*$ e $^3K^*$ é estimada em torno de 1000 cm^{-1} (a forma enólica sendo mais energética).

Em artigo de 1992, Das *et al*⁵⁹ apresentam um estudo experimental e teórico sobre o HBI, utilizando o método AM1. Estes indicaram que a conformação enólica mais estável do HBI é a *trans-open* (fig. abaixo), e não a conformação *cis*, como ocorre no HBO e HBT.

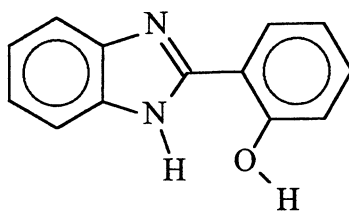


Figura 24: Conformação mais estável (*trans-open*) do isômero enólico do HBI, segundo o método AM1.

Segundo os cálculos, a forma *trans-open* é 0,46 kcal/mol mais estável que a forma *cis* no estado fundamental, e 3,25 no estado singleto excitado (tabela abaixo).

Tabela I: Energia relativa das conformações do HBI nos estados fundamental e singlete excitado calculada pelos métodos AM1 e CNDO/S-CI.⁵⁹

| Espécie | Energia (kcal/mol) | |
|--------------------------------------|--------------------|----------------|
| | S ₀ | S ₁ |
| ¹ E _{trans-open} | 0,00 | 91,08 |
| ¹ E _{cis} | 0,46 | 94,54 |
| ¹ K _{cis} | 8,99 | 84,17 |

Experimentalmente, esta diferença de energia no estado fundamental é estimada em 0,5 kcal/mol. Os autores afirmam que as duas espécies são interconvertíveis no estado fundamental mas não no estado excitado – a barreira de interconversão calculada é de 3,7 kcal/mol no primeiro e 11,9 kcal/mol no segundo. Utilizando as geometrias otimizadas pelo método AM1, os autores obtiveram a energia das transições utilizando o método CNDO/S-CI, com 64 configurações (*ver Método*).

A absorção tem máximo em 310 nm (atribuído à forma E_{trans-open}) e 335 nm (E_{cis}), e a emissão apresenta máximos em 350 nm (emissão de E_{trans-open}) e 450 nm (emissão da forma cetônica – ¹K*). A intensidade de emissão da forma cetônica é bastante reduzida a 77 K, indicando que a forma *trans* é predominante a essa temperatura, pela sua maior estabilidade. O ciclo fotofísico do HBI proposto pelos autores é mostrado abaixo.

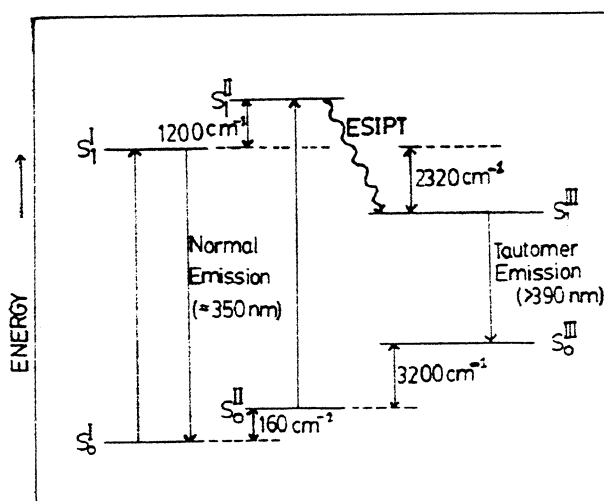


Figura 25: Níveis de energia no HBI (I → E_{trans-open}; II → E_{cis}; III → K_{cis})⁵⁹

Em 1994, os mesmos autores publicam outro estudo utilizando os método AM1 e CNDO/S-CI⁶⁰. Neste novo trabalho, os autores incluem cálculos para o HBO, além de acrescentarem cálculos do estado tripleto. A barreira de interconversão dos rotâmeros *cis* e *trans* calculada para o HBO indica que, da mesma forma que no HBI, a rotação ocorre apenas no estado fundamental, onde a barreira é mais baixa (Tabela II).

Tabela II: Barreiras de interconversão (em kcal/mol) entre os rotâmeros *cis* e *trans* do HBO e HBI calculadas pelos métodos AM1 e CNDO/S-CI.⁶⁰

| HBO | | | HBI | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| S ₀ | S ₁ | T ₁ | S ₀ | S ₁ | T ₁ |
| 2,51 | 13,09 | 12,11 | 4,6 | 13,8 | 12,4 |

O método AM1 foi utilizado por Lavtchieva *et al*⁶¹ em 1993, em conjunto com um tratamento dinâmico da transferência do próton com base na teoria da perturbação dependente do tempo, para obter uma estimativa da constante de velocidade da transferência do hidrogênio entre dois átomos pesados. Este estudo foi realizado no HBO. A otimização geométrica foi feita nos estados S₀, S₁ e T₁, utilizando o algoritmo de *eigenvector following* (EF). A otimização completa da forma cetônica no estado tripleto gerou uma geometria não-planar, com torção entre os anéis (diedro) de 57° (Figura 26).

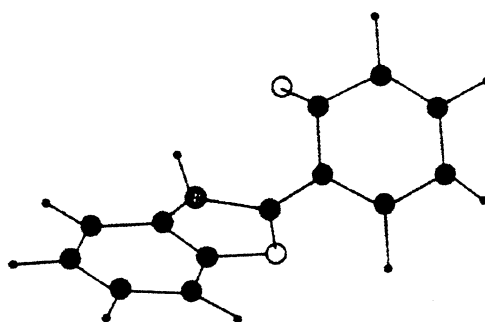


Figura 26: Geometria da forma cetônica do HBO no estado tripleto obtida pelo método AM1 (UHF).⁶¹

Segundo os autores, o modelo dinâmico utilizado se aplica melhor a processos de transferência de próton através de “tunelamento profundo” (ou seja, por uma barreira de ativação considerável), portanto ele foi aplicado à ESIPT no estado tripleto, no qual os

estudos cinéticos experimentais indicam que exista uma barreira de ativação maior. A melhor concordância com os resultados experimentais foi obtida pelo mecanismo não-planar (transferência do próton entre a forma cetônica não-planar e a forma enólica). Nos estados S_0 e S_1 , os autores sugerem que a transferência do próton ocorre através de uma barreira baixa, próxima do nível vibracional zero.

Um dos trabalhos mais extensos aplicando o método AM1 no estudo do HBO e HBT foi publicado por Enchev em 1994⁶². O autor realizou a otimização geométrica das formas enólica e cetônica do HBO e HBT nos estados S_0 e T_1 (UHF), incluindo os estados de transição. Os parâmetros geométricos obtidos estão apresentados na tabela abaixo, reproduzida do próprio artigo, incluindo valores experimentais para a forma enólica^{63,64}.

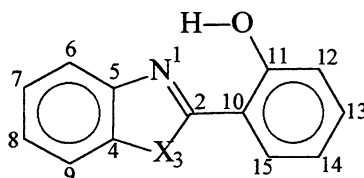
Tabela III: Distâncias calculadas pelo método AM1 das formas E, K e TS do HBO nos estados S_0 e T_1 ⁶². (Dados experimentais da forma enólica da ref. 63)

| Ligação | Forma Ceto | | Exp. | Forma Enol | | Estado de Transição | |
|---------|------------|-----------|-------|------------|-----------|---------------------|-----------|
| | S_0 | (T_1) | | S_0 | (T_1) | S_0 | (T_1) |
| NI-C2 | 1.388 | (1.409) | 1.346 | 1.333 | (1.453) | 1.362 | (1.357) |
| NI-C5 | 1.404 | (1.422) | 1.403 | 1.411 | (1.339) | 1.400 | (1.397) |
| C2-O3 | 1.414 | (1.418) | 1.319 | 1.429 | (1.438) | 1.401 | (1.438) |
| O3-C4 | 1.409 | (1.399) | 1.376 | 1.394 | (1.394) | 1.410 | (1.390) |
| C4-C5 | 1.433 | (1.437) | 1.406 | 1.438 | (1.477) | 1.440 | (1.448) |
| C4-C9 | 1.380 | (1.384) | 1.368 | 1.386 | (1.376) | 1.382 | (1.387) |
| C5-C6 | 1.391 | (1.392) | 1.366 | 1.398 | (1.429) | 1.395 | (1.406) |
| C6-C7 | 1.401 | (1.403) | 1.382 | 1.394 | (1.391) | 1.397 | (1.397) |
| C7-C8 | 1.395 | (1.397) | 1.405 | 1.402 | (1.408) | 1.399 | (1.405) |
| C8-C9 | 1.403 | (1.404) | 1.355 | 1.396 | (1.412) | 1.399 | (1.402) |
| C2-C10 | 1.384 | (1.459) | 1.439 | 1.451 | (1.396) | 1.423 | (1.430) |
| C10-C11 | 1.464 | (1.468) | 1.472 | 1.410 | (1.432) | 1.440 | (1.474) |
| C10-C15 | 1.437 | (1.381) | 1.306 | 1.410 | (1.431) | 1.412 | (1.405) |
| C11-C12 | 1.463 | (1.461) | 1.344 | 1.414 | (1.412) | 1.434 | (1.465) |
| C12-C13 | 1.352 | (1.381) | 1.411 | 1.384 | (1.393) | 1.370 | (1.375) |
| C13-C14 | 1.436 | (1.407) | 1.286 | 1.401 | (1.406) | 1.417 | (1.414) |
| C14-C15 | 1.356 | (1.412) | 1.429 | 1.386 | (1.386) | 1.373 | (1.397) |
| C11-O16 | 1.252 | (1.254) | 1.208 | 1.366 | (1.367) | 1.305 | (1.250) |
| NI-H17 | 0.996 | (1.001) | 2.67 | 2.165 | (2.156) | 1.236 | (2.959) |
| O16-H17 | 2.169 | (2.280) | | 0.970 | (0.968) | 1.362 | (2.313) |

Tabela IV: Distâncias calculadas pelo método AM1 das formas E, K e TS do HBT nos estados S_0 e T_1 ⁶². (Dados experimentais da forma enólica da ref. 64)

| Ligação | Forma Ceto | | Exp. | Forma Enol | | Estado de Transição | |
|---------|------------|-----------|-------|------------|-----------|---------------------|-----------|
| | S_0 | (T_1) | | S_0 | (T_1) | S_0 | (T_1) |
| N1-C2 | 1.381 | (1.375) | 1.280 | 1.327 | (1.438) | 1.358 | (1.346) |
| N1-C5 | 1.399 | (1.395) | 1.404 | 1.399 | (1.332) | 1.391 | (1.389) |
| C2-S3 | 1.742 | (1.692) | 1.749 | 1.751 | (1.747) | 1.721 | (1.757) |
| S3-C4 | 1.704 | (1.655) | 1.757 | 1.687 | (1.698) | 1.701 | (1.684) |
| C4-C5 | 1.428 | (1.441) | | 1.435 | (1.477) | 1.435 | (1.447) |
| C4-C9 | 1.390 | (1.402) | 1.399 | 1.396 | (1.380) | 1.394 | (1.395) |
| C5-C6 | 1.403 | (1.412) | 1.369 | 1.410 | (1.439) | 1.408 | (1.416) |
| C6-C7 | 1.392 | (1.388) | 1.386 | 1.385 | (1.387) | 1.386 | (1.390) |
| C7-C8 | 1.399 | (1.407) | 1.365 | 1.405 | (1.407) | 1.404 | (1.406) |
| C8-C9 | 1.393 | (1.389) | 1.377 | 1.386 | (1.408) | 1.388 | (1.395) |
| C2-C10 | 1.386 | (1.428) | 1.481 | 1.453 | (1.400) | 1.428 | (1.434) |
| C10-C11 | 1.465 | (1.472) | 1.411 | 1.409 | (1.432) | 1.438 | (1.474) |
| C10-C15 | 1.439 | (1.410) | 1.389 | 1.410 | (1.432) | 1.414 | (1.405) |
| C11-C12 | 1.466 | (1.464) | 1.422 | 1.416 | (1.413) | 1.435 | (1.466) |
| C12-C13 | 1.351 | (1.373) | 1.349 | 1.383 | (1.391) | 1.369 | (1.374) |
| C13-C14 | 1.436 | (1.416) | 1.359 | 1.401 | (1.406) | 1.418 | (1.414) |
| C14-C15 | 1.356 | (1.393) | 1.356 | 1.384 | (1.385) | 1.373 | (1.397) |
| C11-O16 | 1.252 | (1.252) | 1.305 | 1.366 | (1.365) | 1.304 | (1.248) |
| N1-H17 | 1.000 | (0.996) | 2.605 | 2.107 | (2.087) | 1.230 | (3.642) |
| O16-H17 | 2.108 | (2.156) | | 0.971 | (0.970) | 1.357 | (2.203) |

Legenda:



Da mesma forma que no estudo de Lavtchieva *et al* citado acima, a otimização da forma ³K* também resultou em uma geometria não-planar. No estado triplete, as barreiras de transferência calculadas foram bastante elevadas (50 kcal/mol no HBO e 47,4 kcal/mol no HBT). Os estados de transição apresentaram geometrias não-planares (hidrogênio fenólico fora do plano no HBO; anel fenólico torcido na direção do benzazólico no HBT). No estado fundamental, as barreiras de transição são menores (20 kcal/mol no HBO e 18,5 kcal/mol no HBT) e as geometrias do estado de transição são planares. Enchev utilizou também o método semi-empírico espectroscópico CNDO/S-CI (com 441 configurações – 21 orbitais ocupados x 21 orbitais virtuais) para obter as energias das transições eletrônicas. De acordo com os resultados obtidos, o autor sugere que a ESIPT (no estado singlete excitado) ocorre entre os estados S_1 da forma enólica para o estado S_2 da forma cetônica – dada a proximidade energética dos níveis – seguida da

conversão interna $S_2 \rightarrow S_1$. Pela mesma razão, o ISC ocorreria entre os estados S_1 (da forma ${}^1K^*$) para o estado T_3 , seguida de conversão interna $T_3 \rightarrow T_1$ (Figura 27).

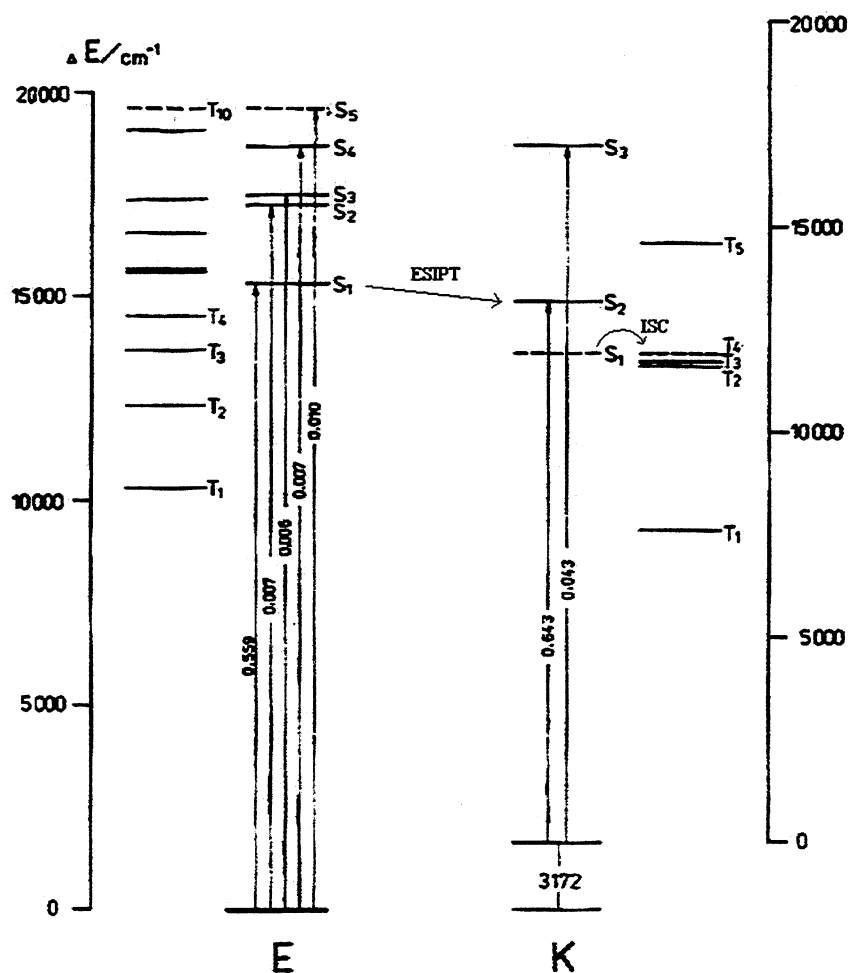


Figura 27: Níveis de energia calculados dos estados S_0 e T_1 do HBO.⁶²

Potter *et al.*, em 1994⁶⁵, investigaram o envolvimento da forma zwitteriônica torcida (${}^1K^*$ *twisted*) – denominada Intermediário Torcido de Transferência de Carga (TICT) – no ciclo do HBT, utilizando os métodos AM1 e *ab initio* (STO-3G) para o estado fundamental e CNDO/S-CI para as transições eletrônicas. No estado fundamental, os autores não obtiveram convergência para uma forma cetônica estável, sugerindo a inexistência de barreira para a retro-transferência. Os cálculos *ab initio* com base STO-3G, em conjunto com as transições obtidas pelo método CNDO/S, indicaram uma forma cetônica mais energética que a enólica no estado excitado, em contrapartida ao método AM1 (Figura 28).

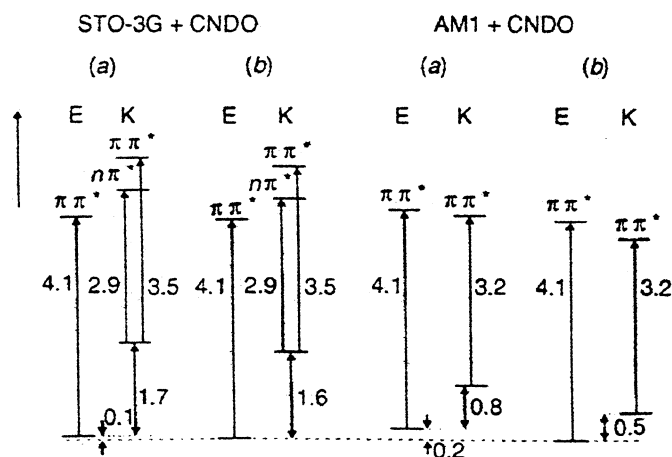


Figura 28: Níveis de energia (eV) calculados dos estados S_0 e S_1 do HBT [(a) e (b) representam grau crescente de otimização].⁶⁵

O TICT, modelado pelo método AM1, resultou ser menos energético que a forma cetônica planar (figura abaixo).

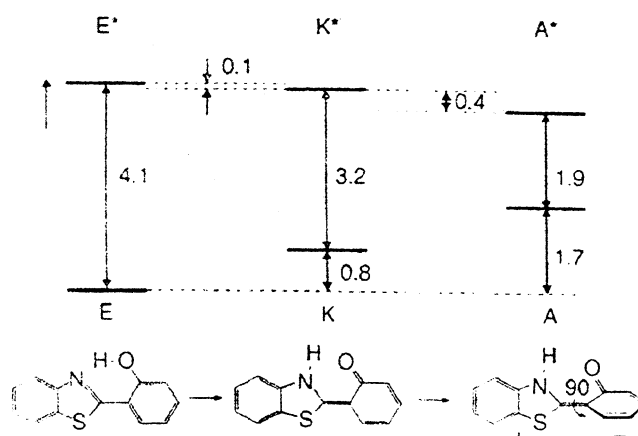


Figura 29: Níveis de energia (eV) do HBT calculados pelo método AM1+CNDO/S incluindo a forma zwitteriônica (TICT).⁶⁵

Os autores sugerem que este TICT é responsável pelo canal de decaimento não-radiativo do HBT, sendo a formação deste ocorre na escala de nano (baixas temperaturas) a picossegundos (temperatura ambiente) e é fortemente dependente da viscosidade do solvente.

1.1.18 Cálculos *Ab initio*

Nagaoka *et al*⁴⁰ publicaram, em 1993, um dos primeiros cálculos usando métodos *ab initio* aplicados aos benzazóis. O estudo foi realizado usando funções de

base do tipo STO-3G (*ver Método*), um nível de cálculo considerado baixo atualmente para estas moléculas. Os autores realizaram a otimização geométrica do HBO e HBT no estado fundamental (RHF – *ver Método*) e no tripleto (UHF), sob a restrição de planaridade. Pela diferença da energia calculada das formas *cis* e *cis-open* (aberta), a energia da ponte de hidrogênio N \cdots H–O no HBO e HBT é estimada em 11,0 kcal/mol e 12,4 kcal/mol, respectivamente. Neste estudo é apresentado também um cálculo da barreira da rotação entre os anéis benzazolil e fenólico (em torno da ligação C₂-C₁) da forma enólica – nas conformações “fechada” e “aberta” (*open*) do HBO e HBT (Figura 30).

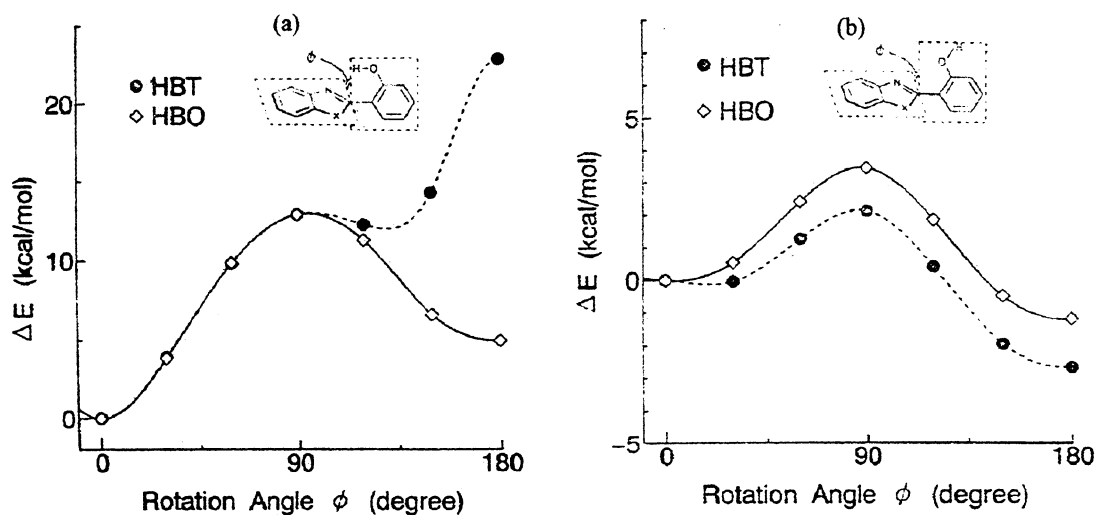


Figura 30: Barreira de rotação das formas *cis* (a) e *cis-open* (b) do HBO e do HBT no estado fundamental calculadas por método *ab initio* STO-3G.⁴⁰

Observa-se que a forma *trans* do HBT é instável (Figura 30-a), provavelmente devido a um impedimento espacial entre o enxofre e o hidrogênio fenólico. Nas formas abertas (Figura 30-b), observa-se que o HBT é mais suscetível à rotação do que os anéis (a barreira é mais baixa) – segundo os autores, essa diferença se deve a uma ponte de hidrogênio mais forte entre O₃ e H₆ no HBO (figura abaixo) do que no HBT (S₃ e H₆), que “força mais” a geometria planar.

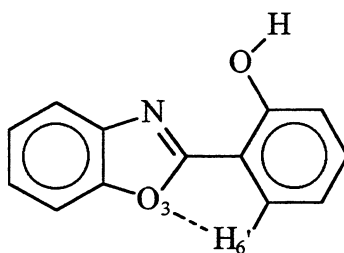


Figura 31: Ponte de hidrogênio entre O₃ e H₆ no HBO

No estado triplete, os autores não tiveram sucesso na otimização da forma cetônica, obtendo uma energia extremamente elevada. Entretanto, a forma enólica obtida apresentou uma geometria do “esqueleto” da molécula muito similar à da forma cetônica. Com base nessa forma “híbrida” obtida pelos cálculos, os autores sugerem que a reorganização estrutural no processo da ESIPT não se localiza no sítio da ponte de hidrogênio (N···H···O), questionando inclusive a transferência de fato do próton no estado triplete.

Alguns dos trabalhos mais completos usando métodos *ab initio* foram publicados por Ríos e Ríos, em 1995 (HBO)⁶⁶ e 1998 (HBT e HBI)⁶⁷. Os cálculos foram realizados usando o conjunto de base 3-21G* (a maioria) e 6-31G* (*ver Método*). O estado excitado S₁ foi obtido usando CIS (interação de configurações simples). A correlação eletrônica foi incluída em alguns casos, utilizando os métodos de perturbação MP2 e MP3. As otimizações geométricas foram feitas sem nenhuma restrição, com exceção do estado de transição no estado S₁, onde se restringiu a molécula à estrutura planar. Os parâmetros geométricos calculados foram bastante similares aos obtidos pelos métodos AM1 (Enchev⁶²) e *ab initio* STO-3G (Nagaoka⁴⁰), embora tenham apresentado pouca concordância em relação aos valores experimentais cristalográficos. Para o HBO no estado fundamental, as energias relativas são mostradas abaixo.

Tabela V: Energias relativas (kcal/mol) das conformações do HBO nos estados fundamental e singlete excitado calculadas por método *ab initio*.⁶⁶

| Espécie | S ₀ | | | | S ₁ |
|---------------------------------|----------------|-----------|------------|------------|----------------|
| | HF/3-21G* | HF/6-31G* | MP2/3-21G* | MP3/3-21G* | CIS/3-21G* |
| ¹ E _{cis} | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 7,2 |
| ¹ E _{trans} | 3,9 | - | - | - | - |
| ¹ K _{cis} | 11,2 | 15,5 | 21,5 | 18,7 | 0,0 |
| ¹ TS | 13,7 | - | 19,8 | 19,1 | 11,0 |

Observa-se que a inclusão de correlação de segundo nível (MP2) faz desaparecer a barreira do potencial da retro-transferência – os autores indicam que esta barreira é muito pequena ou inexistente. A diferença de energia entre as formas *cis* e *trans* é atribuída à força da ponte de hidrogênio O-H...N, superior à da interação entre O-H...O no rotâmero *trans*. A excitação da forma enólica modifica a geometria na região da ESIPT, aproximando o oxigênio e o nitrogênio, facilitando a transferência. Embora o potencial calculado indique uma pequena barreira na ESIPT e na retro-transferência (figura abaixo), os autores afirmam que o processo deve ocorrer por relaxação vibracional ao invés de ativação térmica. No modelo proposto, a reação de isomerização ocorre em três etapas: aproximação dos átomos de nitrogênio e oxigênio fenólico, em consequência da excitação eletrônica; transferência do próton propriamente dita, na região do estado de transição; e separação final dos átomos pesados.

O estudo do HBT e HBI, apresentado no artigo de 1998, é bastante similar ao do HBO, havendo sido incluído uma análise do efeito de solvatação utilizando o método PCM. Todos os cálculos para o HBT e HBI foram feitos sem restrições na geometria, nos estados S_0 e S_1 , e geraram estruturas planares (nos cálculos com efeito de solvente, não foi feita otimização da geometria, dado que os resultados iniciais mostraram que as variações estruturais eram pouco significativas). Os parâmetros estruturais calculados para o HBT apresentaram boa concordância em relação aos dados experimentais, sendo esta melhor do que a obtida pelos métodos AM1 e *ab initio* STO-3G, conforme pode-se observar pelo desvio médio quadrático (RMS) de algumas distâncias em relação aos valores cristalográficos (tabela abaixo).

Tabela VI: Desvio médio quadrático das distâncias C-C, C-O, C-S e C-N calculadas da forma enólica do HBT em relação aos valores de difratometria de raios-X.

| fonte | RMS |
|--|-------|
| AM1 ⁶² | 0,036 |
| <i>ab initio</i> /STO-3G ⁴⁰ | 0,025 |
| <i>ab initio</i> /3-21G* ⁶⁷ | 0,021 |

Como resultado destes estudos, os autores concluem que a altura da barreira de transferência do próton e a posição do estado de transição estão relacionadas com a força da ponte de hidrogênio intramolecular – esta aumenta com excitação eletrônica e

também no sentido $O < S < NH$ (quanto maior a eletronegatividade do heteroátomo, mais fraca é a ponte de hidrogênio $N\cdots H-O$), diminuindo a altura das barreiras (figura abaixo).

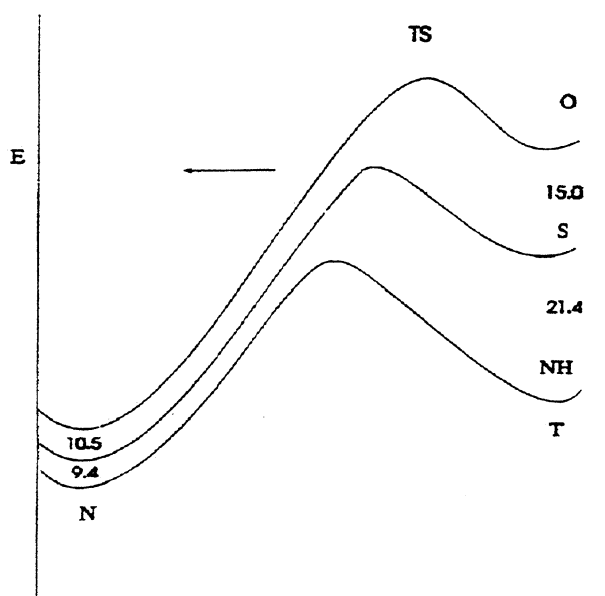


Figura 32: Efeito da substituição do heteroátomo da série de benzazóis na diferença de energia (ΔE), altura da barreira e posição do estado de transição na transferência do próton no estado fundamental. (Energia em kJ/mol).⁶⁷

Os resultados do efeito de solvatação são preliminares, apenas indicando a influência deste no processo da ESIPT.

1.1.19 Publicações Recentes

Dois estudos teóricos foram publicados em 1999 envolvendo os benzazóis.

Forés *et al*⁶⁸ analisaram o efeito da solvatação no equilíbrio conformacional e tautomérico do HBI no estado fundamental e também nos espectros de absorção e fluorescência. Os autores utilizaram métodos Monte Carlo e PCM (sem otimização geométrica) em conjunto com o AM1 e *ab initio* com base 6-31G*, com os solventes água e clorofórmio. Os resultados indicaram a forte influência do solvente no equilíbrio das conformações do HBI no estado fundamental, incluindo o isômero cetônico – em fase gasosa e em solventes apolares (ou de baixa polaridade), a forma mais estável é a conformação *cis*, enquanto em solventes polares e próticos, as formas mais estáveis são

a enólica *trans* e o isômero cetônico, havendo um equilíbrio destas com a conformação *cis*.

Segala *et al*⁶⁹ utilizaram os métodos semi-empíricos AM1 e MNDO-PM3, para otimização geométrica, e os métodos espectroscópicos INDO/S-CI e HAM/3, para as transições eletrônicas, no estudo do HBO e de uma série de derivados substituídos deste. Os métodos AM1 e MNDO-PM3 apresentaram parâmetros estruturais médios muito próximos, embora o MNDO-PM3 reproduza melhor as distâncias na região da transferência do próton. Na correlação dos resultados experimentais e teóricos (obtidos pela combinação dos diferentes métodos de cálculo) para os diferentes compostos derivados do HBO, os autores observam que a melhor combinação é obtida pelos cálculos das transições usando o método INDO/S-CI com a geometria otimizada pelo MNDO-PM3 – com uma correlação de 98% (Figura 33).

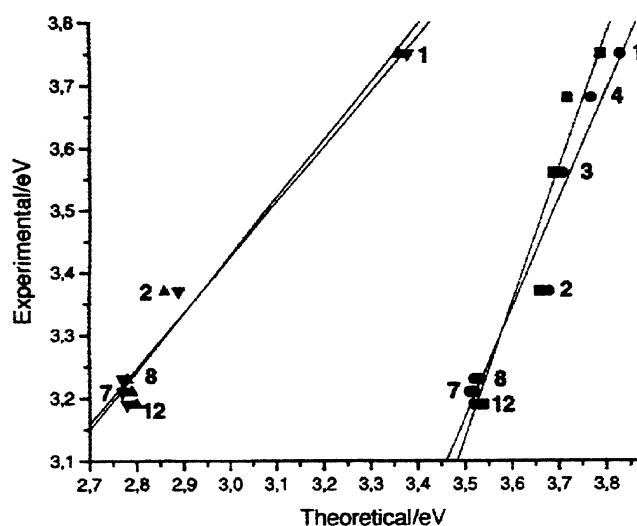


Figura 33: Correlação entre resultados experimentais e calculados pelos métodos AM1/INDO (●), AM1/HAM (▼), PM3/INDO (■) e PM3/HAM (▲). Os números referem-se aos diferentes derivados do HBO.⁶⁹

2 Objetivos

Embora muito já tenha sido estudado a respeito desta série de benzazóis, este trabalho pretende acrescentar alguns resultados aos já obtidos, além de procurar esclarecer pontos ainda obscuros, tais como:

- a existência ou não de uma barreira de potencial para a transferência do próton nos estados fundamental e excitados (singlete e triplete).
- o envolvimento da espécie zwitteriônica não-planar no ciclo fotofísico destes benzazóis
- a energia relativa das conformações do HBI no estado fundamental
- as alterações estruturais e eletrônicas das espécies, decorrentes da excitação e da transferência do próton.

Para este estudo foi utilizada uma série de métodos de cálculos quântico-moleculares (que serão melhor descritos a seguir), tendo como objetivo a comparação entre estes, e com outros estudos teóricos anteriores.

3 Método

Este trabalho foi realizado utilizando métodos quânticos de cálculo de propriedades moleculares, partindo da resolução da equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico.

Os métodos *ab initio* consistem da resolução desta equação utilizando a aproximação de Hartree-Fock-Roothan (HFR). Os métodos semi-empíricos também utilizam esta aproximação, porém possuem menor precisão e maior rapidez de cálculo, pois desconsideram o cálculo de algumas integrais envolvidas na aproximação HFR, substituindo-as por parâmetros otimizados contra informações experimentais. Nos métodos semi-empíricos espectroscópicos, utilizam-se parâmetros que reproduzem melhor as transições eletrônicas de moléculas.

Os métodos semi-empíricos AM1⁵⁸ e MNDO-PM3^{70,71}, implementados nos programas MOPAC 6.0 e MOPAC 93, foram utilizados na otimização geométrica completa de todas as conformações possíveis de cada molécula, nos estados S_0 , S_1 e T_1 . Para o cálculo no estado S_1 usou-se a palavra-chave EXCITED, e no estado T_1 , as palavras-chave TRIPLET e OPEN(2,2). Obteve-se também o estado de transição da transferência do próton nos três estados eletrônicos, usando a palavra-chave TS, seguido de cálculo das frequências de vibração do mesmo com a palavra-chave FORCE. A rotina de *Eigenvector Following* foi utilizada nos casos em que houve dificuldade em obter a convergência, usando a palavra-chave EF. Utilizando também o método AM1, calculou-se a barreira de rotação entre os anéis benzazolil e fenólico (em torno da ligação C_2-C_1') da forma cetônica nos estados S_0 e S_1 , em intervalos de 30 em 30 graus do ângulo diedro $N_1-C_2-C_1'-C_2'$ (figura abaixo).

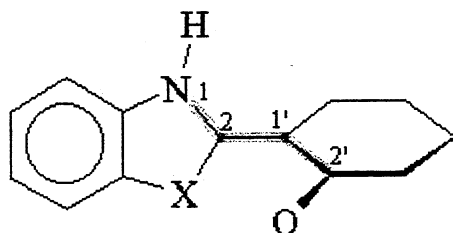


Figura 34: Ângulo diedro $N_1-C_2-C_1'-C_2'$

O efeito de solvatação foi analisado utilizando um método de contínuo polarizável – PCM^{72,73} – acoplado ao método AM1. O PCM considera o solvente como um campo elétrico contínuo que é moldado pela distribuição de carga da molécula. Os solventes considerados foram o clorofórmio (CHCl₃) e tetracloreto de carbono (CCl₄).

Os cálculos das transições eletrônicas foram realizados utilizando os métodos semi-empíricos espectroscópicos ZINDO/S^{74,75,76} (implementado no programa Hyperchem), INDO/S (implementado no programa Argus) e HAM/3⁷⁷ (com este último, apenas HBO e HBI foram calculados, devido ao método não ser parametrizado para o enxofre). Estes métodos utilizam a interação entre as diversas configurações possíveis de funções de onda formadas pela excitação de um ou mais elétrons para orbitais desocupados, processo denominado interação de configurações (CI), sendo as interações simples (excitação de um elétron – SCI) geralmente utilizadas nos métodos espectroscópicos. Nestes cálculos, foram consideradas apenas as interações entre os dez orbitais ocupados de maior energia e os dez orbitais vazios de menor energia, totalizando cem configurações. Utilizou-se como *input* as geometrias do estado fundamental otimizadas pelo método AM1, incluindo as formas aniônicas e catiônicas das moléculas.

Os cálculos *ab initio* foram realizados com o programa GAMESS, utilizando o conjunto de base 6-31G**, base do tipo *double zeta* (duas funções de base para descrever os orbitais de valência em átomos pesados) com função de polarização em todos os átomos, usando a aproximação RHF (*Restricted Hartree-Fock*) para o estado fundamental, e ROHF⁷⁸ (*Restricted Open-Shell Hartree-Fock*) para os estados excitados. Este conjunto de base é superior aos utilizados por Ríos^{66,67} (3-21G*) e por Nagaoka⁴⁰ e Potter⁶⁵ (STO-3G). Devido ao custo computacional elevado destes cálculos, foi feita a otimização (partindo das geometrias obtidas pelo método AM1) apenas das conformações mais estáveis (*cis*) no estado fundamental, com exceção do HBO, no qual otimizou-se as mesmas também nos estados excitados, além do estado de transição no estado fundamental. Para o HBI, calculou-se também a forma enólica *trans-open* no estado fundamental, tida pelo método AM1 como a mais estável (*ver Discussão*).

4 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos neste trabalho estão, de maneira geral, de acordo com os trabalhos experimentais, ou mesmo teóricos, até hoje apresentados. Tanto os métodos semi-empíricos como os *ab initio* confirmam a maior estabilidade da forma enólica no estado fundamental e da forma cetônica no estado excitado singlete – a premissa fundamental para o estabelecimento do ciclo fotofísico nesta série de benzazóis.

Neste estudo, houve a intenção de obter as conformações através dos cálculos sem impor nenhuma restrição às geometrias iniciais, ao contrário de alguns trabalhos teóricos anteriores. Como resultado, algumas das conformações calculadas pelos diversos métodos apresentaram geometrias não planares, com torção entre os anéis variável.

4.1 Método AM1

4.1.1 Estrutura e Calor de Formação

A seguir, são mostradas as estruturas otimizadas e o respectivo calor de formação dos benzazóis, obtidos pelo método AM1. Parâmetros estruturais da região da transferência do próton são indicados nas estruturas – em preto, distâncias de ligação (ângstroms); em cinza, ângulos (graus). A torção entre os anéis benzazolil e fenólico também é indicada, representada pelo ângulo diedro α ($N_1-C_2-C_1-C_2'$); no HBI, é mostrada também a torção do hidrogênio imínico em relação ao plano da molécula – ângulo β ($H-N_3-C_4-C_5$) – conforma a figura abaixo.

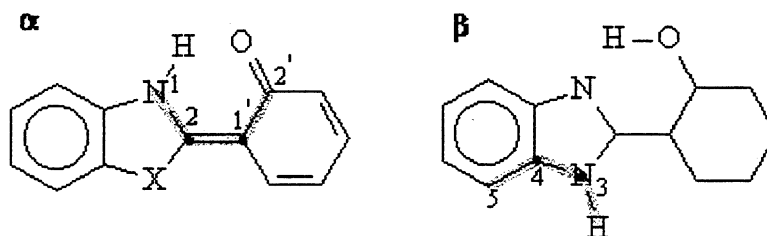


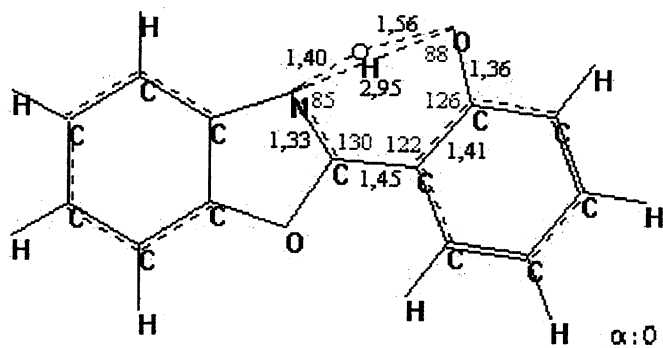
Figura 35: Ângulos diedro α ($N_1-C_2-C_1-C_2'$) e β ($H-N_3-C_4-C_5$)

O momento dipolar de cada estrutura também é indicado.

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

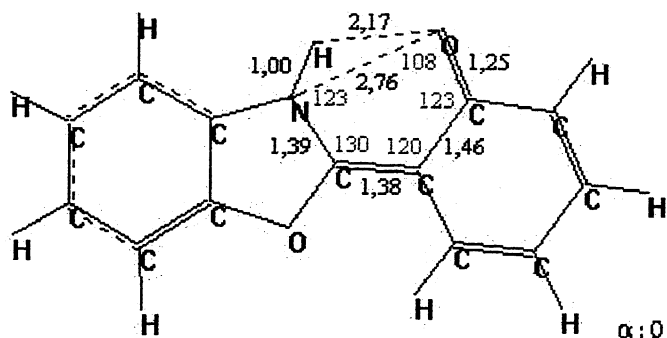
Tabela VII: Geometria, calor de formação (ΔH_f) e momento dipolar (μ) das conformações do HBO calculados pelo método AM1.

| Estado Fundamental (S_0) | |
|------------------------------|--|
| | <p>${}^1E_{cis}$</p> <p>$\Delta H_f = 14,74 \text{ kcal/mol}$</p> <p>$\mu = 1,8 \text{ D}$</p> |
| | <p>${}^1E_{cis-open}$</p> <p>$\Delta H_f = 17,95 \text{ kcal/mol}$</p> <p>$\mu = 1,8 \text{ D}$</p> |
| | <p>${}^1E_{trans}$</p> <p>$\Delta H_f = 15,11 \text{ kcal/mol}$</p> <p>$\mu = 0,7 \text{ D}$</p> |
| | <p>${}^1E_{trans-open}$</p> <p>$\Delta H_f = 17,57 \text{ kcal/mol}$</p> <p>$\mu = 2,3 \text{ D}$</p> |



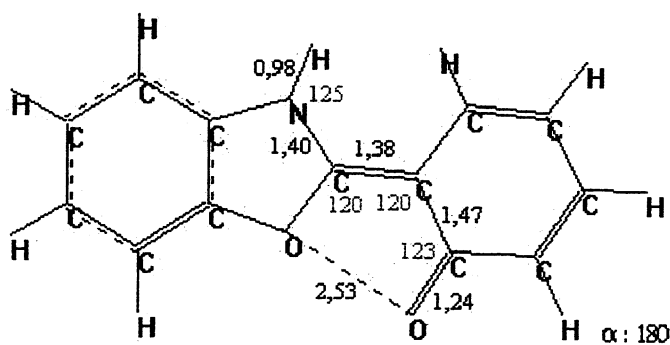
${}^1\text{TS}$
 $\Delta H_f = 43,78 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,6 \text{ D}$



${}^1\text{K}_{cis}$
 $\Delta H_f = 23,81 \text{ kcal/mol}$

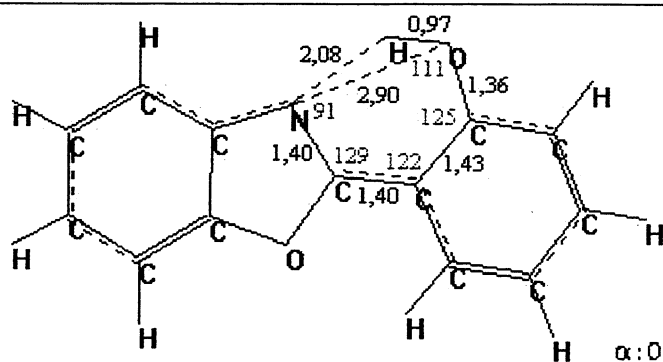
$\mu = 4,3 \text{ D}$



${}^1\text{K}_{trans}$
 $\Delta H_f = 31,80 \text{ kcal/mol}$

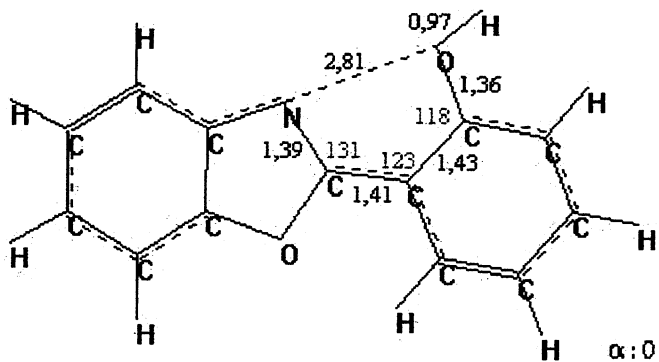
$\mu = 5,8 \text{ D}$

Estado Excitado - Singlete (S_1)



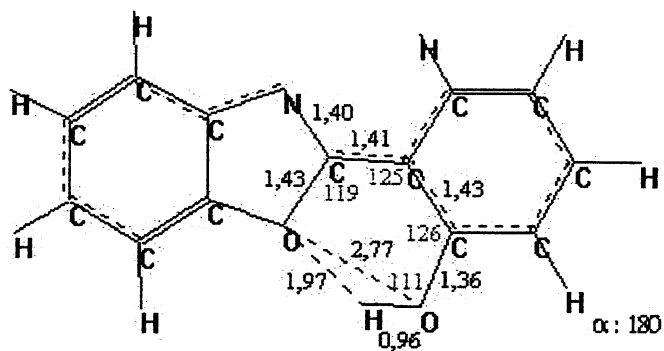
${}^1\text{E}^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 107,73 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,2 \text{ D}$



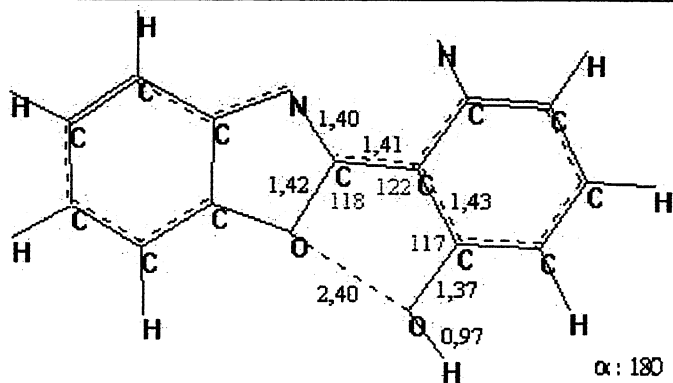
${}^1E^*_{cis-open}$
 $\Delta H_f = 109,63 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 4,8 \text{ D}$



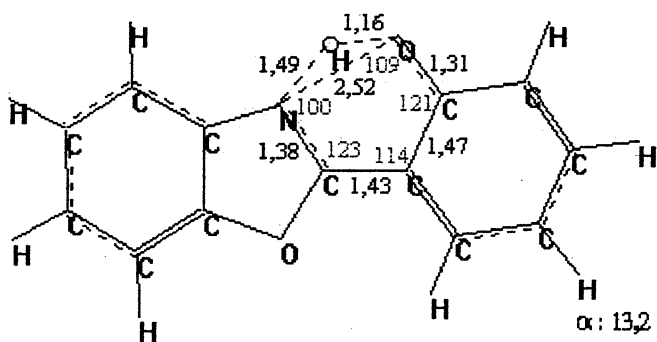
${}^1E^*_{trans}$
 $\Delta H_f = 109,63 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,8 \text{ D}$



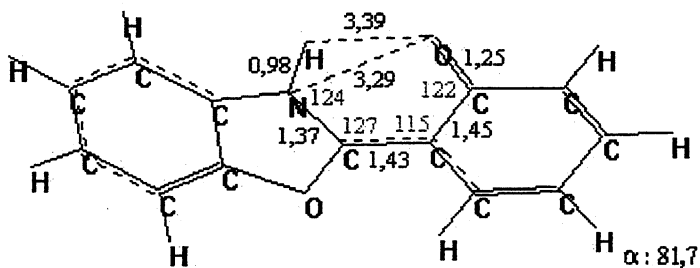
${}^1E^*_{trans-open}$
 $\Delta H_f = 110,94 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 5,4 \text{ D}$



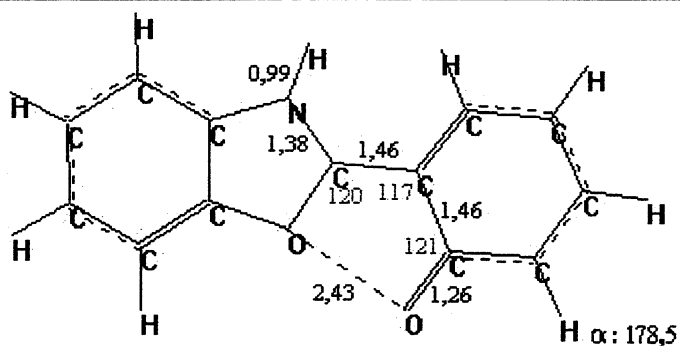
${}^1TS^*$
 $\Delta H_f = 118,41 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,3 \text{ D}$



${}^1K^*_{\text{twisted}}$
 $\Delta H_f = 69,51 \text{ kcal/mol}$

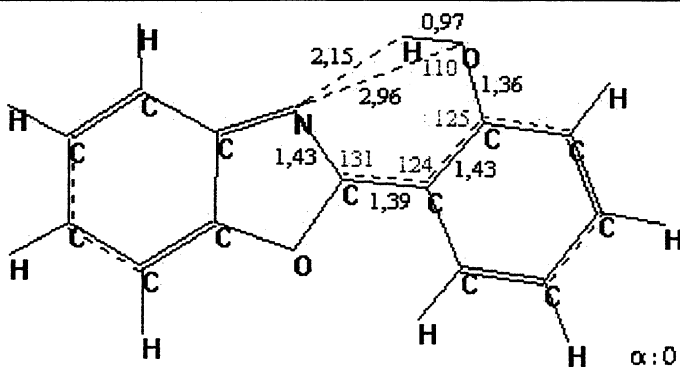
$\mu = 8,1 \text{ D}$



${}^1K^*_{\text{trans}}$
 $\Delta H_f = 103,14 \text{ kcal/mol}$

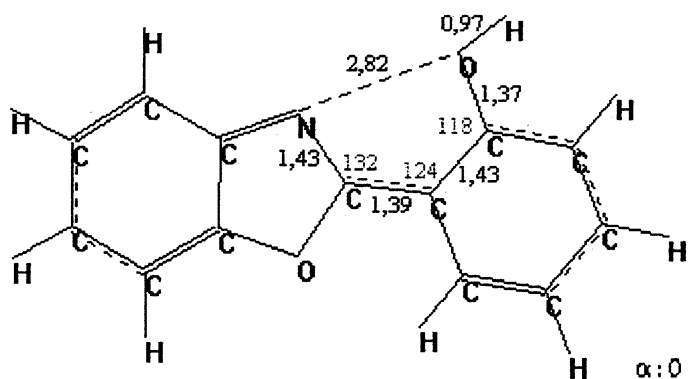
$11,9 \text{ D}$

Estado Excitado - Triplete (T_1)



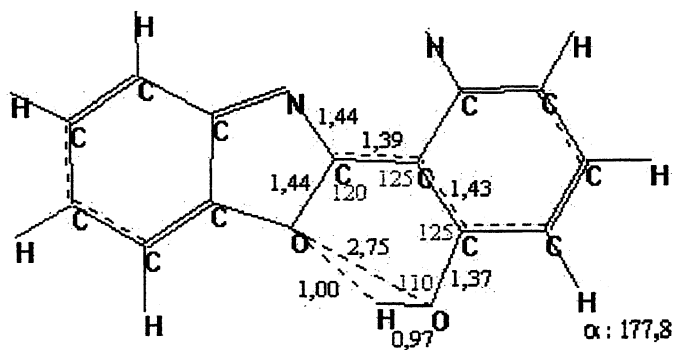
${}^3E^*_{\text{cis}}$
 $\Delta H_f = 67,13 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,3 \text{ D}$



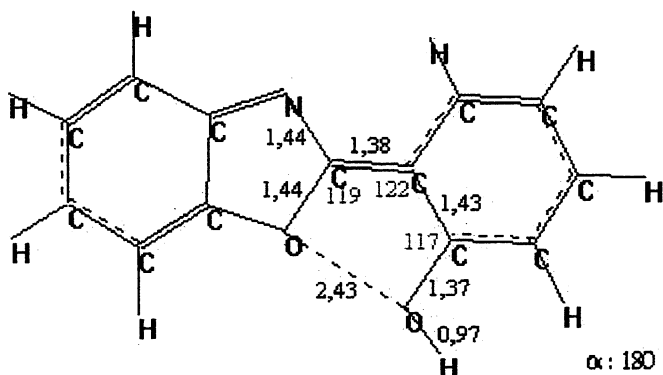
${}^3E^*_{\text{cis-open}}$
 $\Delta H_f = 70,22 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 0,2 \text{ D}$



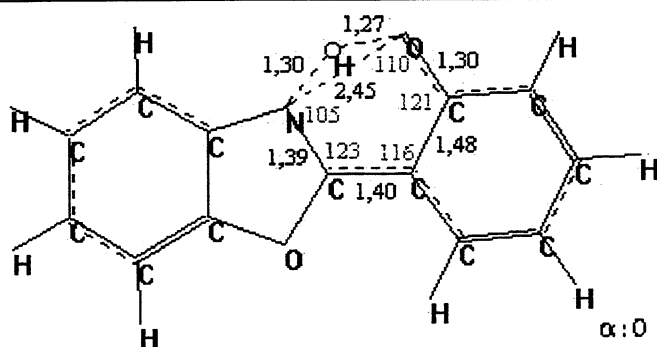
${}^3E^*_{trans}$
 $\Delta H_f = 67,31 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,9 \text{ D}$



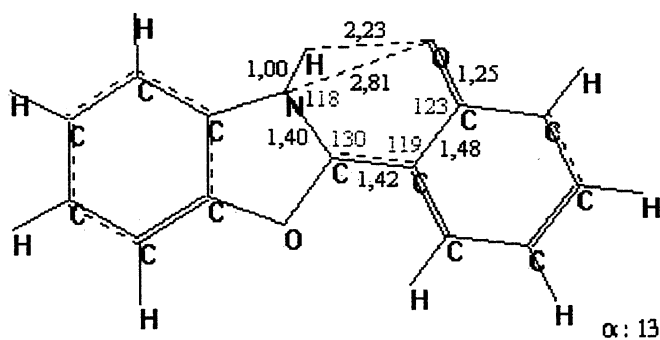
${}^3E^*_{trans-open}$
 $\Delta H_f = 69,47 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,4 \text{ D}$



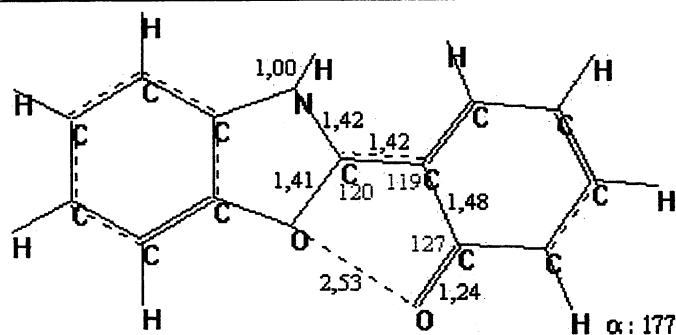
${}^3TS^*$
 $\Delta H_f = 93,27 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,3 \text{ D}$



${}^3K^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 57,62 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,8 \text{ D}$



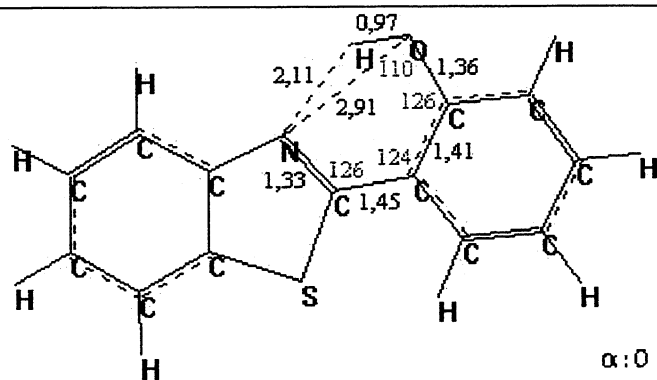
$${}^3K^*_{trans}$$

$$\Delta H_f = 62,77 \text{ kcal/mol}$$

$$\mu = 4,0 \text{ D}$$

Tabela VIII: Geometria, calor de formação (ΔH_f) e momento dipolar (μ) das conformações do HBT calculados pelo método AM1.

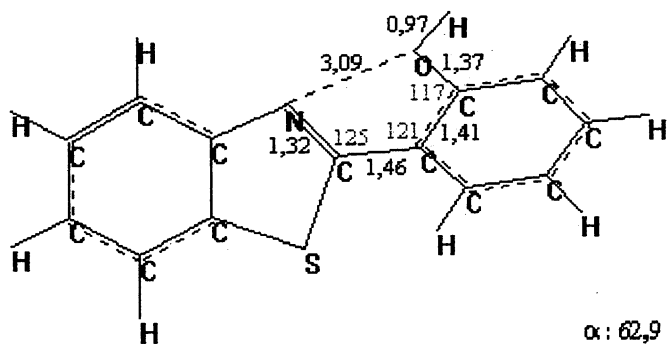
Estado Fundamental (S_0)



$${}^1E_{cis}$$

$$\Delta H_f = 36,10 \text{ kcal/mol}$$

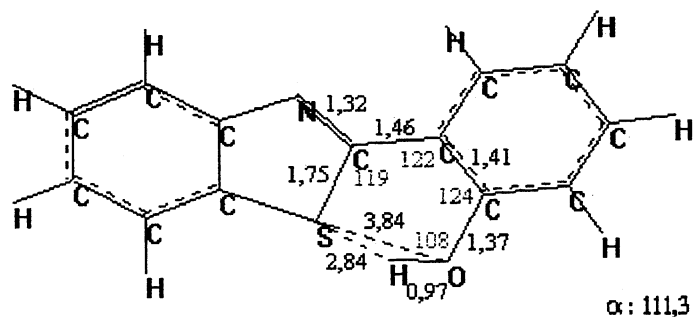
$$\mu = 2,1 \text{ D}$$



$${}^1E_{twisted-open}$$

$$\Delta H_f = 39,09 \text{ kcal/mol}$$

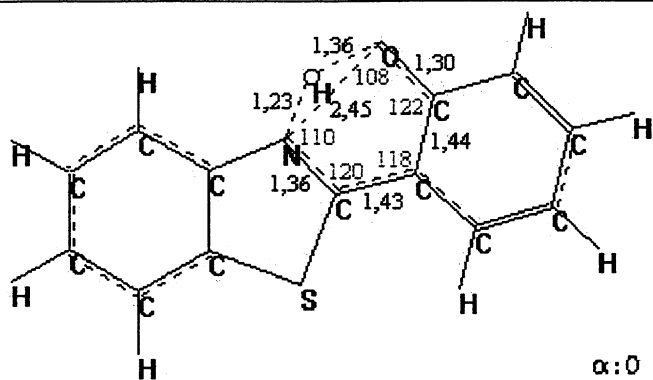
$$\mu = 1,6 \text{ D}$$



$${}^1E_{twisted}$$

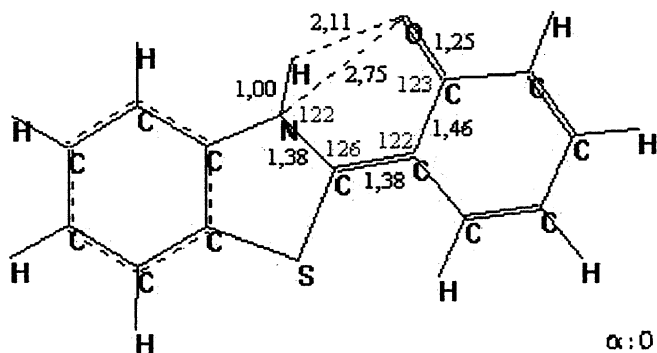
$$\Delta H_f = 37,78 \text{ kcal/mol}$$

$$\mu = 1,7 \text{ D}$$



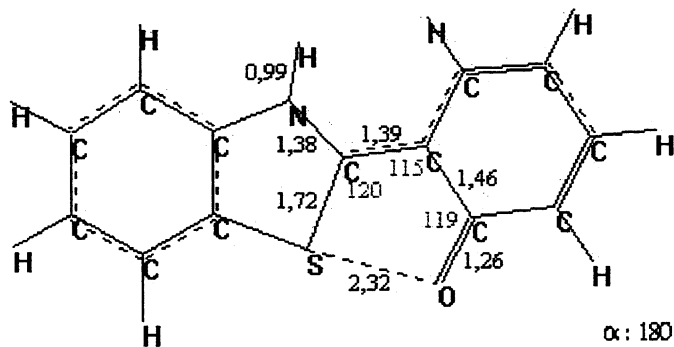
^1TS
 $\Delta H_f = 63,56 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 4,1 \text{ D}$



$^1\text{K}_{cis}$
 $\Delta H_f = 45,02 \text{ kcal/mol}$

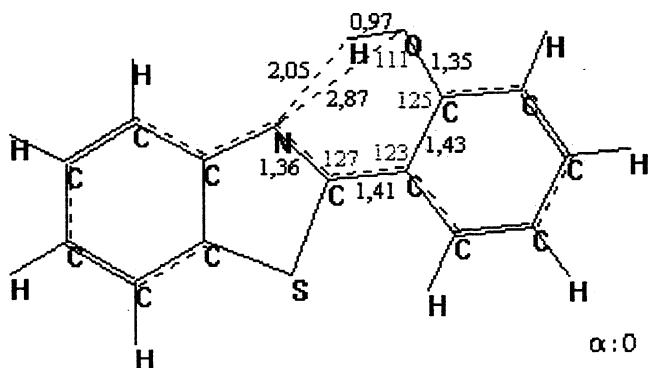
$\mu = 4,0 \text{ D}$



$^1\text{K}_{trans}$
 $\Delta H_f = 48,57 \text{ kcal/mol}$

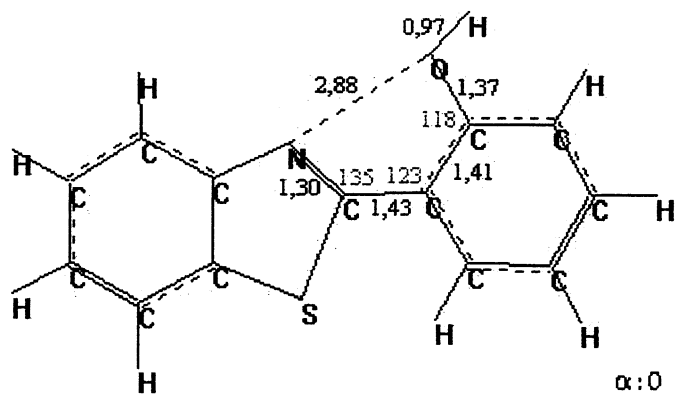
$\mu = 4,7 \text{ D}$

Estado Excitado – Singlete (S_1)



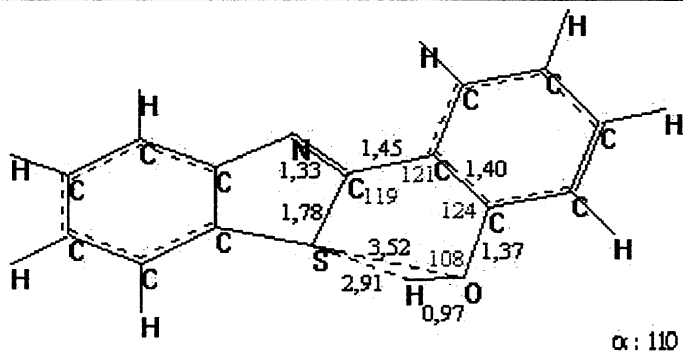
$^1\text{E}^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 126,87 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,6 \text{ D}$



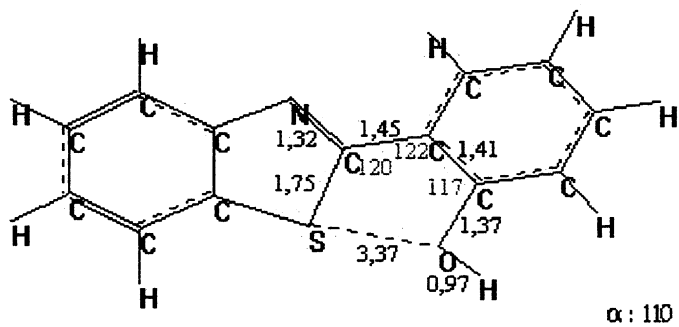
${}^1E^*_{cis-open}$
 $\Delta H_f = 131,27 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,4 \text{ D}$



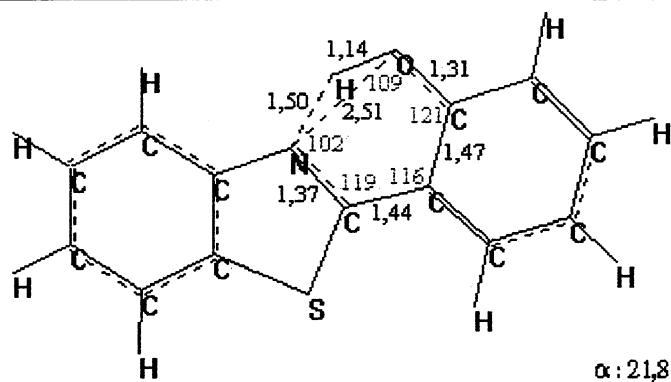
${}^1E^*_{twisted}$
 $\Delta H_f = 132,06 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,1 \text{ D}$



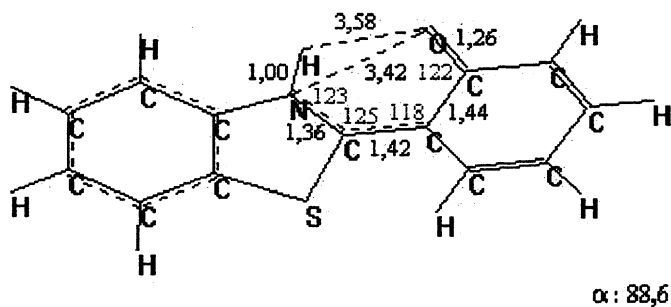
${}^1E^*_{twisted-open}$
 $\Delta H_f = 134,69 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,3 \text{ D}$



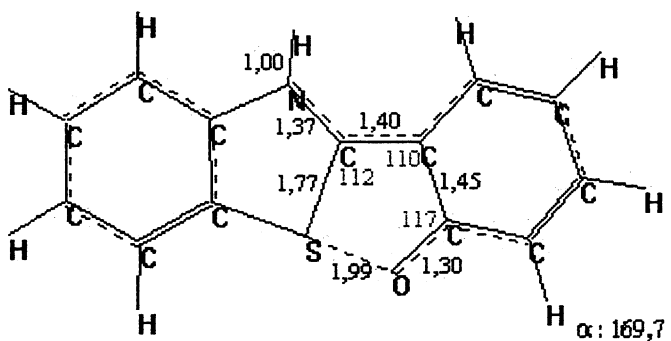
${}^1TS^*$
 $\Delta H_f = 134,77 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,3 \text{ D}$



${}^1K^*_{\text{twisted}}$
 $\Delta H_f = 85,22 \text{ kcal/mol}$

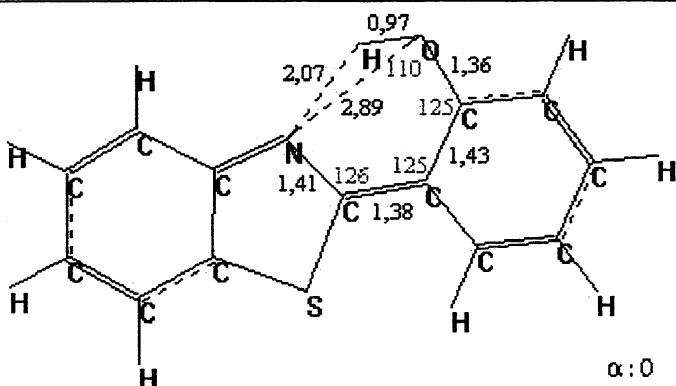
$\mu = 13,9 \text{ D}$



${}^1K^*_{\text{trans}}$
 $\Delta H_f = 102,51 \text{ kcal/mol}$

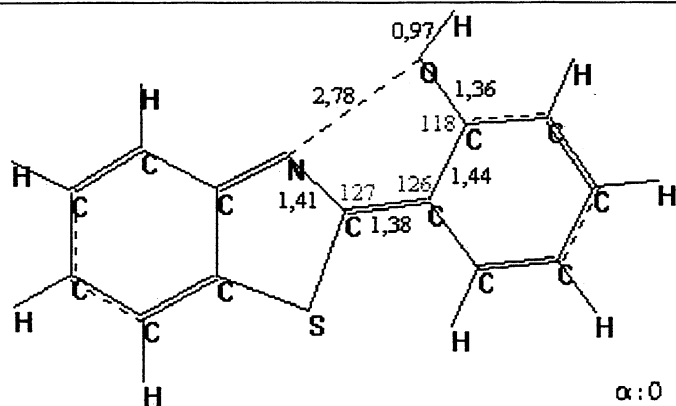
$2,5 \text{ D}$

Estado Excitado – Triplete (T_1)



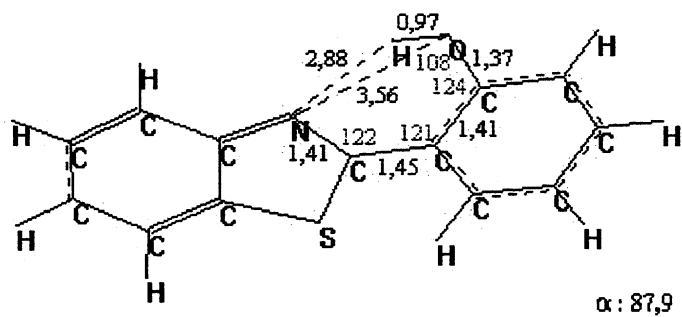
${}^3E^*_{\text{cis}}$
 $\Delta H_f = 87,13 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,7 \text{ D}$



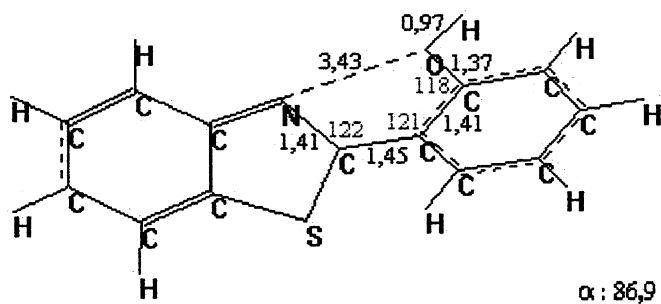
${}^3E^*_{\text{cis-open}}$
 $\Delta H_f = 91,92 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,1 \text{ D}$



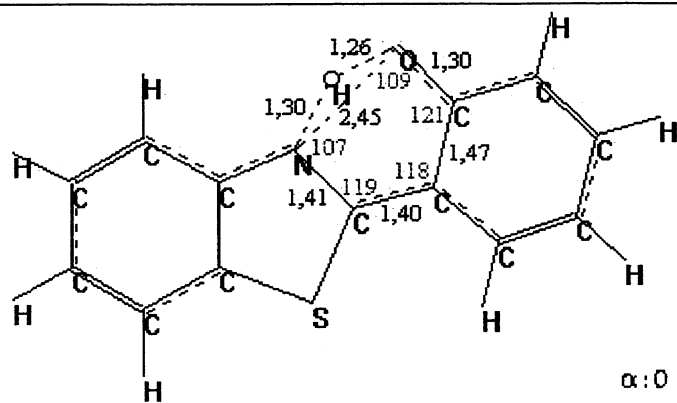
${}^3E^*_{\text{twisted}}$
 $\Delta H_f = 87,55 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,6 \text{ D}$



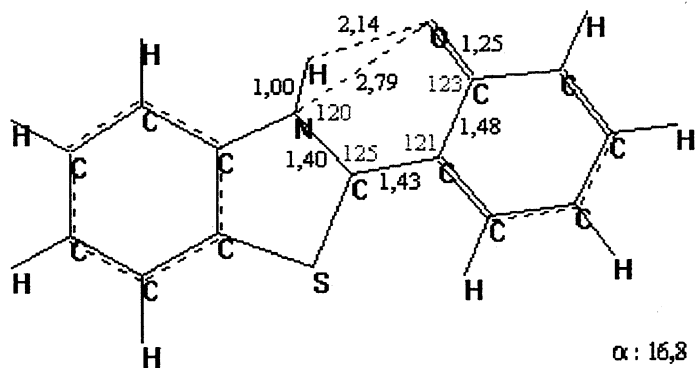
${}^3E^*_{\text{twisted-open}}$
 $\Delta H_f = 90,16 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,6 \text{ D}$



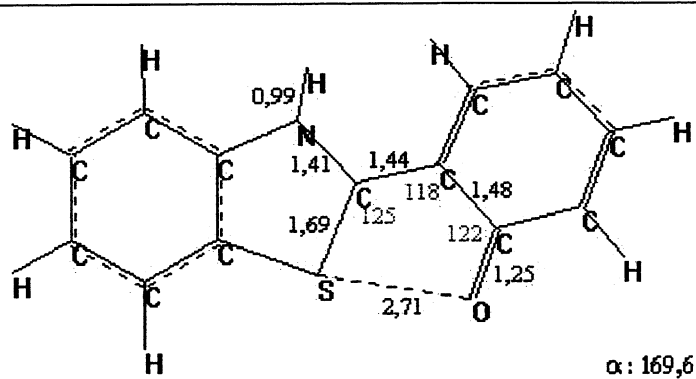
${}^3TS^*$
 $105,84 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,9 \text{ D}$



${}^3K^*_{\text{cis}}$
 $\Delta H_f = 74,24 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,4 \text{ D}$

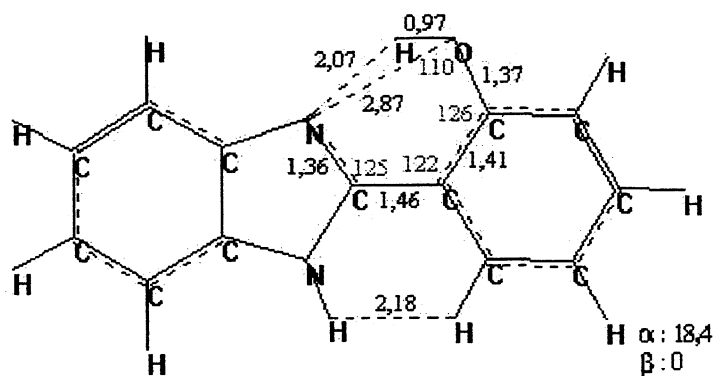


${}^3K^*_{trans}$
 $\Delta H_f = 78,93 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,9 \text{ D}$

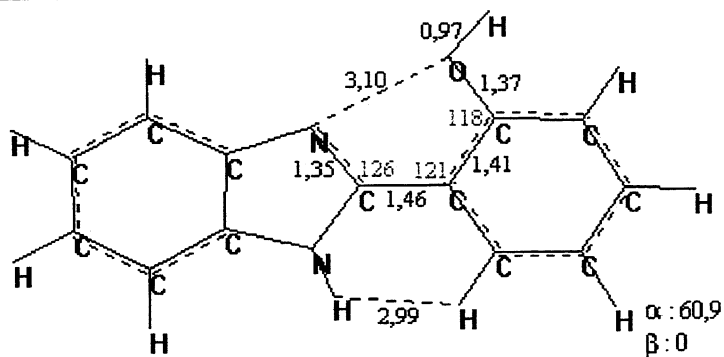
Tabela IX: Geometria, calor de formação (ΔH_f) e momento dipolar (μ) das conformações do HBI calculados pelo método AM1.

Estado Fundamental (S_0)



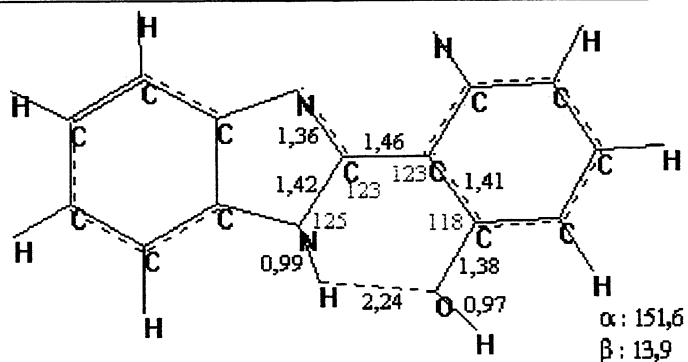
${}^1E_{cis}$
 $\Delta H_f = 48,89 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,4 \text{ D}$



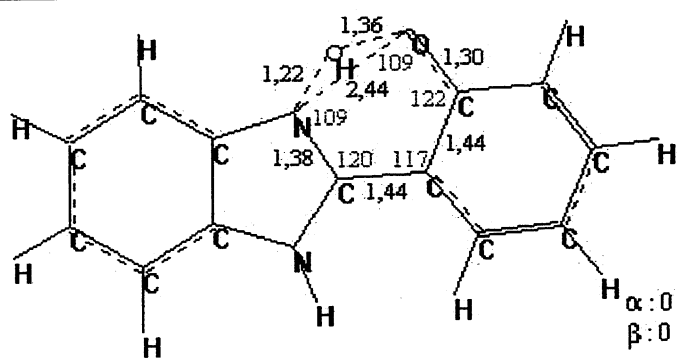
${}^1E_{twisted-open}$
 $\Delta H_f = 52,08 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,6 \text{ D}$



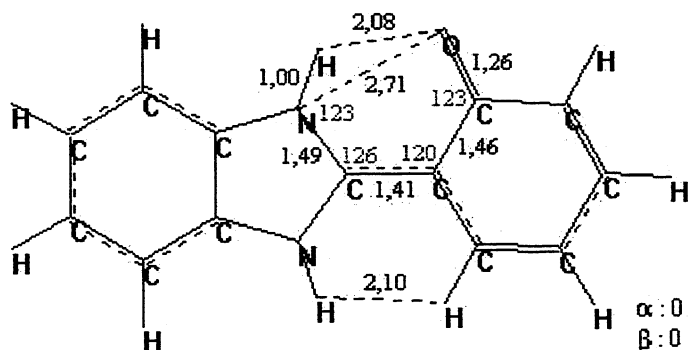
${}^1E_{trans-open}$
 $\Delta H_f = 48,25 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,9 \text{ D}$



${}^1\text{TS}$
 $\Delta H_f = 74,28 \text{ kcal/mol}$

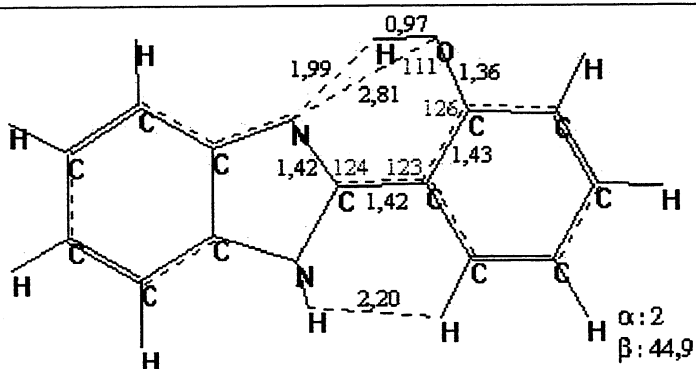
$\mu = 4,9 \text{ D}$



${}^1\text{K}_{cis}$
 $\Delta H_f = 57,44 \text{ kcal/mol}$

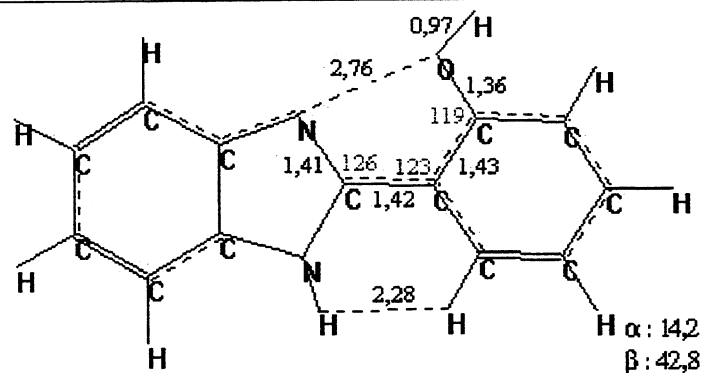
$\mu = 5,5 \text{ D}$

Estado Excitado - Singlete (S_1)



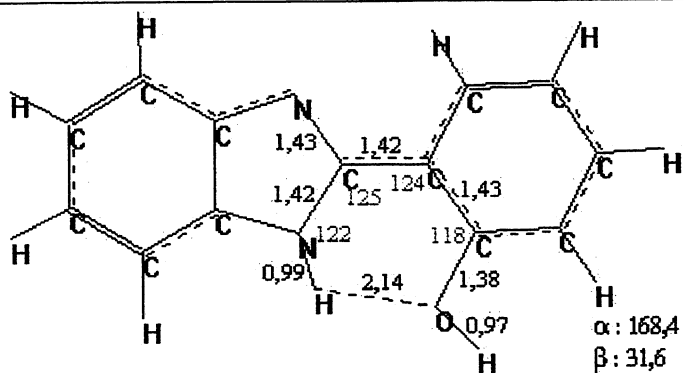
${}^1\text{E}^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 141,47 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,8 \text{ D}$



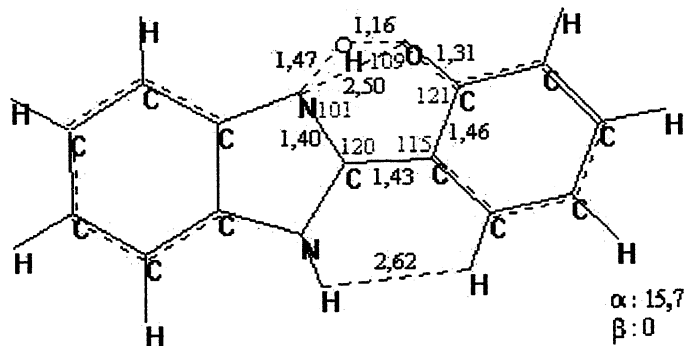
${}^1\text{E}^*_{cis-open}$
 $\Delta H_f = 146,85 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 5,1 \text{ D}$



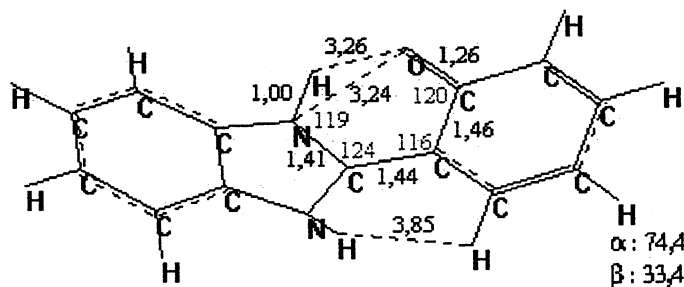
${}^1E^*$ *trans-open*
 $\Delta H_f = 141,40 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 6,1 \text{ D}$



${}^1TS^*$
 $\Delta H_f = 151,35 \text{ kcal/mol}$

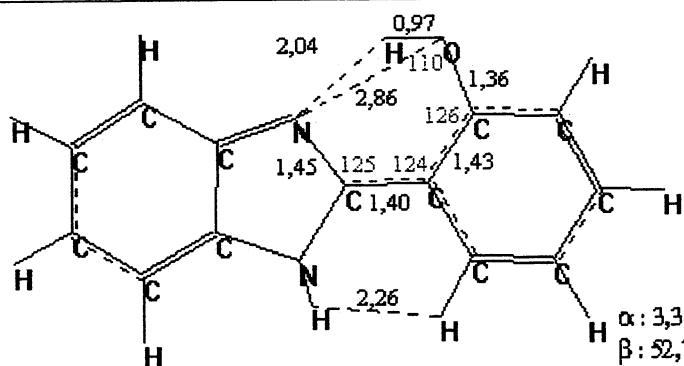
$\mu = 2,6 \text{ D}$



${}^1K^*$ *twisted*
 $\Delta H_f = 100,45 \text{ kcal/mol}$

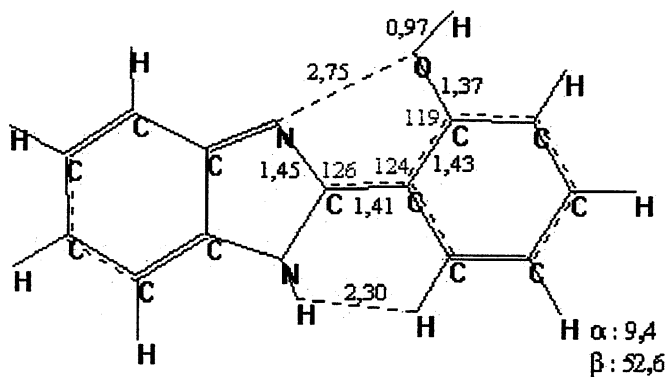
$\mu = 9,0 \text{ D}$

Estado Excitado - Triplete (T_1)



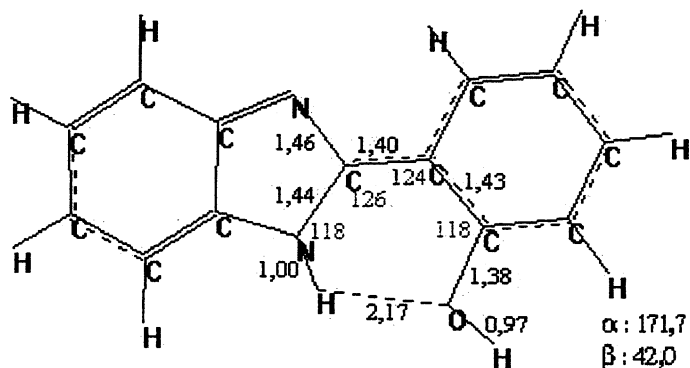
${}^3E^*$ *cis*
 $\Delta H_f = 101,66 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,0 \text{ D}$



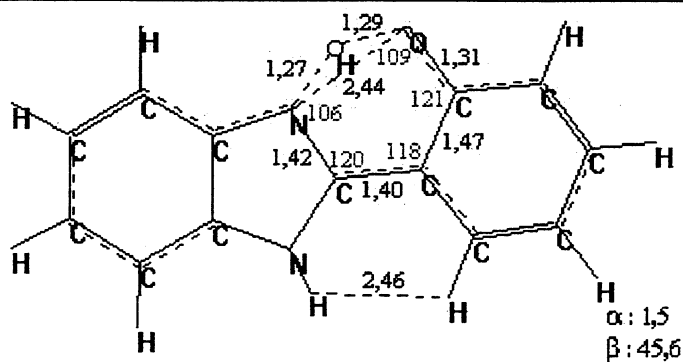
${}^3E^*_{cis-open}$
 $\Delta H_f = 105,69 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,6 \text{ D}$



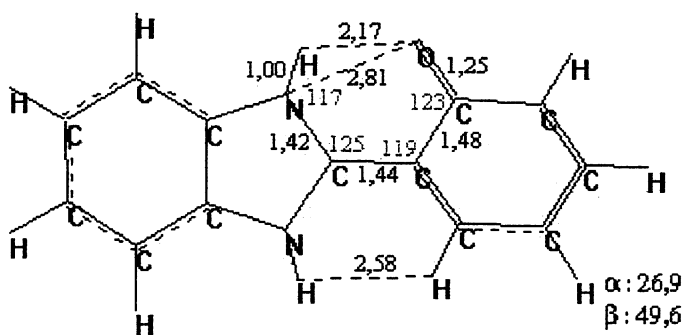
${}^3E^*_{trans-open}$
 $\Delta H_f = 100,85 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,4 \text{ D}$



${}^3TS^*$
 $\Delta H_f = 124,86 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,0 \text{ D}$



${}^3K^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 91,10 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,7 \text{ D}$

No HBO, os casos em que houve distorções da planaridade são poucos. Excepcionalmente, a forma enólica *cis-open* apresentou uma torção de 34 graus entre os anéis, que pode ser devida a uma repulsão de cargas dos átomos de nitrogênio e

oxigênio. No HBT e no HBI, há um grande número de conformações não-planares, possivelmente pela repulsão causada pelo grande volume do enxofre (observe-se as grandes distâncias C-S), no caso do HBT, e pelo hidrogênio imínico ligado ao N₃, no HBI. No HBT, algumas conformações são bastante instáveis, sendo a convergência, muitas vezes, difícil de ser obtida. A forma enólica mais estável do HBI de acordo com o AM1 é uma conformação *trans-open*, cerca de 0,64 mais estável que o conformero *cis* (de acordo com o observado por Das *et al*⁵⁹ – ver Tabela I). No isômero cetônico, para todas as moléculas, a conformação mais estável no estado S₁ é uma forma completamente torcida, com os anéis quase perpendiculares, possivelmente de caráter zwitteriônico (o elevado momento dipolar é um indício deste caráter), em concordância com os resultados de Potter⁶⁵. O estado de transição que leva a esta espécie também apresenta uma leve torção, indicando que a transferência do próton é acompanhada da rotação em torno da ligação C₂-C₁'. Os rotâmeros *trans* da forma K são aproximadamente planares, na maioria dos casos.

Em um mesmo estado eletrônico, nos três compostos, não há variações significativas nas distâncias do “esqueleto” da molécula (ligações N-C e C-C) entre as várias conformações do isômero enólico. A passagem do estado fundamental para os estados excitados, entretanto, provoca um aumento na distância da ligação N₁-C₂, e um encurtamento significativo da ligação C₂-C₁' (entre os anéis) – este encurtamento causa, de fato, uma aproximação dos átomos de nitrogênio e oxigênio no estado S₁, o que facilitaria a ES IPT. No HBI, a excitação causa também uma torção do hidrogênio imínico (ligado ao N₃) para fora do plano (ângulo β), mais acentuada ainda no estado tripleto. Nos isômeros cetônicos, a distância C₂-C₁' aumenta sensivelmente com a excitação eletrônica, perdendo o caráter de ligação dupla. Por outro lado, a distância C₂'-O permanece quase inalterada, com comprimento característico de ligação dupla – em torno de 1,26 Å.

4.1.2 Energias relativas

Os gráficos a seguir mostram as energias relativas entre as conformações mais estáveis e os estados de transição do HBO, HBT e HBI (neste último, excepcionalmente, considera-se a forma ¹E_{cis}, por ser a que apresenta a transferência do próton, embora a conformação mais estável calculada pelo método AM1 seja a ¹E_{trans-open}). As diferenças de energia S₀ ↔ S₁ e S₀ ↔ T₁ também são mostradas nos gráficos.

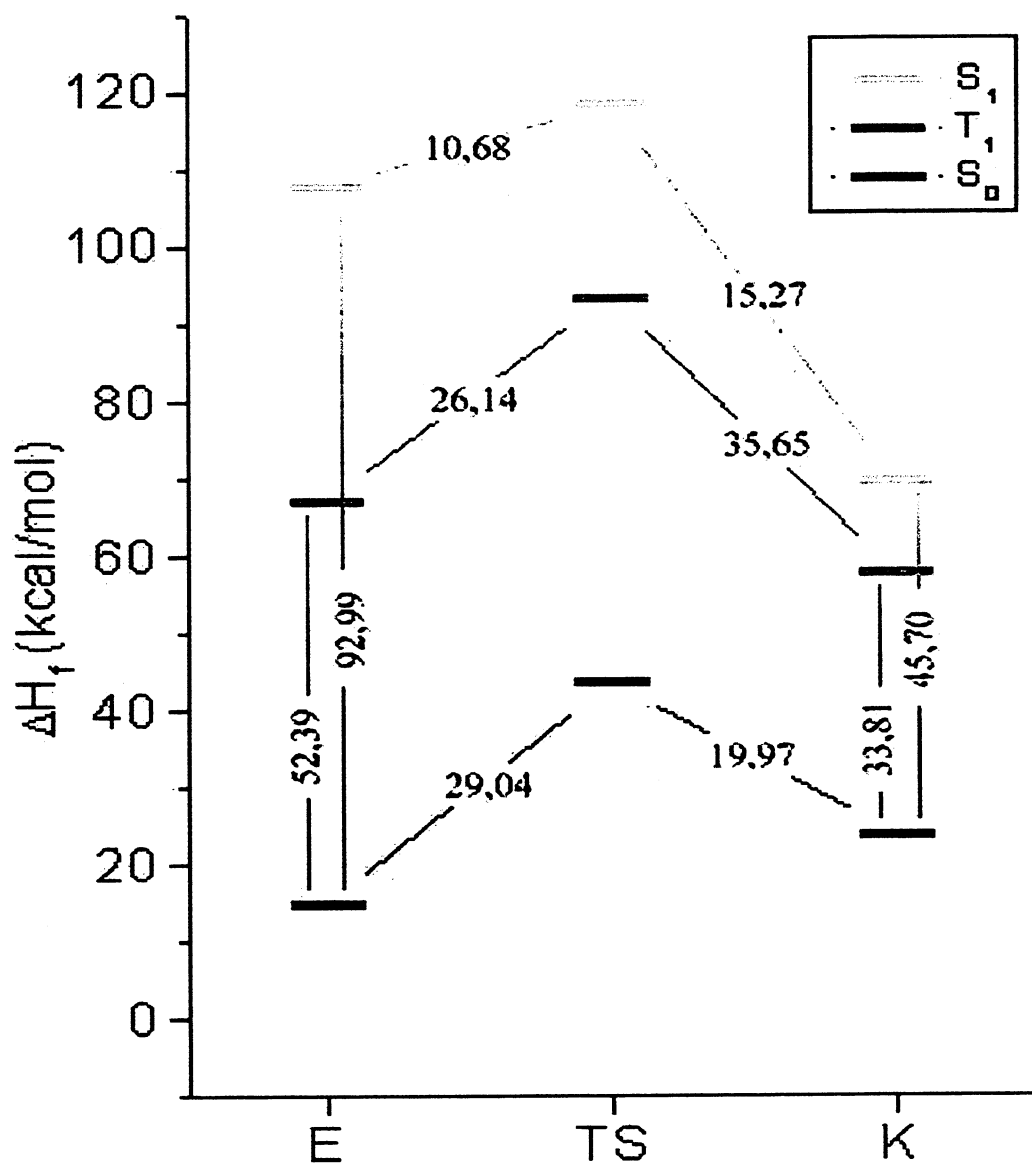


Figura 36: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBO nos estados eletrônicos S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos AM1.

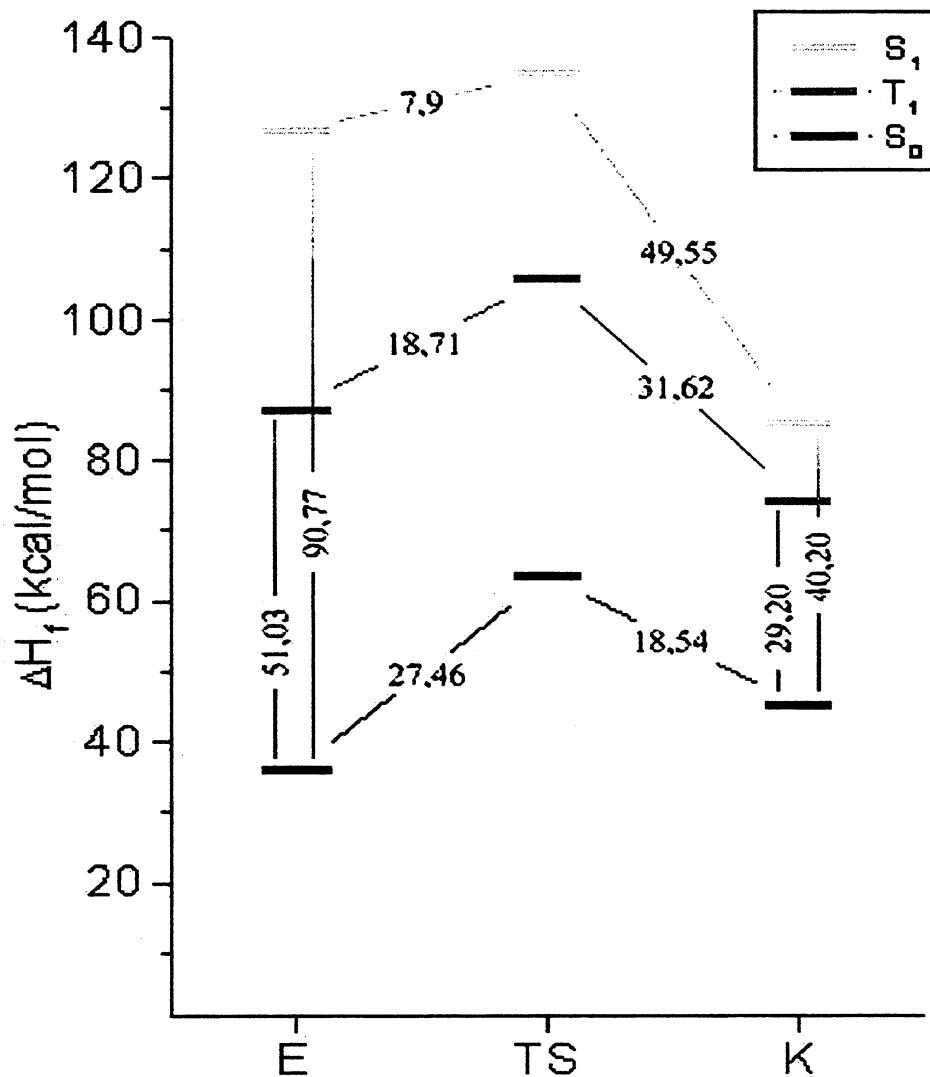


Figura 37: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBT nos estados eletrônicos S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos AM1.

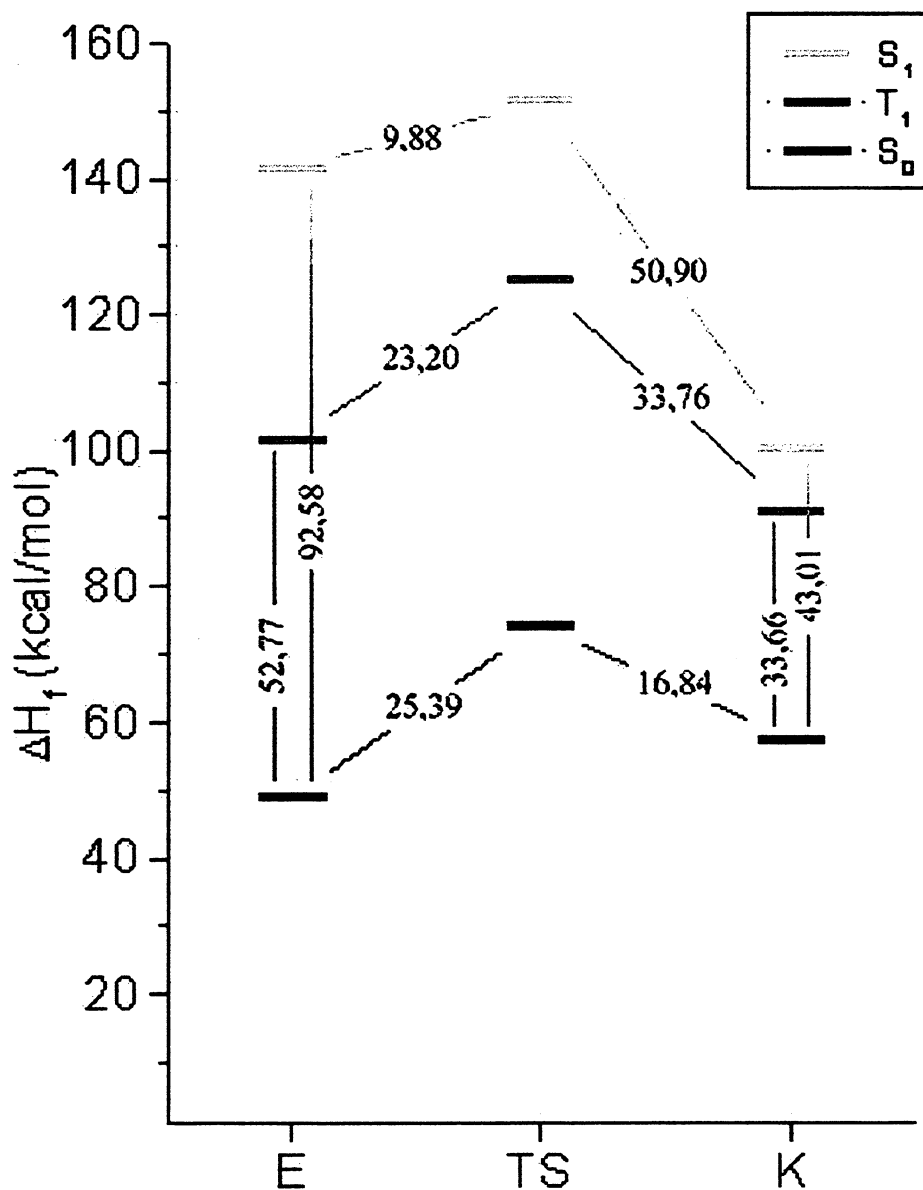


Figura 38: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBI nos estados eletrônicos S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos AM1.

A análise das energias relativas (Figuras 36, 37 e 38) mostra que a ESIPT – no estado singlete - ocorre através de uma barreira de ativação bastante baixa, entre 8 e 11 kcal/mol aproximadamente. No tripleto, a barreira de ativação é muito elevada, indicando que a população do isômero enólico no tripleto deve ser muito baixa, pois o ISC ocorre somente via forma cetônica. Os cálculos – não apenas pelo método AM1, mas também pelos métodos MNDO-PM3 e *ab initio* – indicam que a forma cetônica no

estado triplete é mais estável no HBO, contrariando os resultados experimentais que indicam que as duas espécies devem ser isoenergéticas^{32,34}.

4.1.3 Cargas de Mülliken

As figuras abaixo mostram, qualitativamente, a variação das cargas de Mülliken nos átomos de nitrogênio e oxigênio envolvidos na transferência do próton, nos processos de excitação para o estado S_1 e na ESIPT.

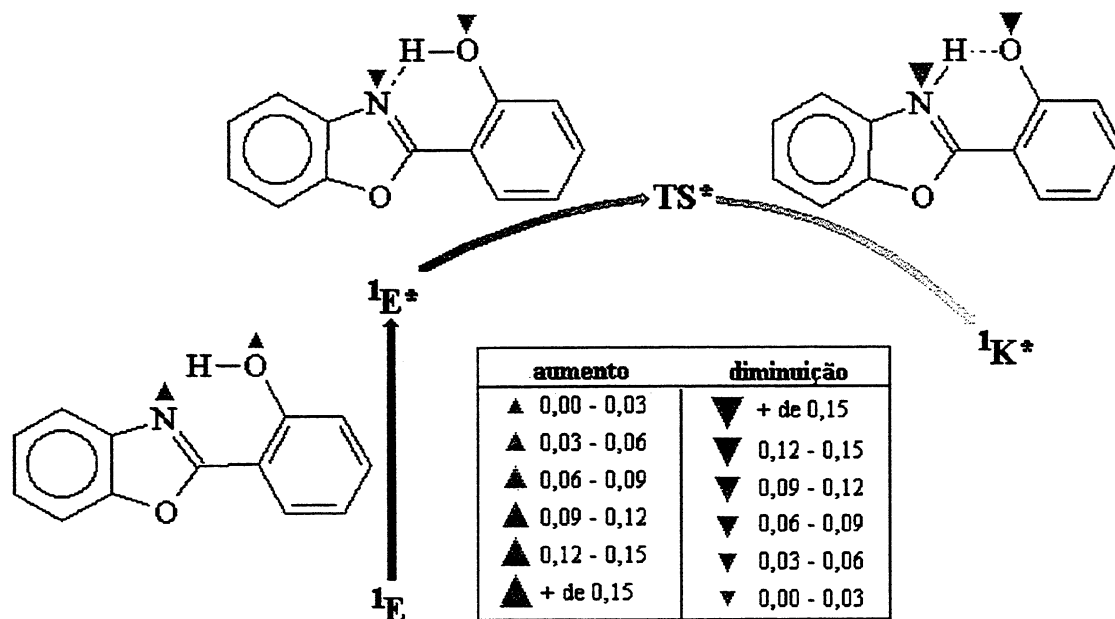


Figura 39: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2 do HBO durante a excitação eletrônica e ESIPT calculada pelo método AM1.

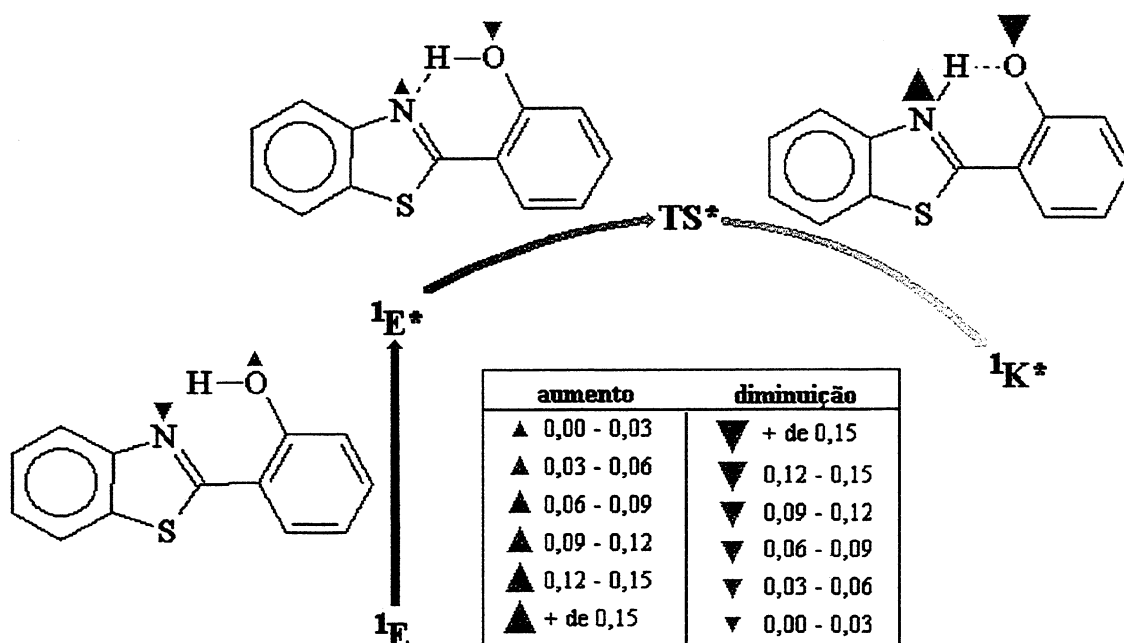


Figura 40: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2 , do HBT durante a excitação eletrônica e ESIP calculada pelo método AM1.

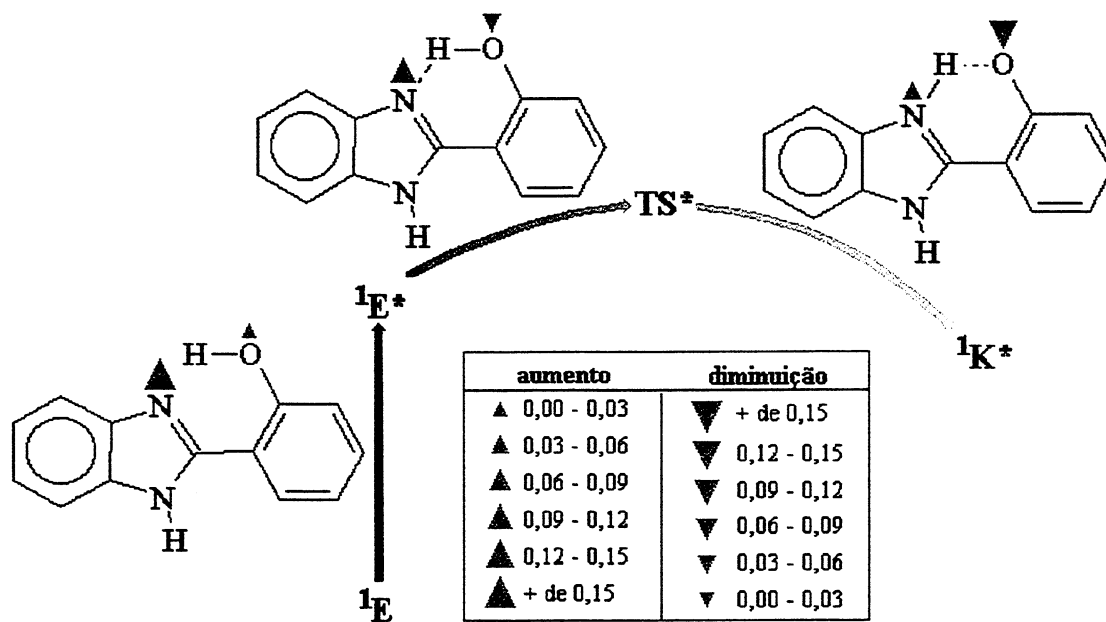


Figura 41: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2 , do HBI durante a excitação eletrônica e ESIP calculada pelo método AM1.

As cargas de Mülliken calculadas pelo método AM1 (Figuras 39, 40 e 41) apresentam um comportamento um pouco irregular. Esperava-se que, com a excitação, a carga no nitrogênio diminuísse e a do oxigênio aumentasse – como mostraram alguns cálculos anteriores^{29,19,60}. Este comportamento ocorre apenas no HBT – no HBO e HBI,

há um aumento inesperado da carga no nitrogênio. No processo de ESIPT, ocorre uma forte diminuição da carga no nitrogênio e um aumento no oxigênio, o que é esperado na formação do zwitterion – a exceção é o HBO, onde há diminuição da carga no nitrogênio.

4.1.4 Estados de Transição

Na tabela abaixo são mostradas as freqüência de vibração dos estados de transição de HBO, HBT e HBI nos três estados eletrônicos. As principais contribuições para todos os estados de transição são dos pares N₁-H e O₂--H.

Tabela X: Freqüência imaginária dos estados de transição do HBO, HBT e HBI em S₀, S₁ e T₁ calculada pelo método AM1.

| Molécula | Estado de Transição | Freqüência (cm ⁻¹) |
|----------|---------------------|--------------------------------|
| HBO | ¹ TS | 2064,21 <i>i</i> |
| | ¹ TS* | 1445,82 <i>i</i> |
| | ³ TS* | 2428,61 <i>i</i> |
| HBT | ¹ TS | 2056,82 <i>i</i> |
| | ¹ TS* | 1290,20 <i>i</i> |
| | ³ TS* | 2183,89 <i>i</i> |
| HBI | ¹ TS | 1964,42 <i>i</i> |
| | ¹ TS* | 1602,63 <i>i</i> |
| | ³ TS* | 2383,60 <i>i</i> |

As freqüências do estado de transição (Tabela X) estão de acordo com a altura das barreiras – os valores mais baixos indicam uma barreira mais suave, caso do estado singlete excitado, enquanto as freqüências mais altas indicam barreiras acentuadas, o que se observa no estado triplete.

4.1.5 Barreira de Rotação

Os gráficos a seguir mostram o perfil energético da rotação em torno da ligação C₂-C₁' das formas cetônicas nos estados S₀ e S₁.

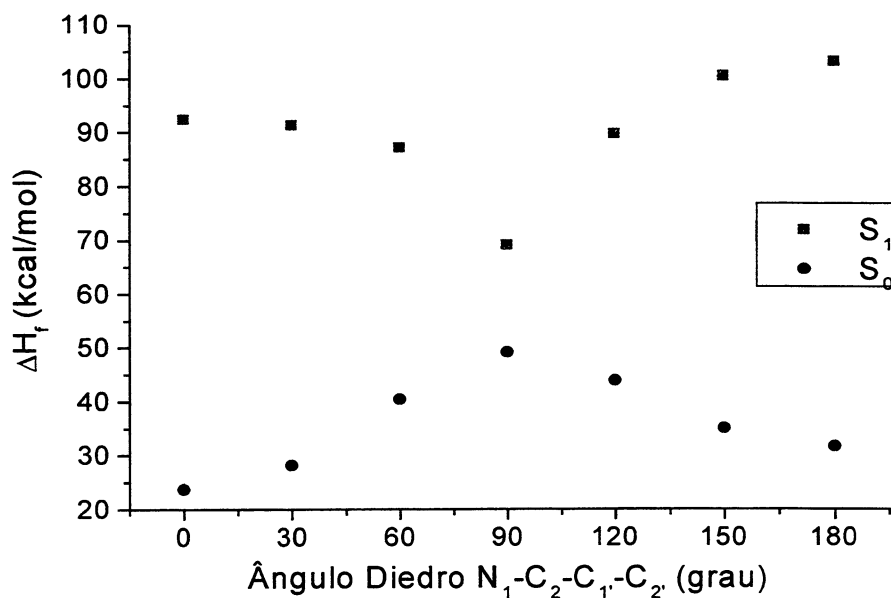


Figura 42: Variação do calor de formação (ΔH_f) da forma cetônica do HBO com o ângulo diedro α (N₁-C₂-C₁'-C₂') nos estados S₀ e S₁ calculada pelo método AM1.

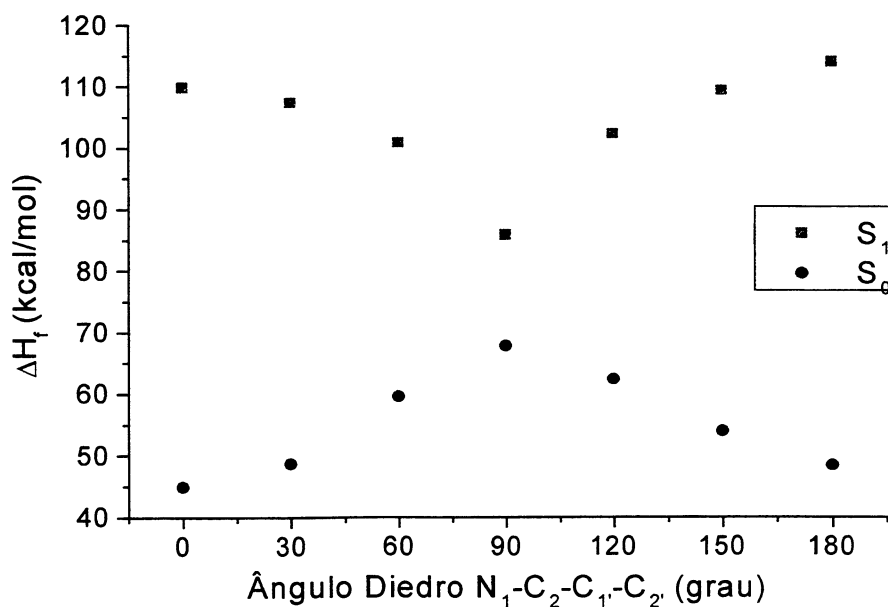


Figura 43: Variação do calor de formação (ΔH_f) da forma cetônica do HBT com o ângulo diedro α (N₁-C₂-C₁'-C₂') nos estados S₀ e S₁ calculada pelo método AM1.

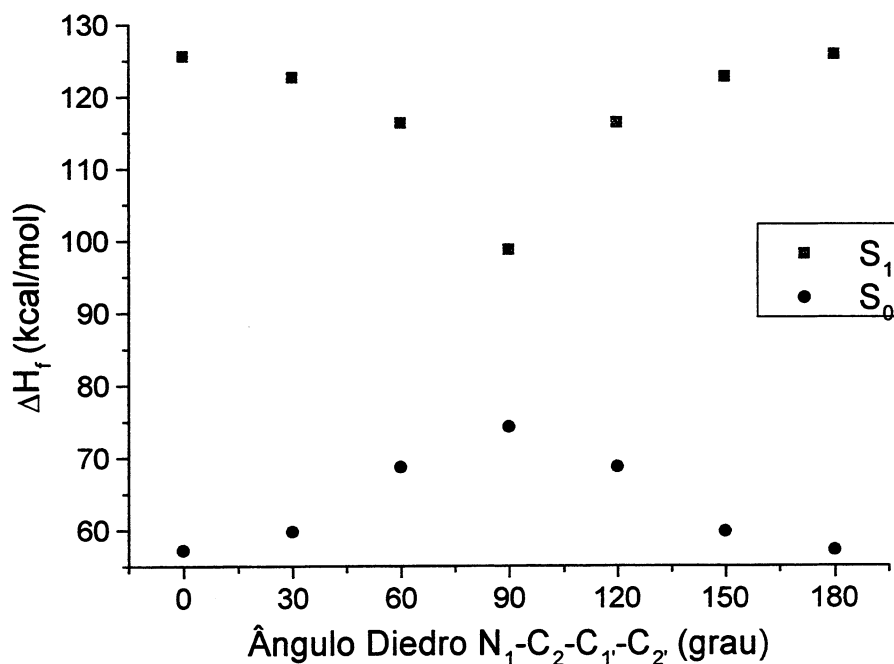


Figura 44: Variação do calor de formação (ΔH_f) da forma cetônica do HBI com o ângulo diedro α ($N_1-C_2-C_1-C_2$) nos estados S_0 e S_1 calculada pelo método AM1.

O perfil energético da rotação (Figuras 42, 43 e 44) mostra claramente a diferença na estabilidade das conformações nos estados fundamental e singlete excitado, nos três benzazóis. No estado excitado, a curva passa por um mínimo próximo a 90 graus do ângulo diedro α (forma *twisted*), enquanto no estado fundamental, os mínimos ocorrem em 0 e 180 graus (formas *cis* e *trans*).

4.1.6 Efeito de Solvente

Os gráficos a seguir apresentam os resultados dos cálculos do efeito de solvatação utilizando o método PCM-AM1.

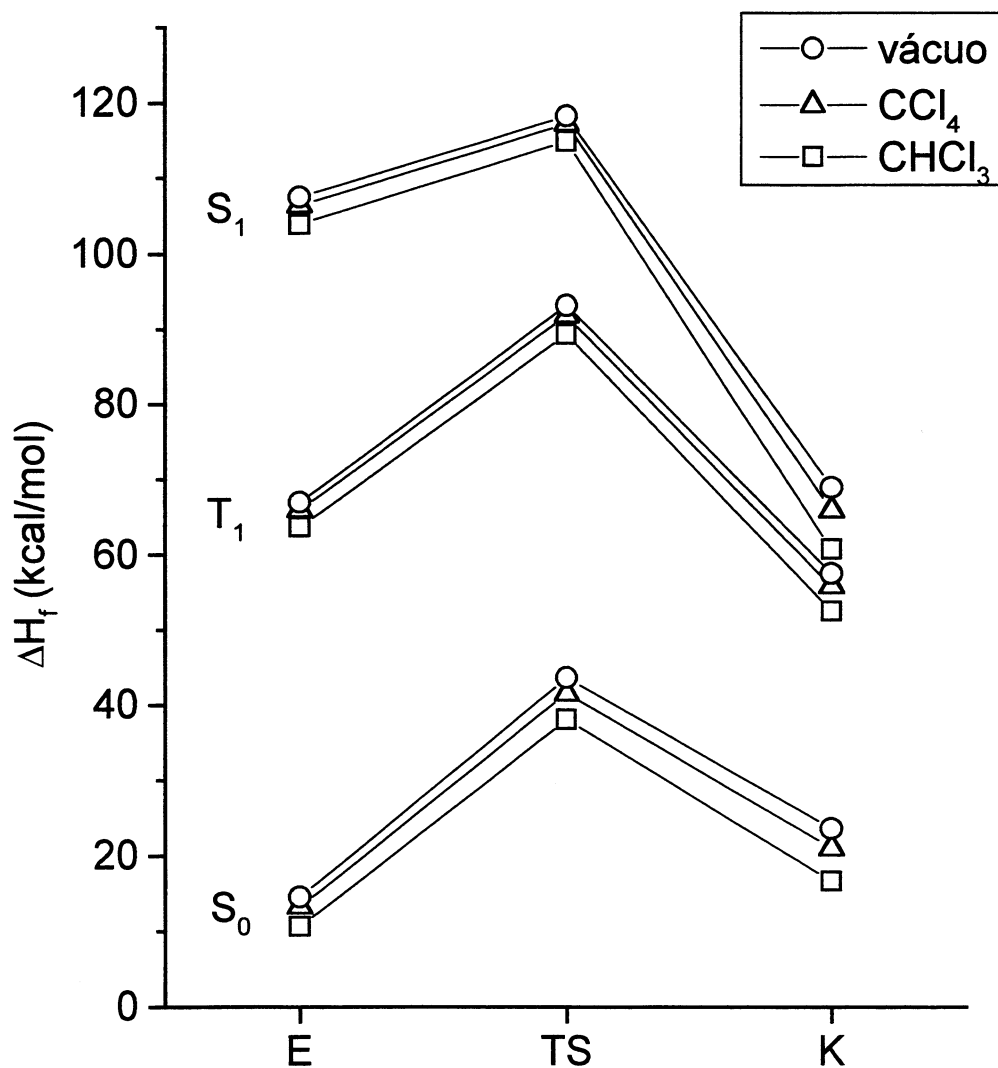


Figura 45: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBO no vácuo, em CHCl₃ e CCl₄ nos estados S₀, S₁ e T₁, calculadas pelo método AM1-PCM.

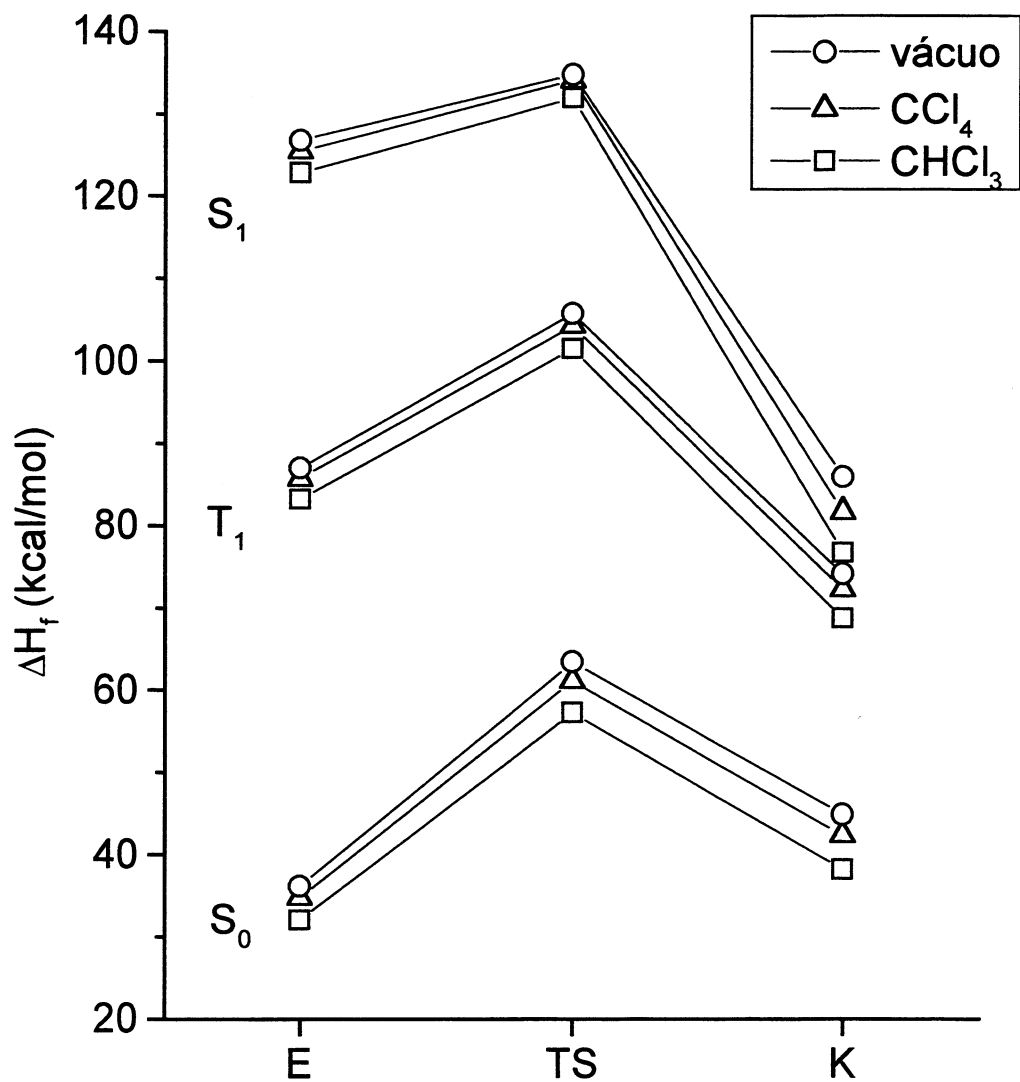


Figura 46: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBT no vácuo, em CHCl₃ e CCl₄ nos estados S₀, S₁ e T₁, calculadas pelo método AM1-PCM.

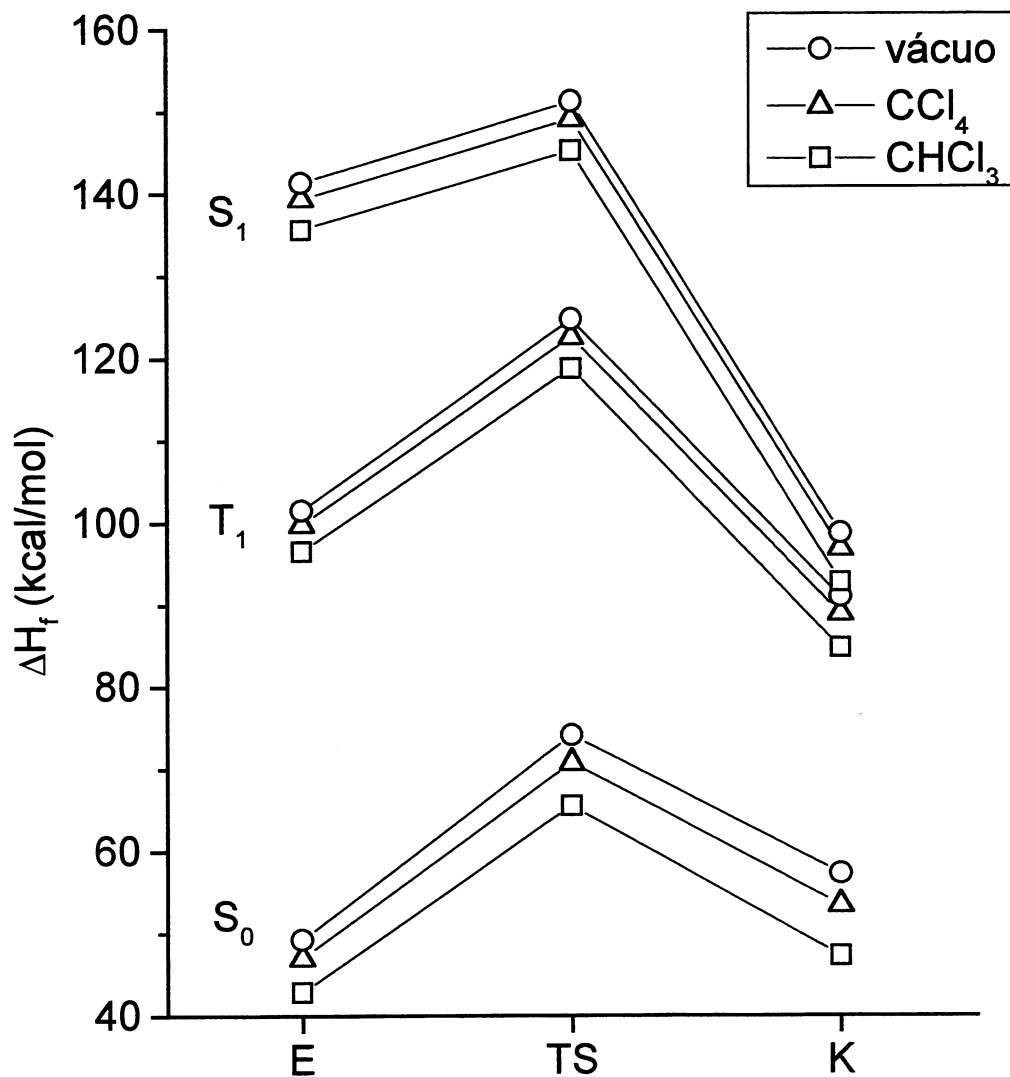


Figura 47: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBI no vácuo, em CHCl₃ e CCl₄ nos estados S₀, S₁ e T₁, calculadas pelo método AM1-PCM.

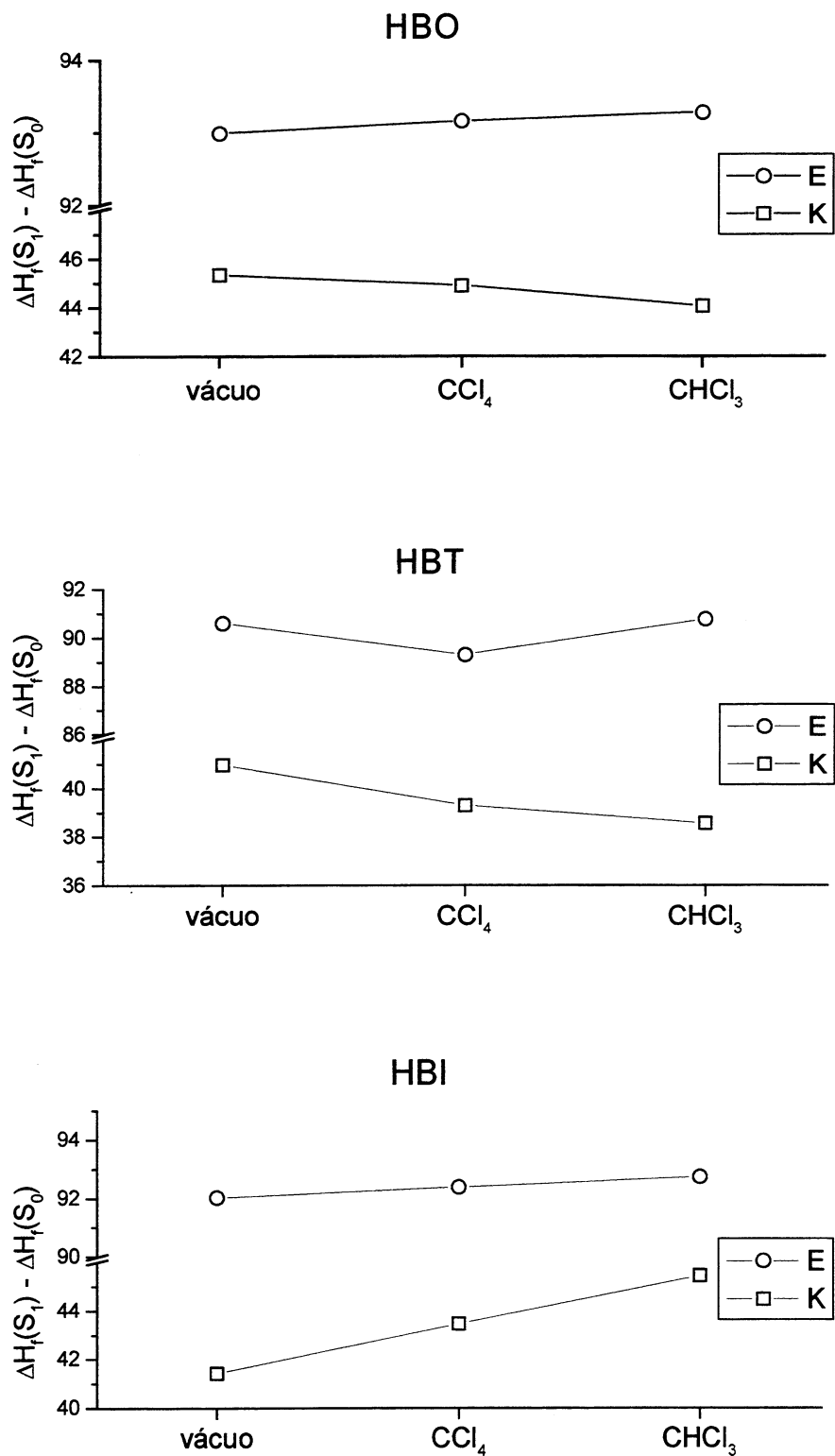


Figura 48: Variação da diferença de energia entre os estados S_1 e S_0 com o solvente nas formas E e K do HBO, HBT e HBI calculada pelo método AM1-PCM.

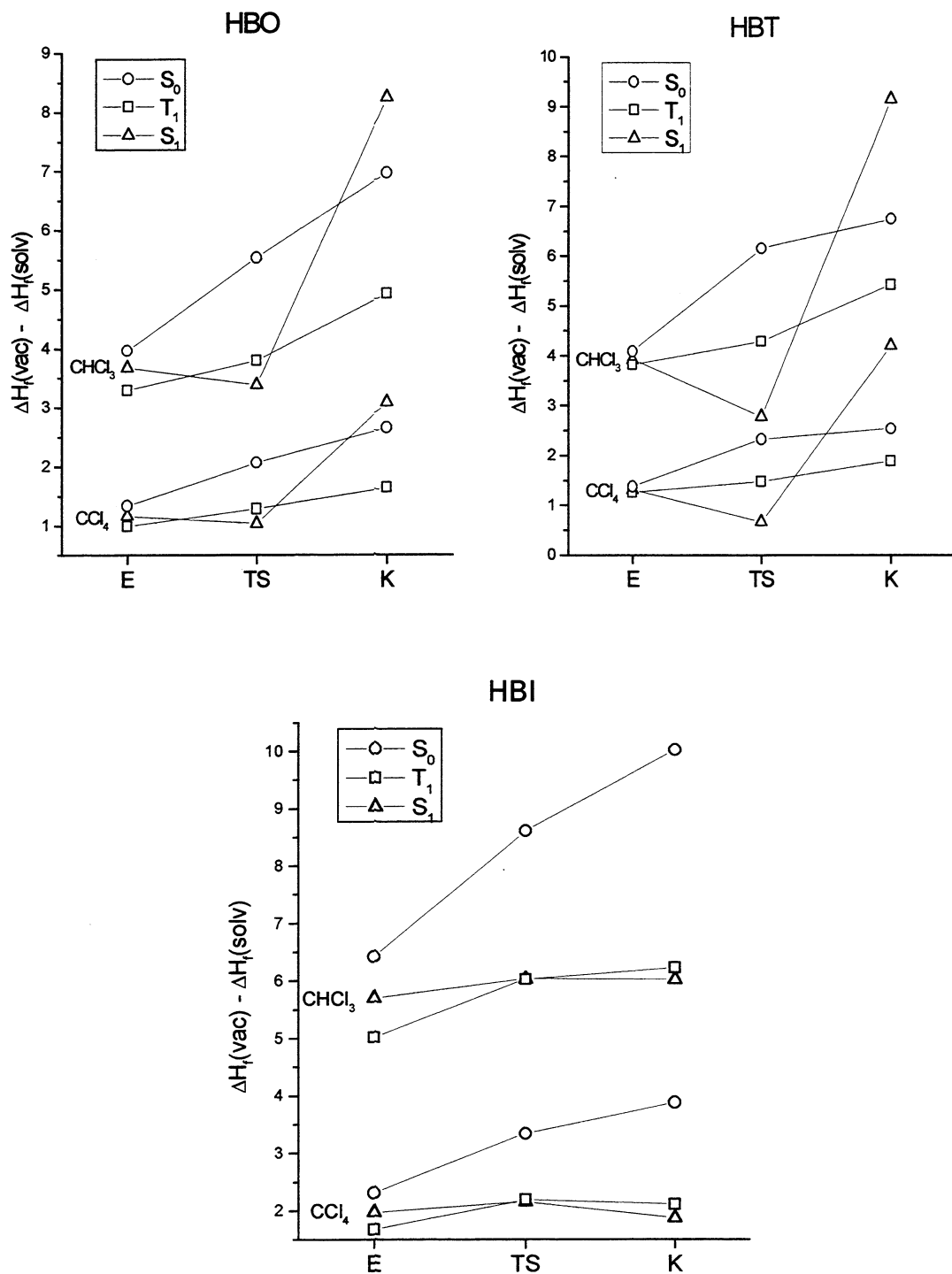


Figura 49: Variação do calor de formação com a solvatação em relação ao calor de formação no vácuo.

Estes cálculos mostram que as espécies são melhor solvatadas em meio polar, como mostram as Figuras 45, 46 e 47 – o calor de formação é mais baixo em CHCl_3 (embora não seja um solvente muito polar, pode-se assim considerá-lo para efeito de comparação, já que o CCl_4 é apolar). O aumento da polaridade do solvente causa um

desvio hipsocrômico (para o azul) na absorção pela forma enólica ($S_0 \rightarrow S_1$), como pode ser observado na Figura 48. O estudo experimental de Woolfe *et al*²⁹ mostrou efeito semelhante (ver Figura 11). Na emissão pela forma cetônica, a solvatação tem efeito inverso, deslocando a banda para o vermelho, com exceção do HBI, onde o deslocamento é também para o azul. Esta diferença de comportamento pode ser devida ao fato de que o HBI na forma $^1K^*_{twisted}$ tem uma simetria maior, ou mesmo à presença do hidrogênio imínico, já que o cálculo da solvatação é bastante influenciado pela geometria. O efeito global do aumento da polaridade do solvente, portanto, é o de um aumento no deslocamento de Stokes entre a absorção e a fluorescência, com exceção do HBI. O grau de solvatação – ou seja, a diferença entre o calor de formação em vácuo e em solução (Figura 49) – tende a crescer a no sentido $E \rightarrow TS \rightarrow K$. Este resultado pode estar relacionado com a maior polaridade das formas cetônicas – em média, o momento dipolar nas formas cetônicas é um pouco maior. O alto grau de solvatação das formas zwitteriônicas $^1K^*$ de alto momento dipolar confirmam esta relação. A exceção novamente é o HBI, possivelmente devido às peculiaridades deste composto na forma $^1K^*$.

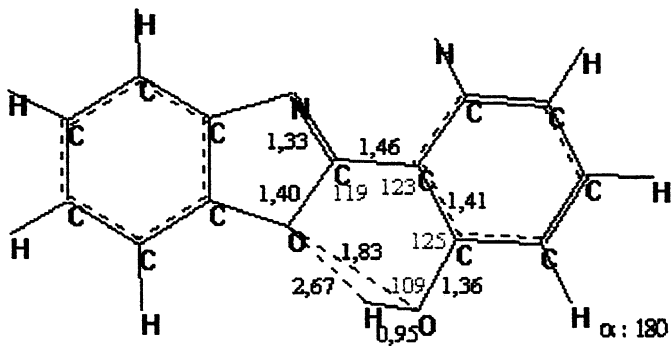
4.2 Método MNDO-PM3

Os mesmos cálculos realizados com o método AM1 foram realizados com o método semi-empírico MNDO-PM3 (com exceção da barreira de rotação em torno da ligação C₂-C_{1'} das formas cetônicas e do efeito de solvente). Os resultados são mostrados a seguir.

4.2.1 Estrutura e Calor de Formação

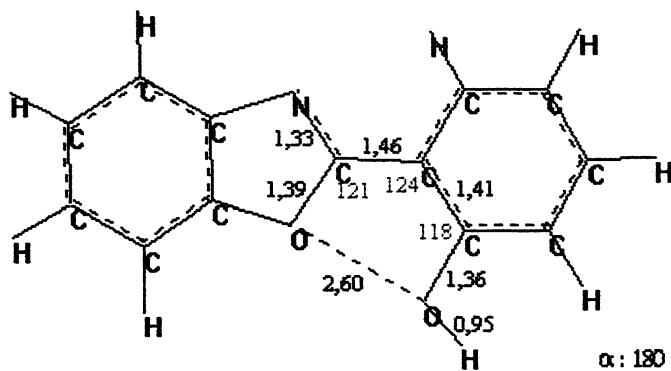
Tabela XI: Geometria, calor de formação (ΔH_f) e momento dipolar (μ) das conformações do HBO calculados pelo método MNDO-PM3.

| Estado Fundamental (S ₀) | |
|--------------------------------------|--|
| | ${}^1E_{cis}$ $\Delta H_f = -5,01 \text{ kcal/mol}$ $\mu = 2,1 \text{ D}$ |
| | ${}^1E_{twisted-open}$ $\Delta H_f = -0,69 \text{ kcal/mol}$ $2,2 \text{ D}$ |



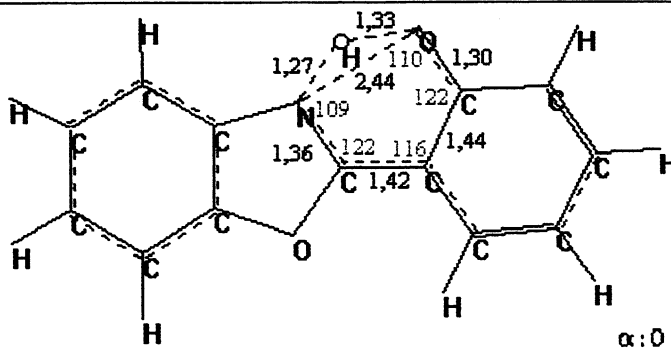
${}^1E_{trans}$
 $\Delta H_f = -2,54 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,3 \text{ D}$



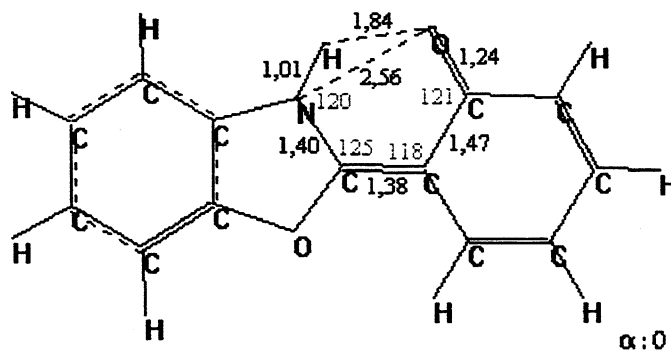
${}^1E_{trans-open}$
 $\Delta H_f = -0,11 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,3 \text{ D}$



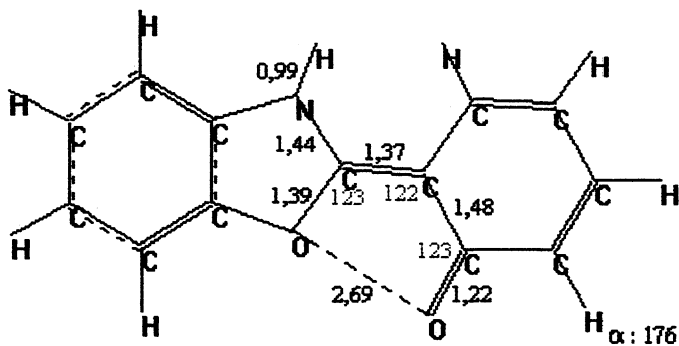
1TS
 $\Delta H_f = 23,04 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,6 \text{ D}$



${}^1K_{cis}$
 $\Delta H_f = 6,00 \text{ kcal/mol}$

$3,8 \text{ D}$

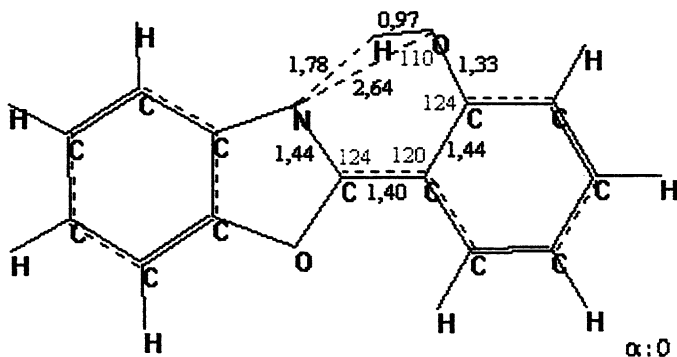


$${}^1K_{trans}$$

$$\Delta H_f = 11,04 \text{ kcal/mol}$$

$$\mu = 4,9 \text{ D}$$

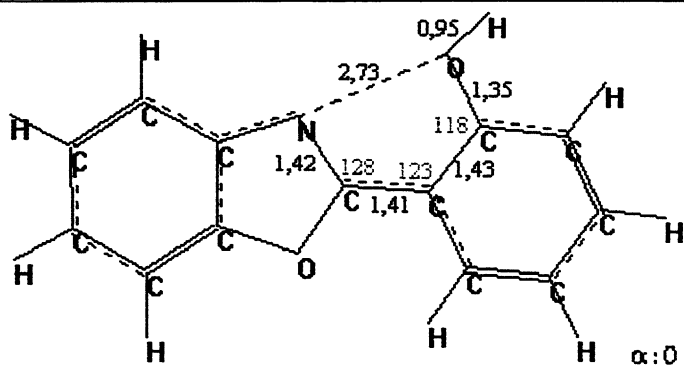
Estado Excitado – Singlete (S_1)



$${}^1E^*_{cis}$$

$$\Delta H_f = 83,16 \text{ kcal/mol}$$

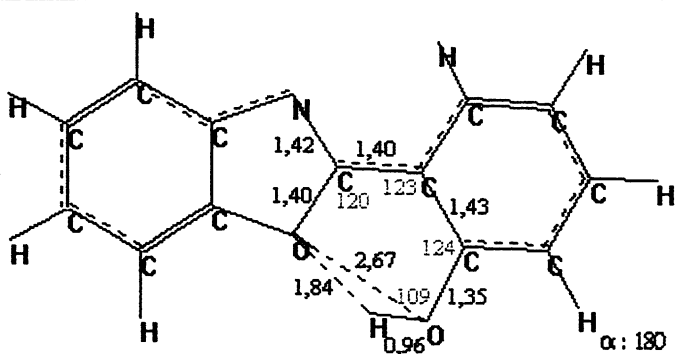
$$\mu = 3,5 \text{ D}$$



$${}^1E^*_{cis-open}$$

$$\Delta H_f = 92,89 \text{ kcal/mol}$$

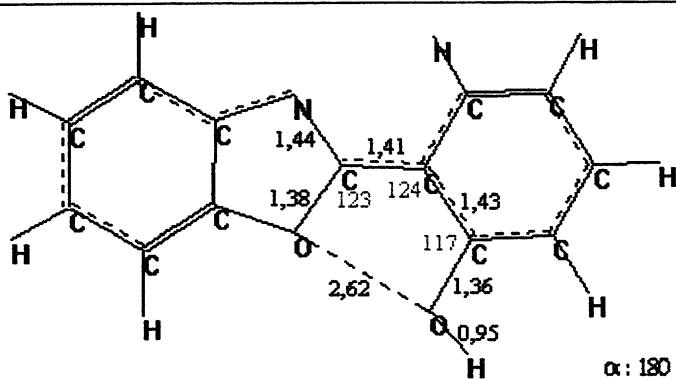
$$\mu = 5,5 \text{ D}$$



$${}^1E^*_{trans}$$

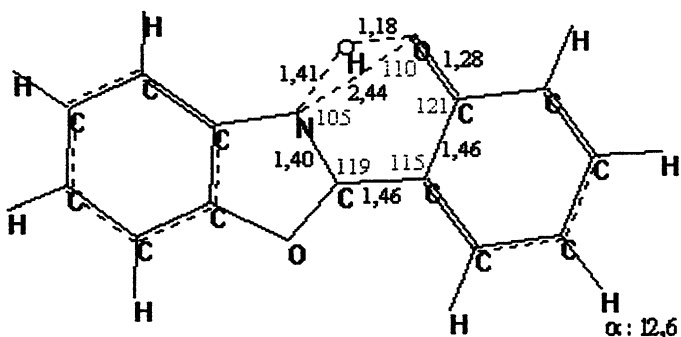
$$\Delta H_f = 89,70 \text{ kcal/mol}$$

$$\mu = 3,6 \text{ D}$$



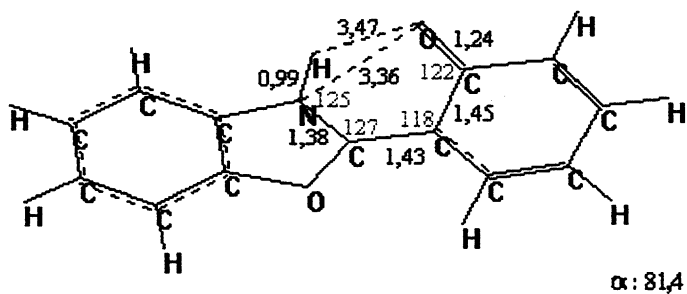
${}^1E^*_{trans-open}$
 $\Delta H_f = 91,47 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 6,6 \text{ D}$



${}^1TS^*$
 $\Delta H_f = 91,97 \text{ kcal/mol}$

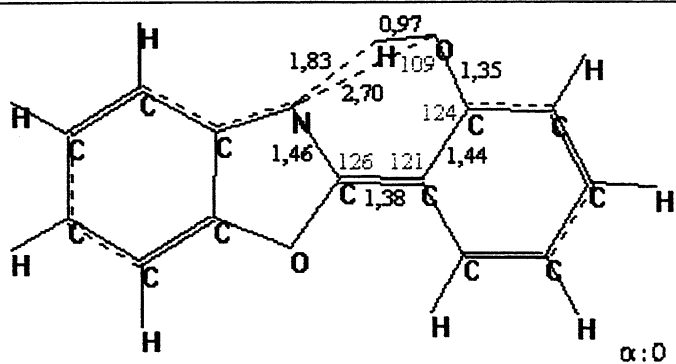
$\mu = 1,3 \text{ D}$



${}^1K^*_{twisted}$
 $\Delta H_f = 46,78 \text{ kcal/mol}$

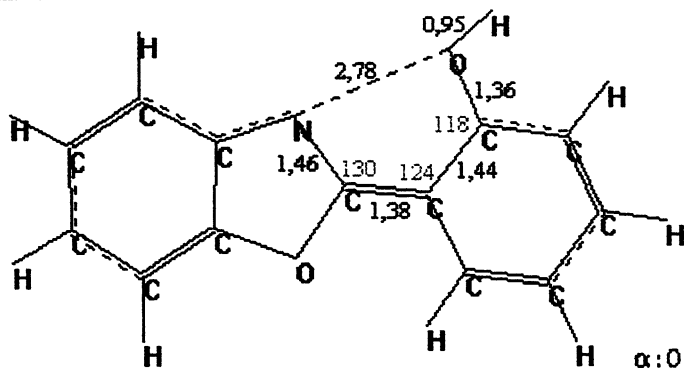
$\mu = 13,2 \text{ D}$

Estado Excitado – Triplete (T_1)



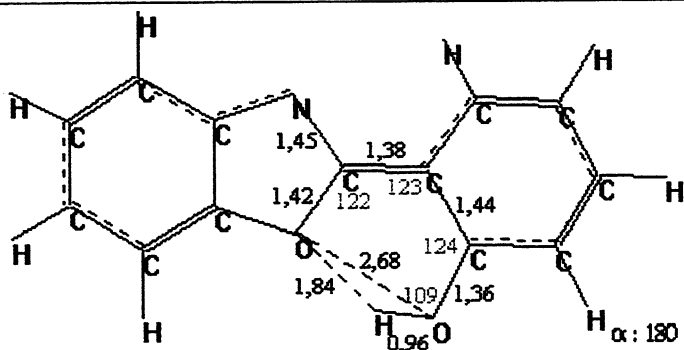
${}^3E^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 46,56 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,6 \text{ D}$



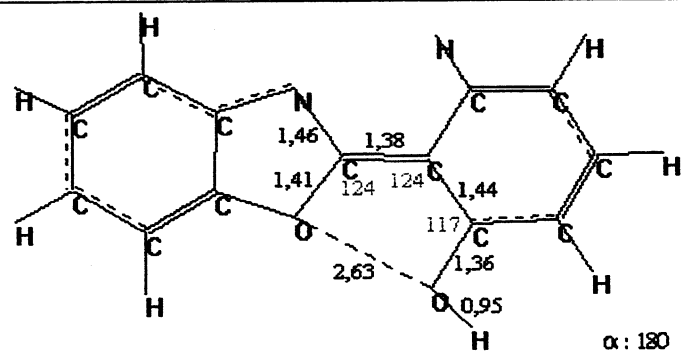
${}^3E^*_{cis-open}$
 $\Delta H_f = 52,66 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 0,2 \text{ D}$



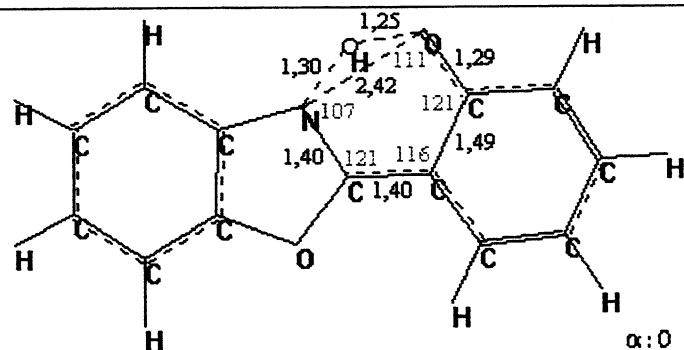
${}^3E^*_{trans}$
 $\Delta H_f = 48,94 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,0 \text{ D}$



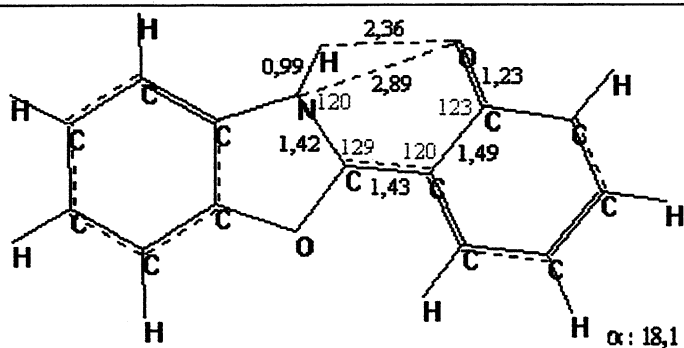
${}^3E^*_{trans-open}$
 $\Delta H_f = 51,32 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,6 \text{ D}$



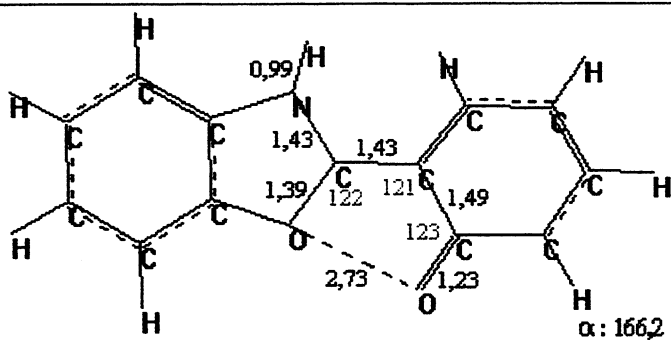
${}^3TS^*$
 $\Delta H_f = 69,86 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,1 \text{ D}$



${}^3K^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 37,99 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,9 \text{ D}$

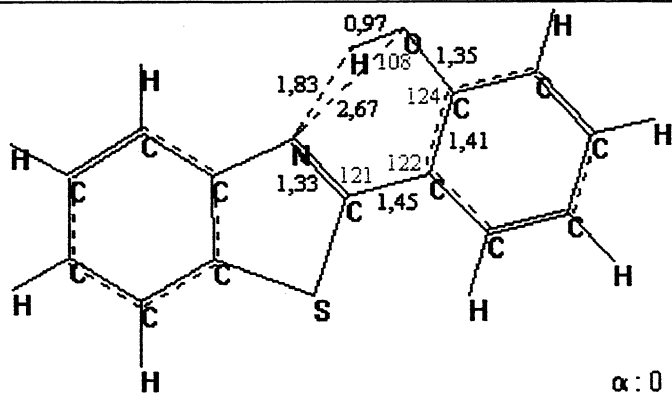


${}^3K^*_{trans}$
 $\Delta H_f = 41,09 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,9 \text{ D}$

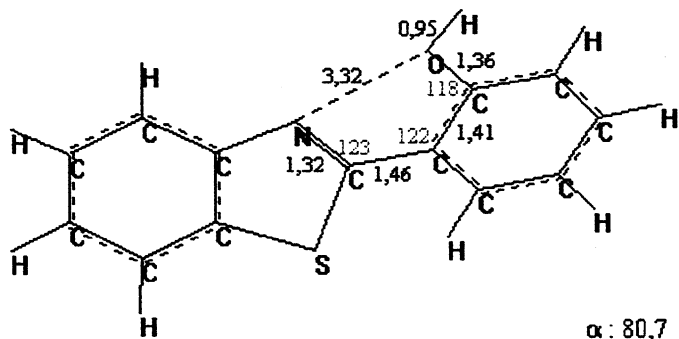
Tabela XII: Geometria, calor de formação (ΔH_f) e momento dipolar (μ) das conformações do HBT calculados pelo método MNDO-PM3.

Estado Fundamental (S_0)



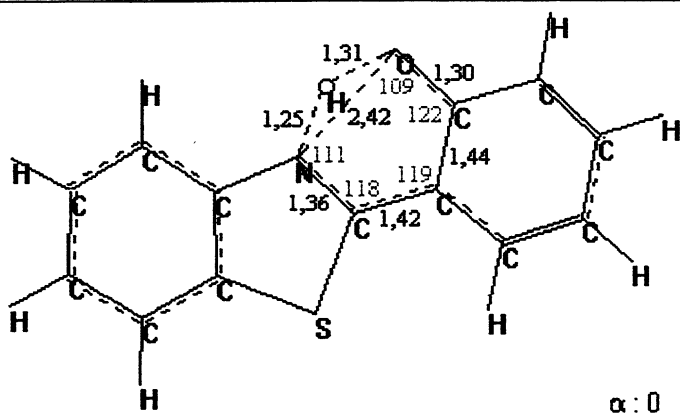
${}^1E_{cis}$
 $\Delta H_f = 34,10 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 2,0 \text{ D}$



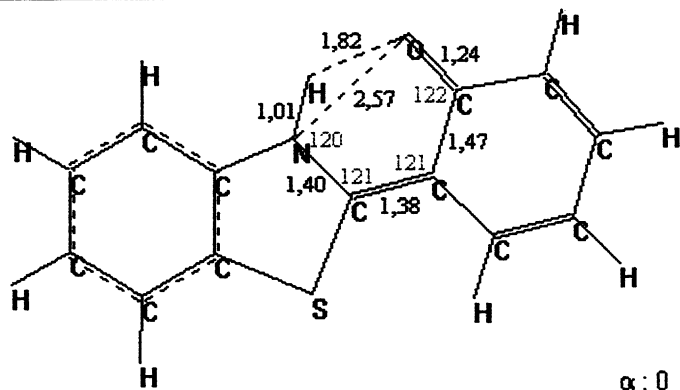
${}^1E_{twisted-open}$
 $\Delta H_f = 38,57 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 0,8 \text{ D}$



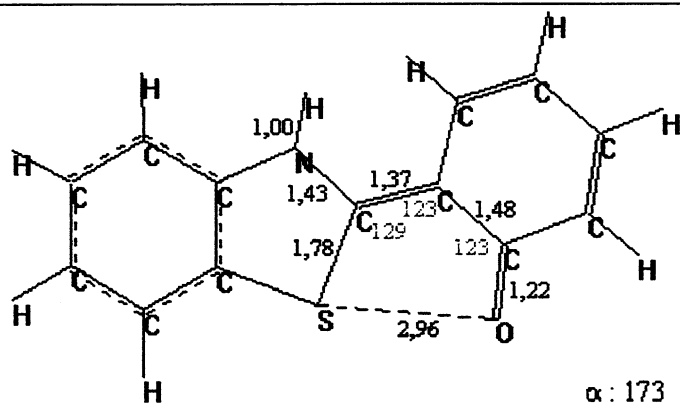
${}^1\text{TS}$
 $\Delta H_f = 61,61 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,4 \text{ D}$



${}^1\text{K}_{cis}$
 $\Delta H_f = 44,29 \text{ kcal/mol}$

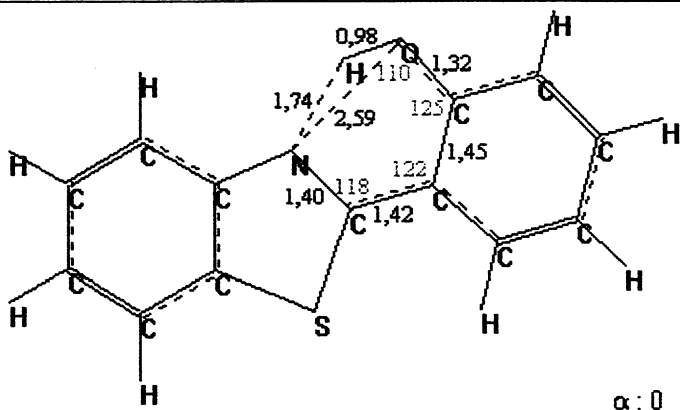
$\mu = 3,0 \text{ D}$



${}^1\text{K}_{trans}$
 $\Delta H_f = 51,79 \text{ kcal/mol}$

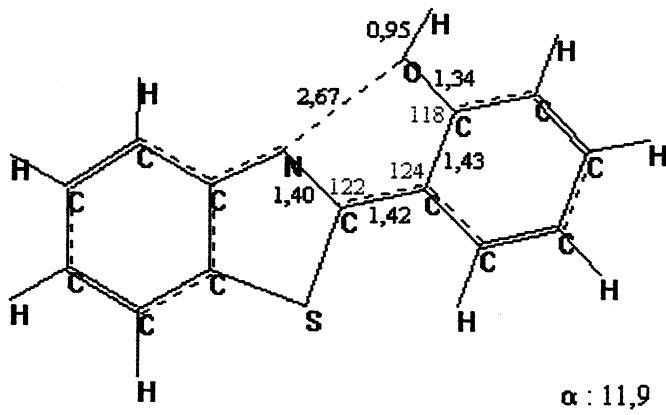
$\mu = 5,0 \text{ D}$

Estado Excitado – Singlete (S_1)



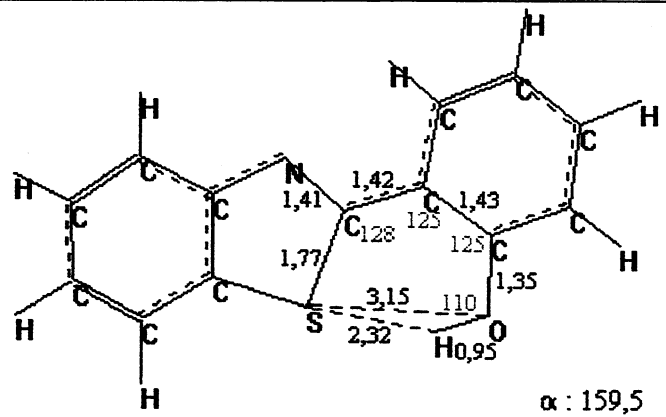
${}^1\text{E}^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 119,37 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 0,4 \text{ D}$



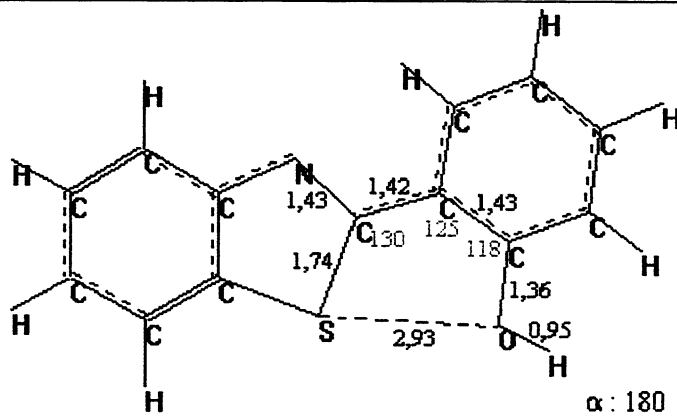
${}^1E^*_{cis-open}$
 $\Delta H_f = 131,39 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,4 \text{ D}$



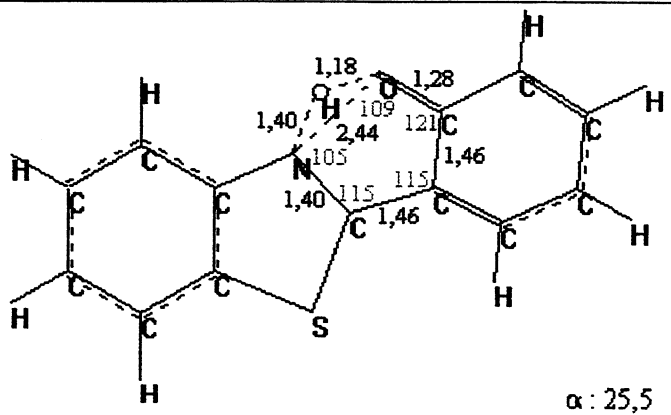
${}^1E^*_{trans}$
 $\Delta H_f = 131,40 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,3 \text{ D}$



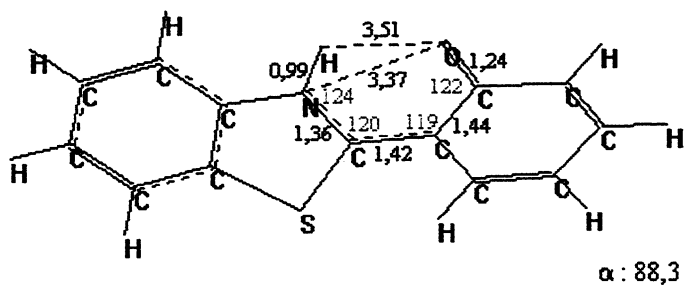
${}^1E^*_{trans-open}$
 $\Delta H_f = 133,13 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 5,3 \text{ D}$



${}^1TS^*$
 $\Delta H_f = 124,52 \text{ kcal/mol}$

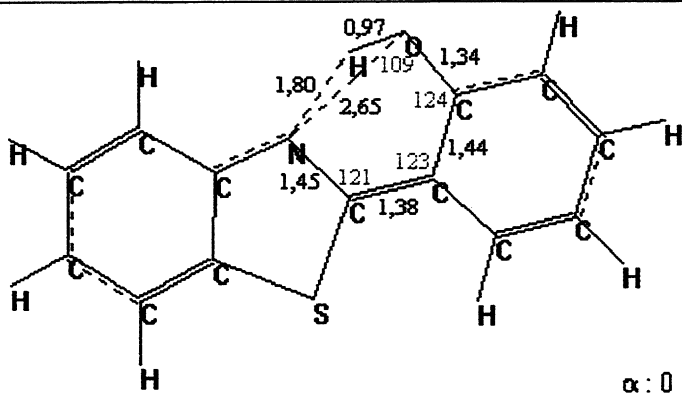
$\mu = 1,4 \text{ D}$



${}^1K^*_{twisted}$
 $\Delta H_f = 85,86 \text{ kcal/mol}$

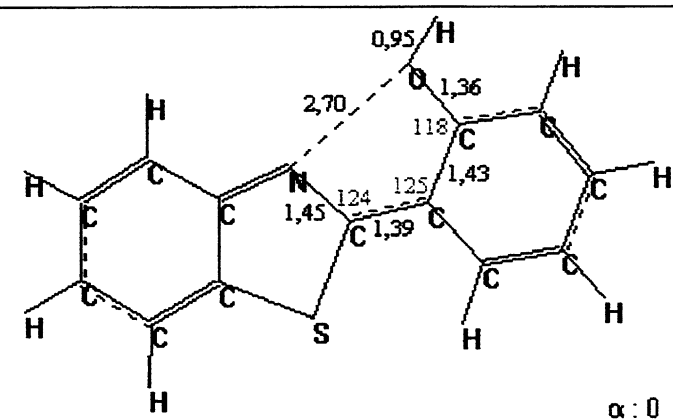
$\mu = 14,2 \text{ D}$

Estado Excitado – Triplete (T_1)



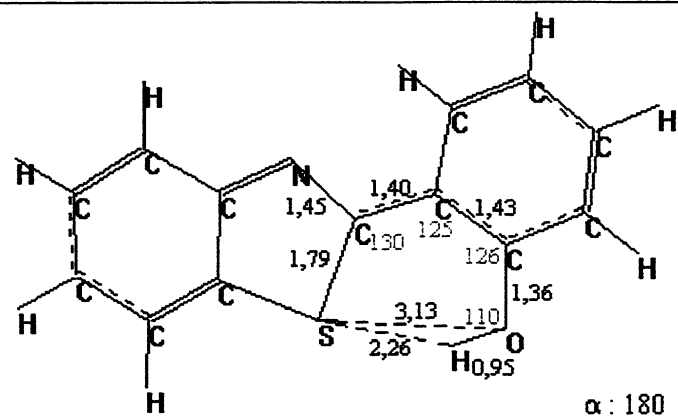
${}^3E^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 81,82 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,6 \text{ D}$



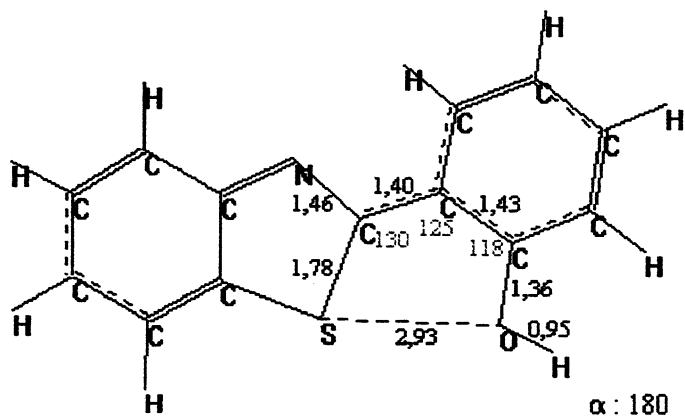
${}^3E^*_{cis-open}$
 $\Delta H_f = 89,89 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 0,8 \text{ D}$



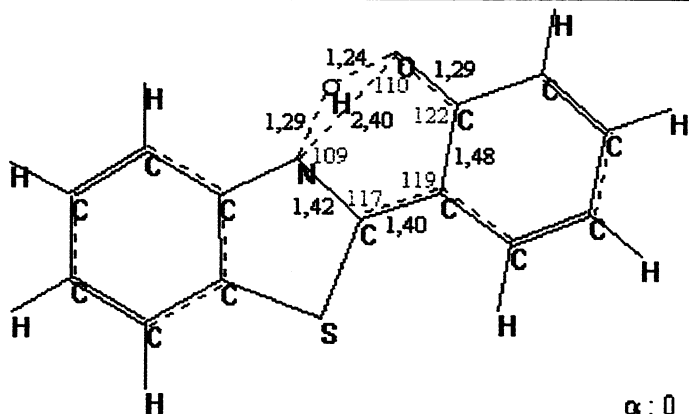
${}^3E^*_{trans}$
 $\Delta H_f = 88,86 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,7 \text{ D}$



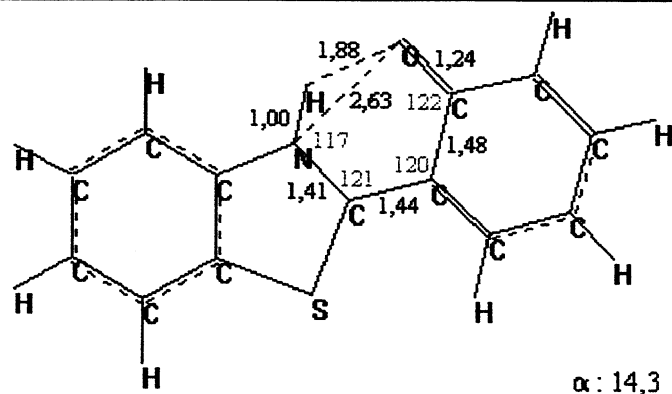
${}^3E^*_{trans-open}$
 $\Delta H_f = \text{kcal/mol}$

$\mu = 0,7 \text{ D}$



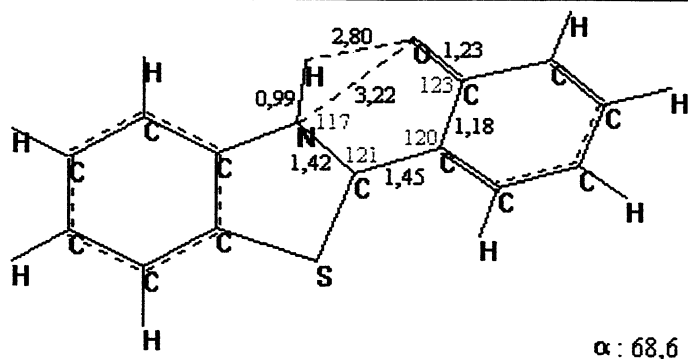
${}^3TS^*$
 $\Delta H_f = 101,29 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 0,8 \text{ D}$



${}^3K^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 72,36 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,2 \text{ D}$

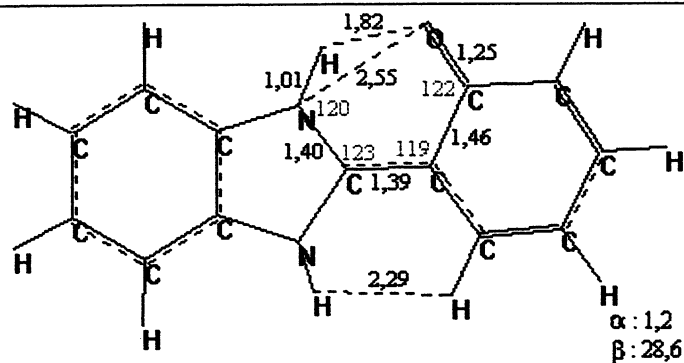


${}^3K^*_{trans}$
 $\Delta H_f = 72,45 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 1,9 \text{ D}$

Tabela XIII: Geometria, calor de formação (ΔH_f) e momento dipolar (μ) das conformações do HBI calculados pelo método MNDO-PM3.

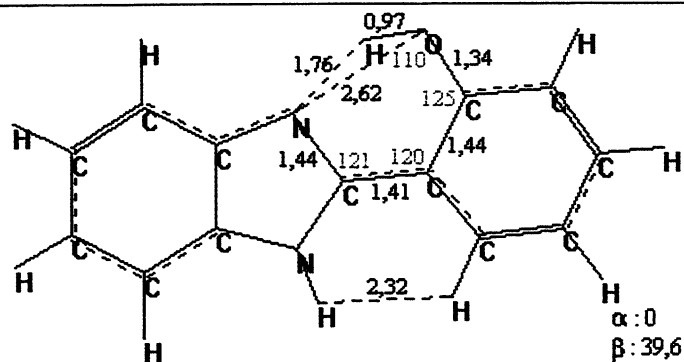
| Estado Fundamental (S_0) | |
|------------------------------|--|
| | <p>${}^1E_{cis}$ $\Delta H_f = 23,72$ kcal/mol</p> <p>$\mu = 3,8$ D</p> |
| | <p>${}^1E_{trans-open}$ $\Delta H_f = 27,33$ kcal/mol</p> <p>$\mu = 3,9$ D</p> |
| | <p>1TS $\Delta H_f = 50,02$ kcal/mol</p> <p>$\mu = 5,2$ D</p> |



${}^1K_{cis}$
 $\Delta H_f = 27,34 \text{ kcal/mol}$

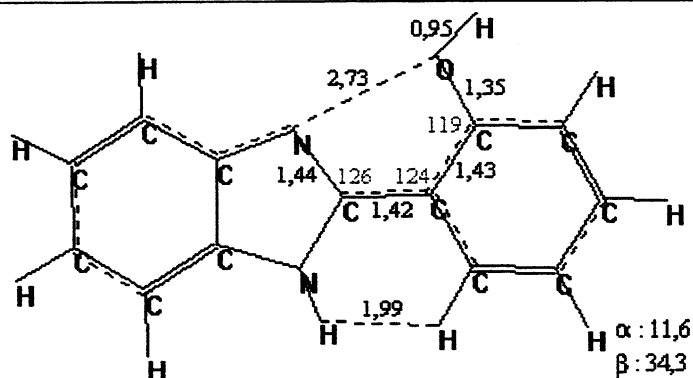
$\mu = 3,9 \text{ D}$

Estado Excitado – Singlete (S_1)



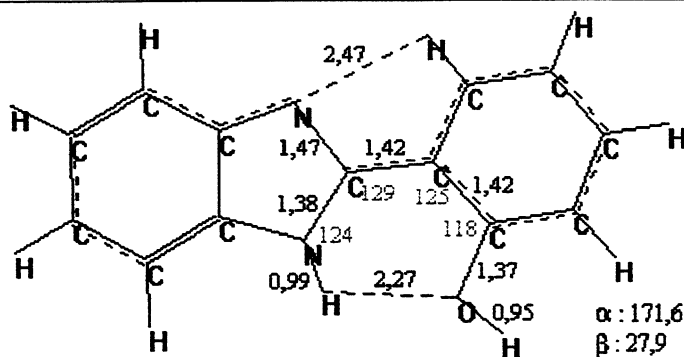
${}^1E^*_{cis}$
 $\Delta H_f = 111,39 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,5 \text{ D}$



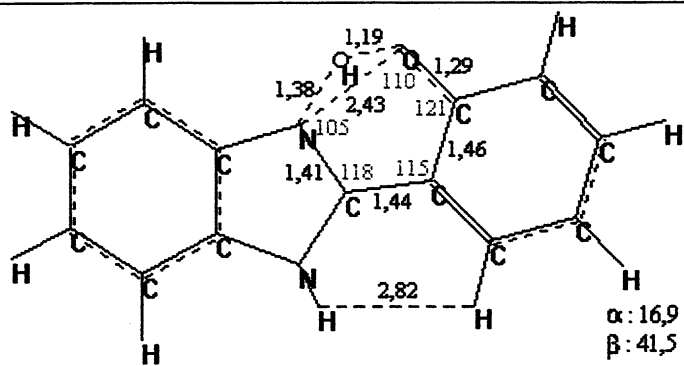
${}^1E^*_{cis-open}$
 $\Delta H_f = 122,26 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 5,8 \text{ D}$



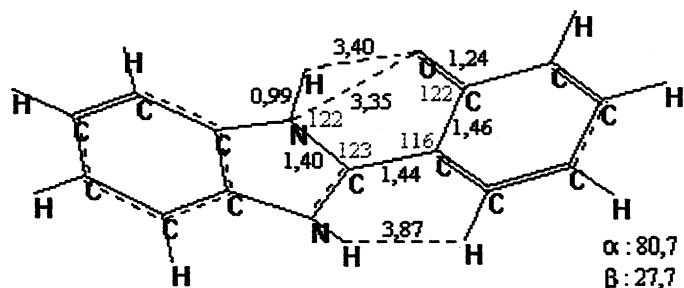
${}^1E^*_{trans-open}$
 $\Delta H_f = 118,58 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 7,2 \text{ kcal/mol}$



${}^1\text{TS}^*$
 $\Delta H_f = 120,59$

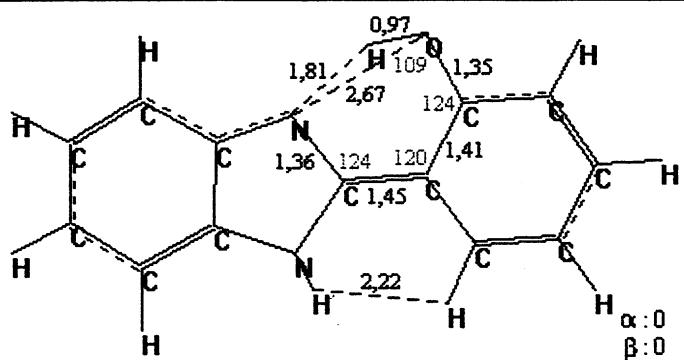
$\mu = 2,9 \text{ D}$



${}^1\text{K}^*_{\text{twisted}}$
 $\Delta H_f = 71,51 \text{ kcal/mol}$

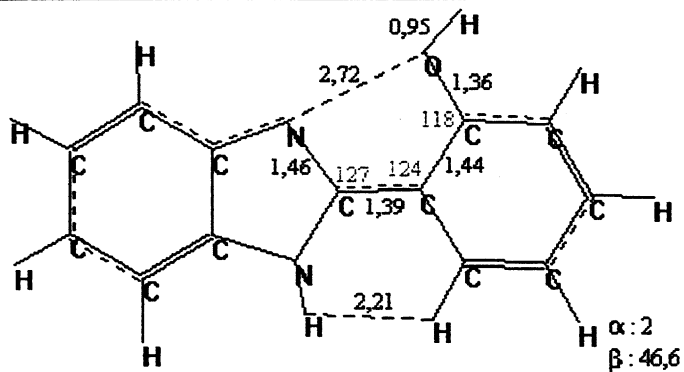
$\mu = 12,7 \text{ D}$

Estado Excitado – Triplete (T_1)



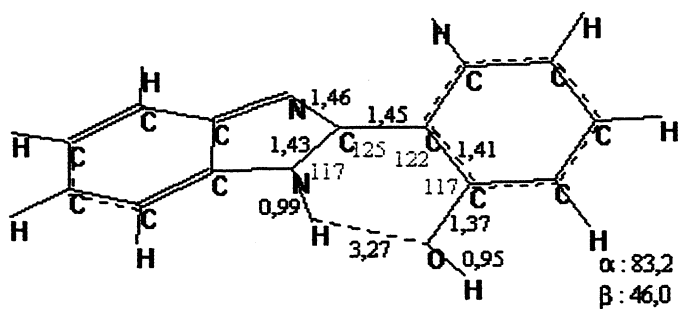
${}^3\text{E}^*_{\text{cis}}$
 $\Delta H_f = 75,48 \text{ kcal/mol}$

$\mu = 3,0 \text{ D}$



${}^3\text{E}^*_{\text{cis-open}}$
 $\Delta H_f = 83,20 \text{ kcal/mol}$

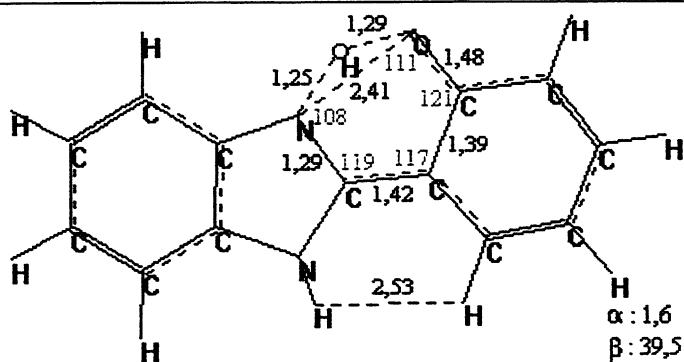
$\mu = 1,5 \text{ D}$



${}^3E^*$ *twisted-open*

$$\Delta H_f = 80,96 \text{ kcal/mol}$$

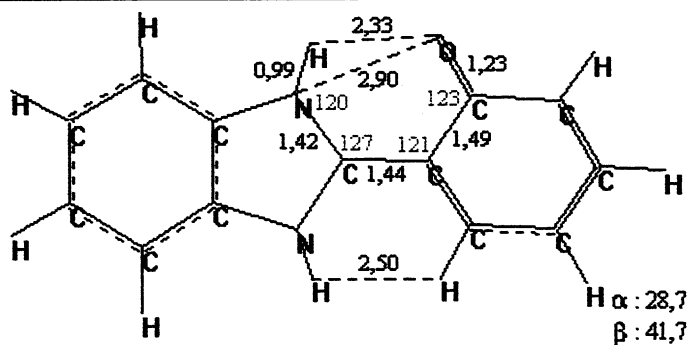
$$\mu = 2,5 \text{ D}$$



${}^3TS^*$

$$\Delta H_f = 96,82 \text{ kcal/mol}$$

$$\mu = 2,7 \text{ D}$$



${}^3K^*$ *cis*

$$\Delta H_f = 66,32 \text{ kcal/mol}$$

$$\mu = 2,6 \text{ D}$$

Observando as tabelas acima, verifica-se que no método MNDO-PM3 observam-se as mesmas variações estruturais com a excitação que com o método AM1. O momento dipolar das espécies também tem comportamento semelhante, sendo bastante elevado nas formas zwitteriônicas ${}^1K^*$ *twisted*. De modo geral, o calor de formação calculado pelo MNDO-PM3 é menor que o calculado pelo AM1.

Como característica singular, o MNDO-PM3 apresentou uma tendência maior “entortar” as conformações – são várias as conformações não-planares obtidas, em todos os três benzazóis. Em alguns casos, obtiveram-se conformações diferentes daquelas calculadas pelo método AM1 – no HBT, por exemplo, apenas duas conformações estáveis foram obtidas pelo método MNDO-PM3 (*cis* e *twisted-open*). Uma diferença significativa entre os dois métodos é que conformação mais estável do

HBI na forma enólica calculada pelo AM1 é a *trans-open*, enquanto pelo MNDO-PM3, a mais estável é a conformação *cis*.

4.2.2 Energias Relativas

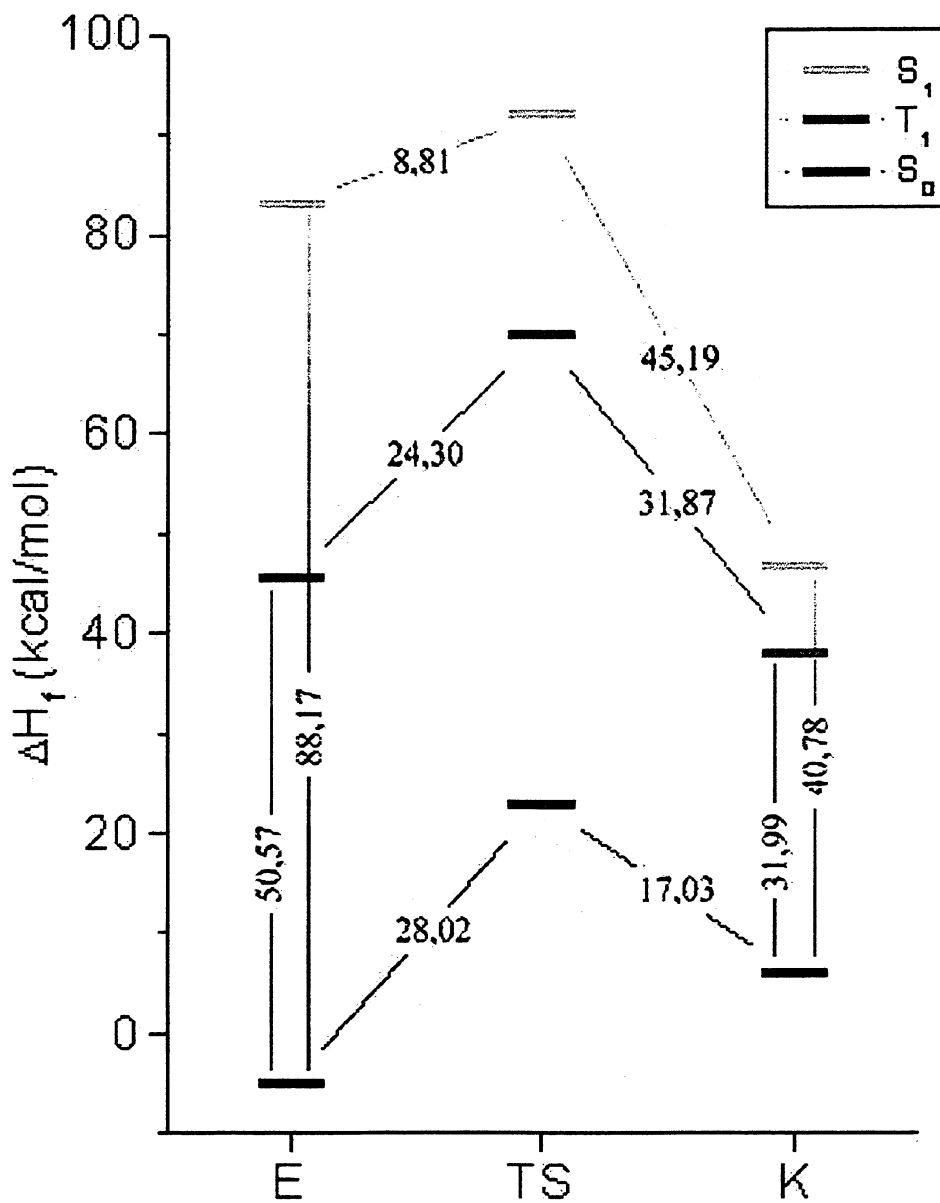


Figura 50: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBO nos estados eletrônicos S₀, S₁ e T₁ calculadas pelo métodos MNDO-PM3.

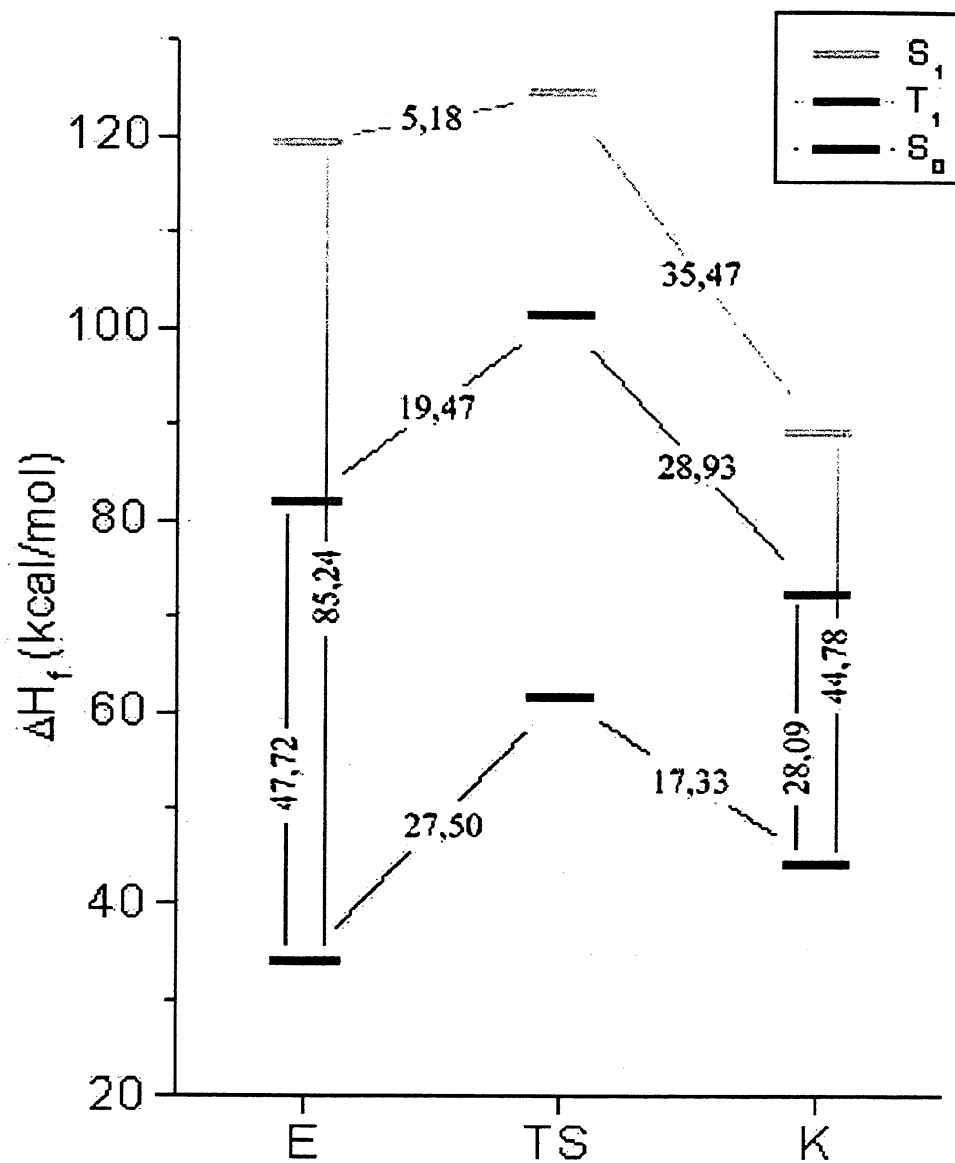


Figura 51: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBT nos estados S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos MNDO-PM3.

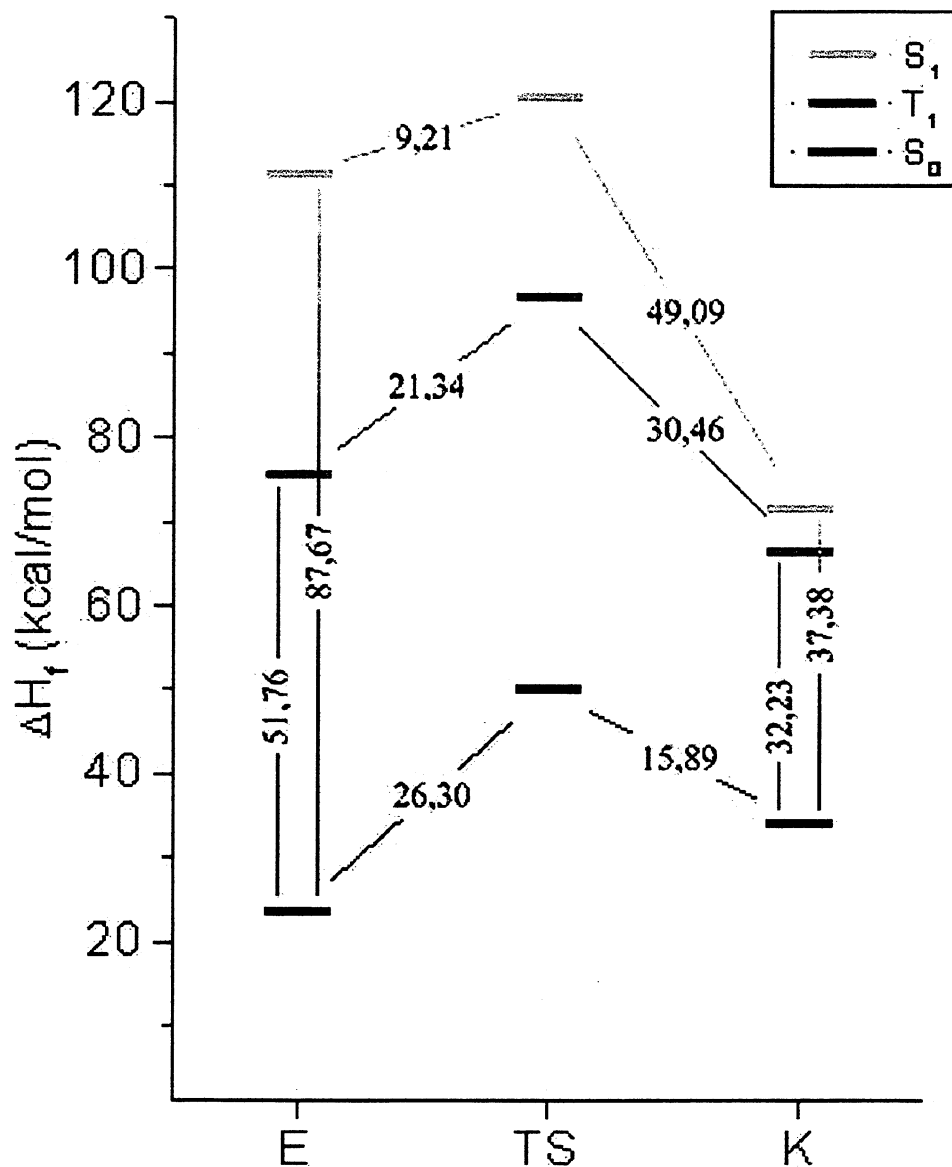


Figura 52: Energias relativas das conformações mais estáveis e estados de transição do HBI nos estados S_0 , S_1 e T_1 calculadas pelo métodos MNDO-PM3.

As energias relativas obtidas pelo método MNDO-PM3 também mostram um perfil semelhante ao do método AM1 – as barreiras de ativação aumentam no sentido $S_1 < S_0 < T_1$.

4.2.3 Cargas de Mülliken

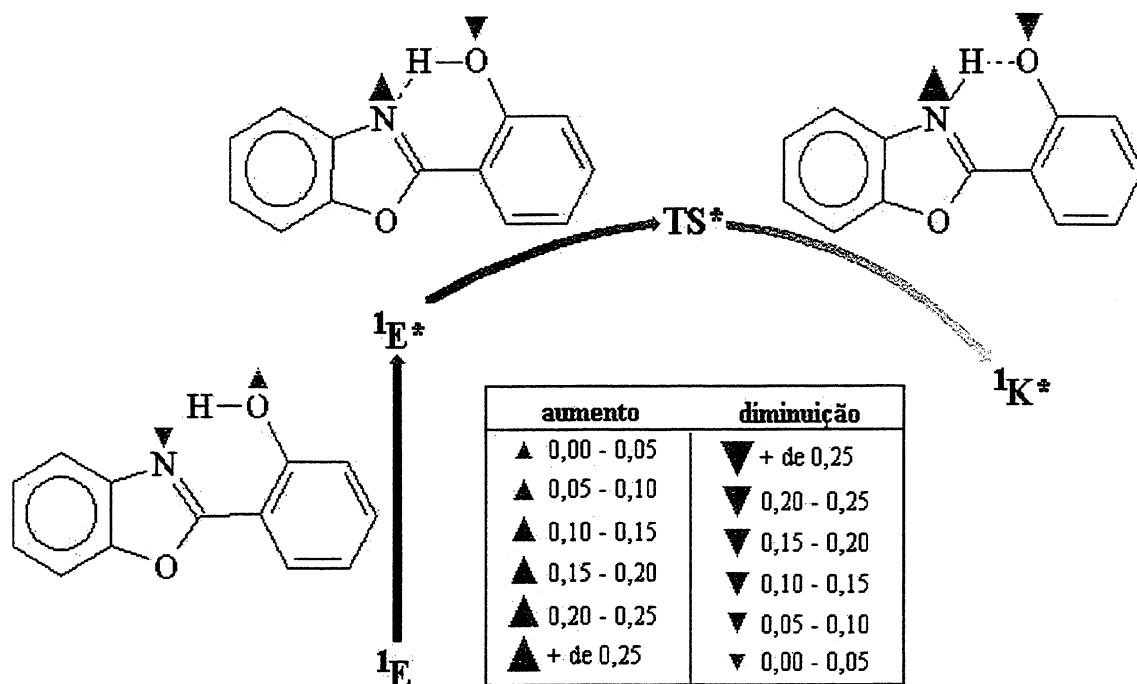


Figura 53: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2 do HBO durante a excitação eletrônica e ES IPT calculada pelo método MNDO-PM3.

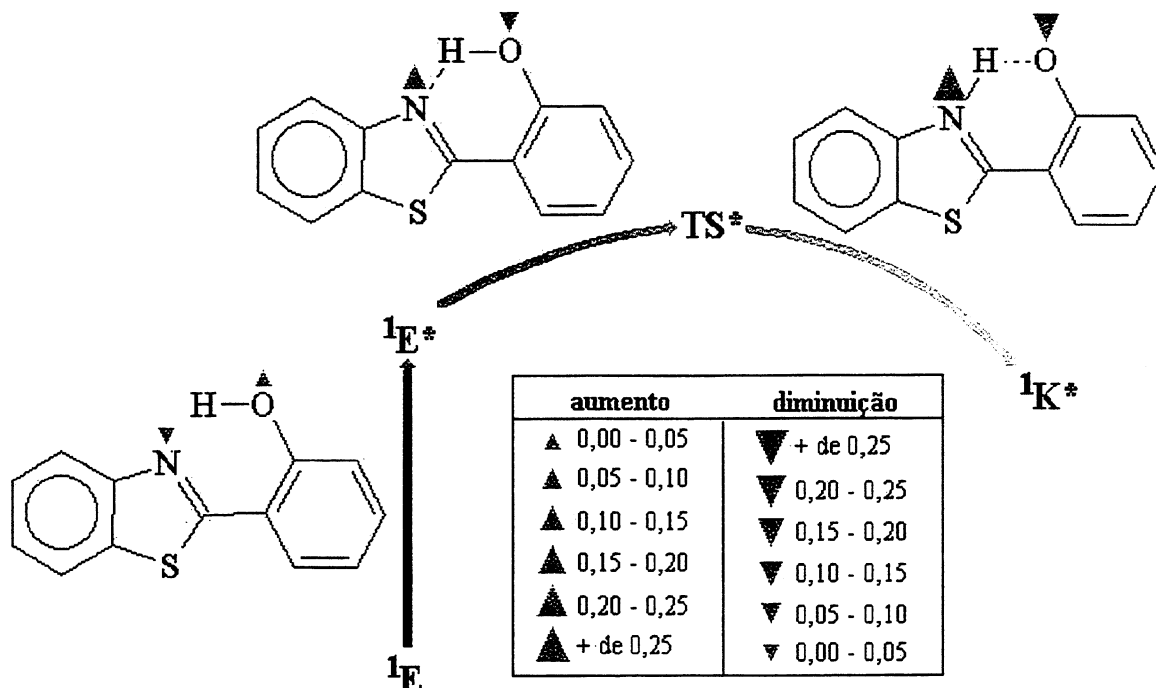


Figura 54: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2 do HBT durante a excitação eletrônica e ES IPT calculada pelo método MNDO-PM3.

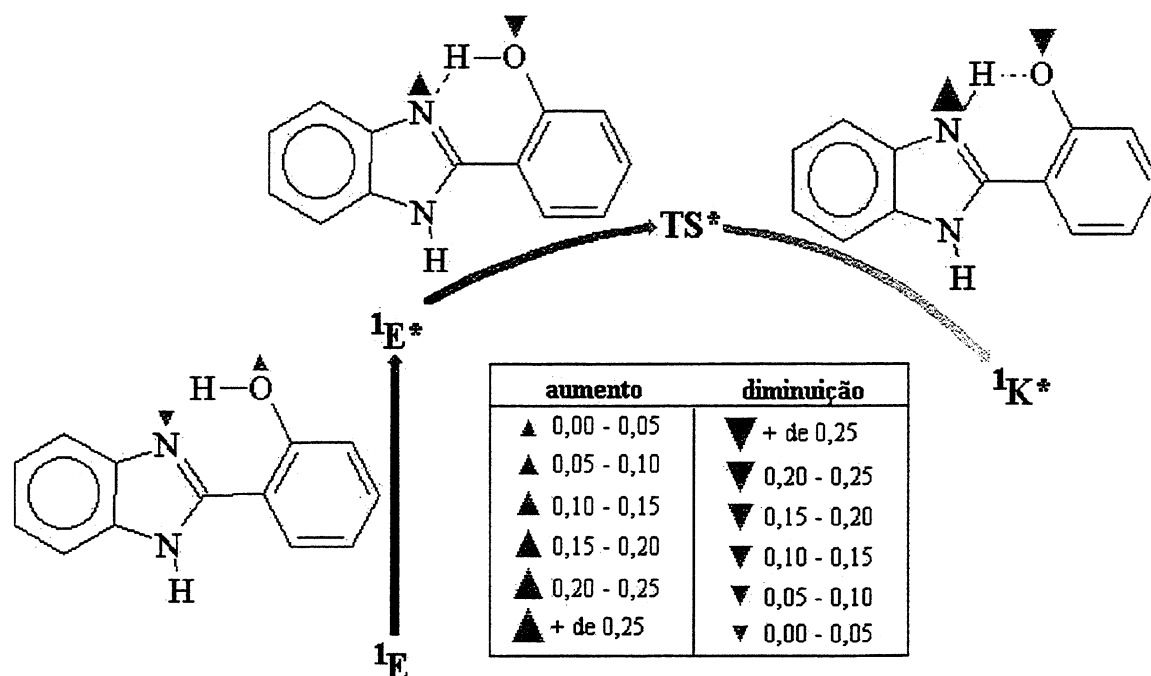


Figura 55: Variação das cargas de Mülliken no N_1 e O_2 do HBI durante a excitação eletrônica e ES IPT calculada pelo método MNDO-PM3.

A variação das cargas de Mülliken calculada pelo MNDO-PM3 mostra um comportamento mais regular e de acordo com o esperado – em todas os compostos, há uma diminuição da carga no nitrogênio e um aumento da mesma no oxigênio com a excitação eletrônica; no processo da ES IPT, ocorre um forte aumento da carga no nitrogênio e uma diminuição no oxigênio, o que está de acordo com a hipótese da formação do zwitterión.

4.2.4 Estados de Transição

Tabela XIV: Frequência imaginária dos estados de transição do HBO, HBT e HBI em S_0 , S_1 e T_1 calculada pelo método MNDO-PM3.

| Molécula | Estado de Transição | Frequência (cm^{-1}) |
|----------|---------------------|---------------------------------|
| HBO | ^1TS | 2550,70 <i>i</i> |
| | $^1\text{TS}^*$ | 1920,96 <i>i</i> |
| | $^3\text{TS}^*$ | 2716,51 <i>i</i> |
| HBT | ^1TS | 2570,14 <i>i</i> |
| | $^1\text{TS}^*$ | 1796,77 <i>i</i> |
| | $^3\text{TS}^*$ | 2650,55 <i>i</i> |
| HBI | ^1TS | 2509,54 <i>i</i> |
| | $^1\text{TS}^*$ | 2036,58 <i>i</i> |
| | $^3\text{TS}^*$ | 2712,92 <i>i</i> |

O comportamento das frequências do estado de transição obtidas pelo método MNDO-PM3 é semelhante ao das mesmas obtidas pelo AM1, sendo a menor frequência a da ESIPT.

4.3 *Ab initio*

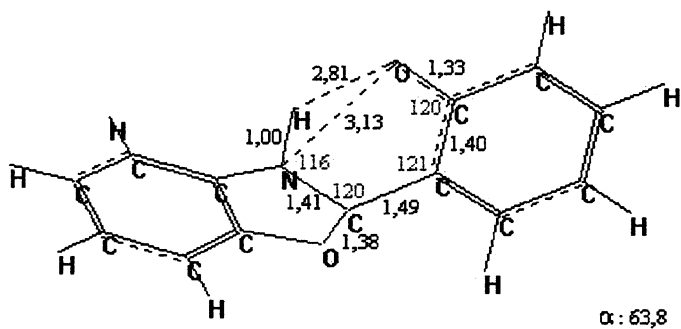
Os resultados obtidos pelo método *ab initio* com base 6-31G** são mostrados a seguir.

4.3.1 Estrutura e energia total

Todas as geometrias otimizadas pelo método *ab initio* são planares, com exceção da forma $^1\text{K}^*$ do HBO – o ângulo de torção α é indicado na figura).

Tabela XV: Geometria otimizada e Energia Total (em Hartree) das conformações *cis* do HBO ($^1K^*$: *twisted*) nos estados S_0 , S_1 e T_1 e do estado de transição no estado S_0 calculadas pelo método *ab initio* 6-31G**.

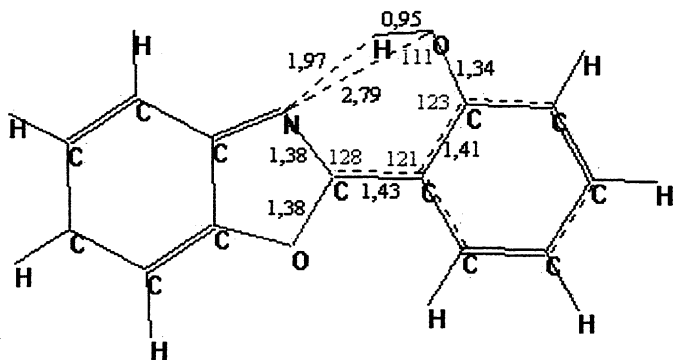
| Estado Fundamental (S_0) | |
|--------------------------------------|--|
| | $^1E_{cis}$ $E_{total} = -701,7436 \text{ H}$ |
| | 1TS $E_{total} = -701,7109 \text{ H}$ |
| | $^1K_{cis}$ $E_{total} = -701,7168 \text{ H}$ |
| Estado Excitado – Singlete (S_1) | |
| | $^1E^*_{cis}$ $E_{total} = -701,6215 \text{ H}$ |



$${}^1K^*_{\text{twisted}}$$

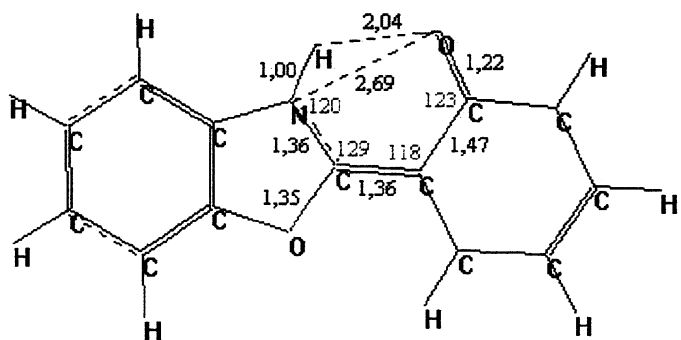
$$E_{\text{total}} = -701,6258 \text{ H}$$

Estado Excitado – Triplete (T_1)



$${}^3E^*_{\text{cis}}$$

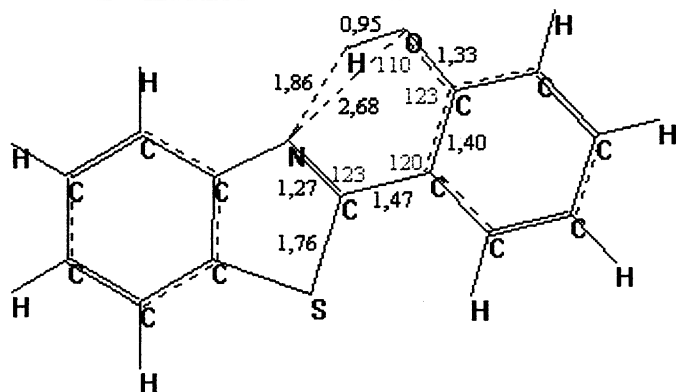
$$E_{\text{total}} = -701,6239 \text{ H}$$



$${}^3K^*_{\text{cis}}$$

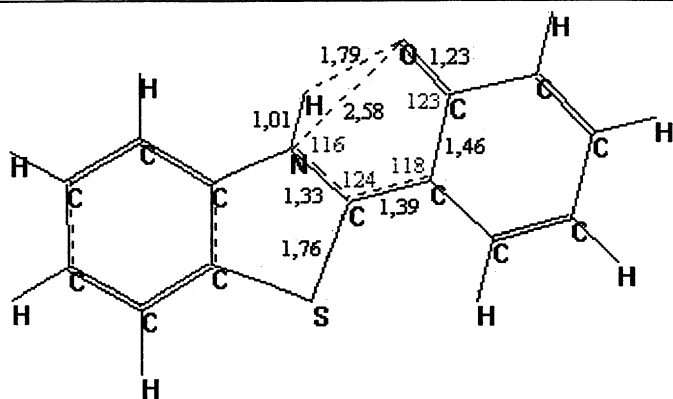
$$E_{\text{total}} = -701,6412 \text{ H}$$

Tabela XVI: Geometria otimizada e Energia Total (em Hartree) das conformações *cis* do HBT no estado S_0 calculadas pelo método *ab initio* 6-31G**.



$${}^1E^*_{\text{cis}}$$

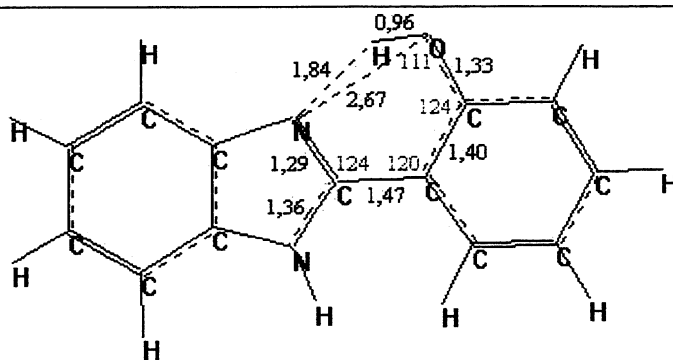
$$E_{\text{total}} = -1024,3936 \text{ H}$$



$${}^1K_{cis}$$

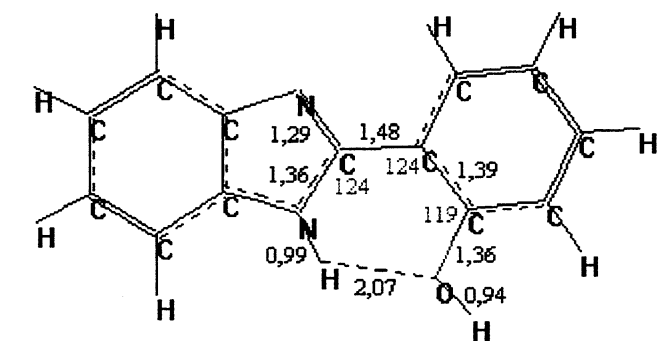
$$E_{total} = -1024,3697 \text{ H}$$

Tabela XVII: Geometria otimizada e Energia Total (em Hartree) das formas ${}^1E_{cis}$, ${}^1E_{trans-open}$ e ${}^1K_{cis}$ do HBI no estado S_0 calculadas pelo método *ab initio* 6-31G**.



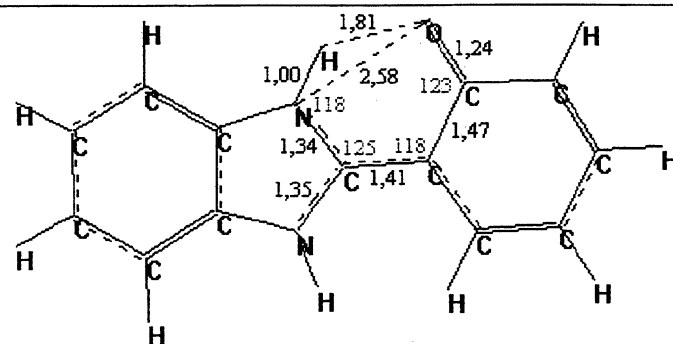
$${}^1E_{cis}$$

$$E_{total} = -681,9241 \text{ H}$$



$${}^1E_{trans-open}$$

$$E_{total} = -681,9174 \text{ H}$$



$${}^1K_{cis}$$

$$E_{total} = -681,9034 \text{ H}$$

Os parâmetros estruturais calculados pelo método *ab initio* são, em média, menores que os obtidos pelos métodos semi-empíricos, destacando-se as distâncias N₁-C₂. Surpreendentemente, observa-se que a excitação causa um pequeno afastamento dos átomos de nitrogênio e oxigênio, quando se esperava uma aproximação – como ocorreu nos métodos semi-empíricos e também nos cálculos *ab initio* usando a base 3-21G*, publicados por Ríos^{66,67}. A geometria da forma cetônica do HBO no estado S₁ apresentou uma torção entre os anéis (63 graus), além de uma pequena inclinação do anel fenólico em direção ao benzazolil. Curiosamente, esta forma é pouco mais estável do que o isômero enólico – 2,7 kcal/mol, enquanto nos métodos semi-empíricos esta diferença é maior do que 35 kcal/mol. No estado tripleto, observa-se também uma estabilidade maior do isômero cetônico em relação ao enólico, de acordo com os métodos semi-empíricos, contrário aos resultados experimentais. No HBI, a forma enólica mais estável calculada foi a conformação *cis* – 4,2 kcal/mol mais estável do que a forma *trans-open*.

4.3.2 Energias Relativas

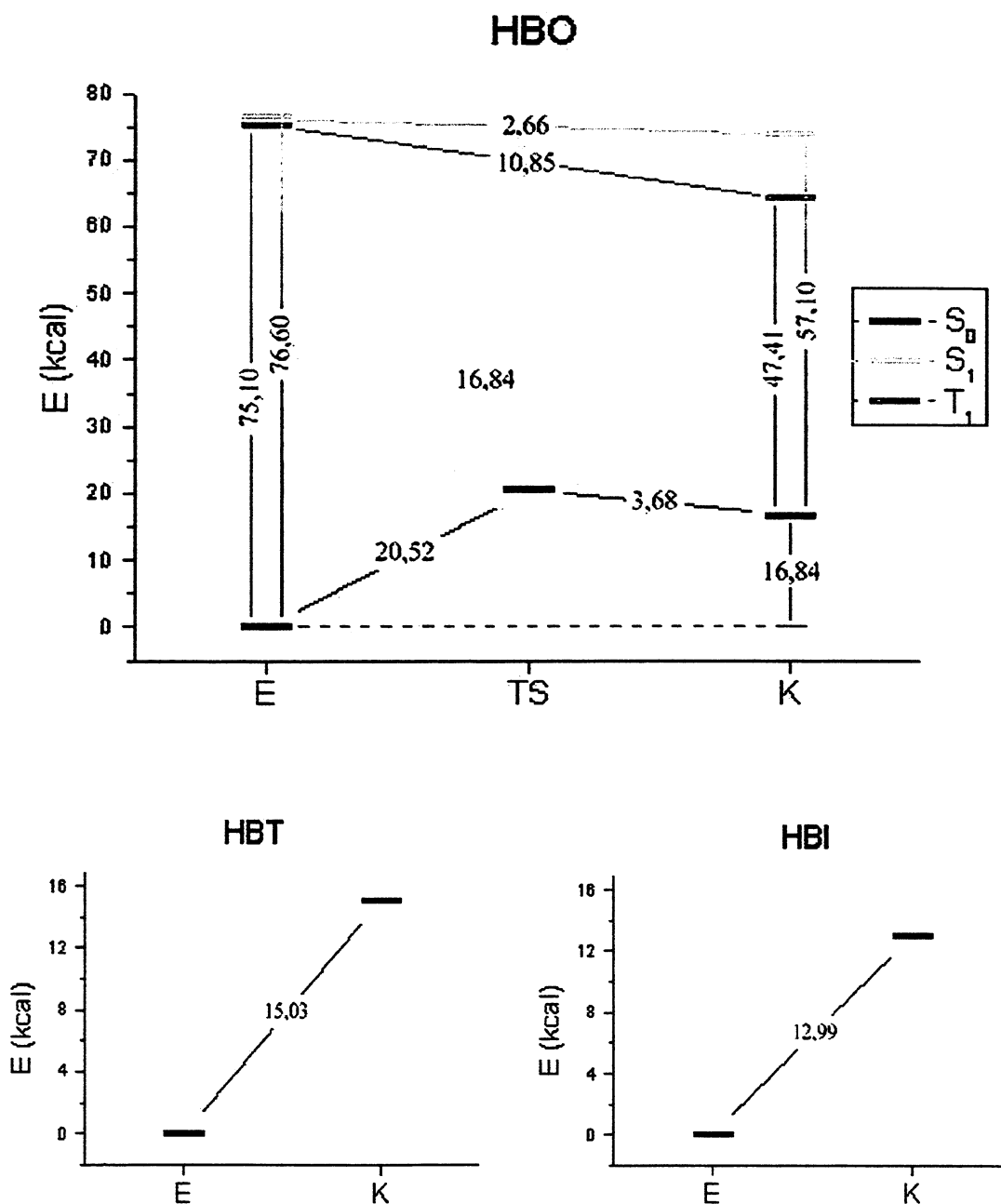


Figura 56: Energias Relativas (em kcal) das conformações do HBO, HBT e HBI calculadas pelo método *ab initio* 6-31G.**

A barreira de ativação da retro-transferência do próton no estado fundamental do HBO calculada por *ab initio* é bastante baixa – 3,7 kcal/mol, cerca de 80% menor do que a obtida pelo método AM1 (19,9 kcal/mol). Supondo uma redução percentual

semelhante da barreira no estado S_1 , poderia estimar-se a altura desta em cerca de 2 kcal/mol na ESIPT.

4.4 Métodos Espectroscópicos

As tabelas a seguir mostram os resultados dos cálculos das transições $S_0 \rightarrow S_1$, realizados com os métodos ZINDO/S, INDO/S e HAM/3.

4.4.1 HBO

Tabela XVIII: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ (em nm) do HBO calculadas pelos métodos ZINDO/S, INDO/S e HAM/3.

| Conformação | ZINDO/S | INDO/S | HAM/3 |
|----------------------|---------|--------|-------|
| ${}^1E_{cis}$ | 310 | 324 | 368 |
| ${}^1E_{cis-open}$ | 296 | - | 356 |
| ${}^1E_{trans}$ | 307 | 307 | 368 |
| ${}^1E_{trans-open}$ | 309 | - | 371 |
| ${}^1K_{cis}$ | 375 | 384 | 436 |
| ${}^1K_{trans}$ | 368 | - | 430 |

Tabela XIX: Variação da transição $S_0 \rightarrow S_1$ da forma K do HBO com o ângulo diedro entre os anéis benzazolil e fenólico calculada pelos métodos ZINDO/S e HAM/3.

| Ângulo diedro α (graus) | ZINDO/S | HAM/3 |
|--------------------------------|---------|-------|
| 0 | 375 | 436 |
| 30 | 404 | 442 |
| 60 | 503 | 532 |
| 90* | - | - |
| 120 | 503 | 539 |
| 150 | 398 | 434 |
| 180 | 368 | 430 |

Em 90 graus, a transição HOMO-LUMO não é do tipo $\pi-\pi^$

4.4.2 HBT

Tabela XX: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ (em nm) do HBT calculadas pelos métodos ZINDO/S e INDO/S.

| Conformação | ZINDO/S | INDO/S |
|------------------------|---------|--------|
| ${}^1E_{cis}$ | 310 | 314 |
| ${}^1E_{twisted}$ | 275 | - |
| ${}^1E_{twisted-open}$ | 273 | - |
| ${}^1K_{cis}$ | 377 | 385 |
| ${}^1K_{trans}$ | 380 | - |

Tabela XXI: Variação da transição $S_0 \rightarrow S_1$ da forma K do HBT com o ângulo diedro entre os anéis benzazolil e fenólico calculada pelo método ZINDO/S.

| ângulo diedro α (graus) | ZINDO/S |
|--------------------------------|---------|
| 0 | 377 |
| 30 | 412 |
| 60 | 514 |
| 90 | - |
| 120 | 523 |
| 150 | 424 |
| 180 | 380 |

4.4.3 HBI

Tabela XXII: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ (em nm) do HBI calculadas pelos métodos ZINDO/S, INDO/S e HAM/3.

| Conformação | ZINDO/S | INDO/S | HAM/3 |
|----------------------|---------|--------|-------|
| ${}^1E_{cis}$ | 308 | 309 | 370 |
| ${}^1E_{cis-open}$ | 282 | - | 321 |
| ${}^1E_{trans-open}$ | 302 | - | 369 |
| ${}^1K_{cis}$ | 390 | 399 | 444 |

Tabela XXIII: Variação da transição $S_0 \rightarrow S_1$ da forma K do HBI com o ângulo diedro entre os anéis benzazolil e fenólico calculada pelos métodos ZINDO/S e HAM/3.

| ângulo diedro α (graus) | ZINDO/S | HAM/3 |
|--------------------------------|---------|-------|
| 0 | 388 | 444 |
| 30 | 413 | 448 |
| 60 | 501 | 542 |
| 90* | - | - |
| 120 | 499 | 540 |
| 150 | 413 | 450 |
| 180 | 388 | 444 |

Nos resultados obtidos com estes métodos, observa-se que, entre os métodos ZINDO/S e INDO/S, não há grande variação nas energias de transição, sendo os valores de λ um pouco maiores no método INDO/S. Já o método HAM/3 mostra valores muito maiores (cerca de 60 nm a mais, em média) que os outros dois métodos. De acordo com os resultados, o deslocamento de Stokes da emissão cresce no sentido HBO < HBT < HBI.

4.5 Estudos Comparativos

4.5.1 Energia Relativa

Os gráficos abaixo apresentam as energias relativas calculada pelos métodos semi-empíricos AM1 e MNDO-PM3, colocando a forma enólica no estado fundamental como referência.

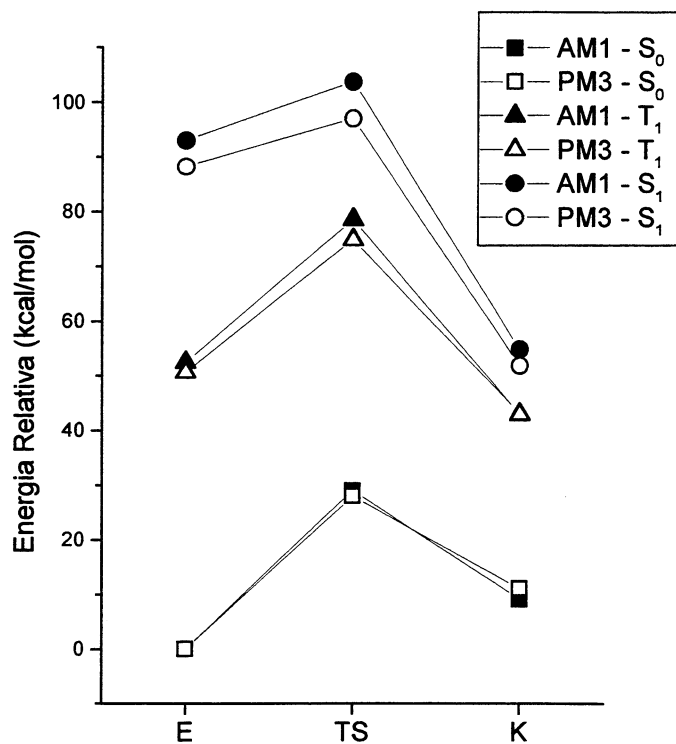


Figura 57: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBO calculadas pelos métodos AM1 e MNDO-PM3.

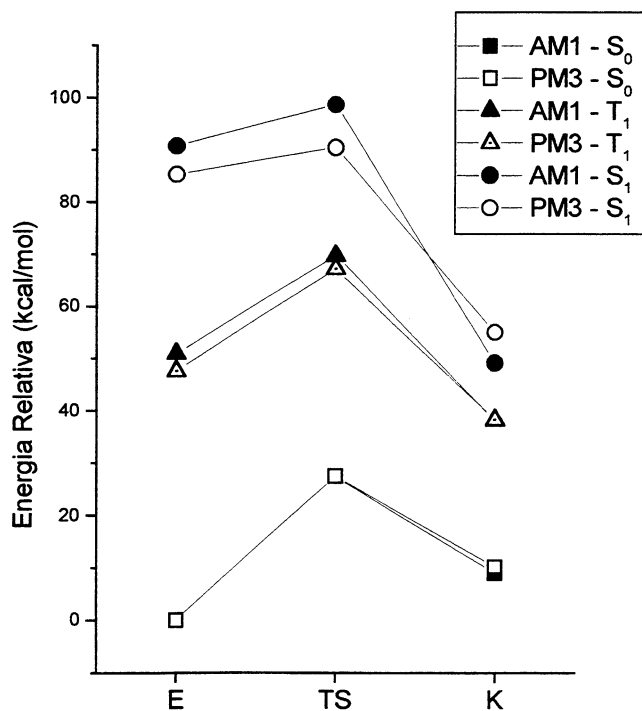


Figura 58: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBT calculadas pelos métodos AM1 e MNDO-PM3.

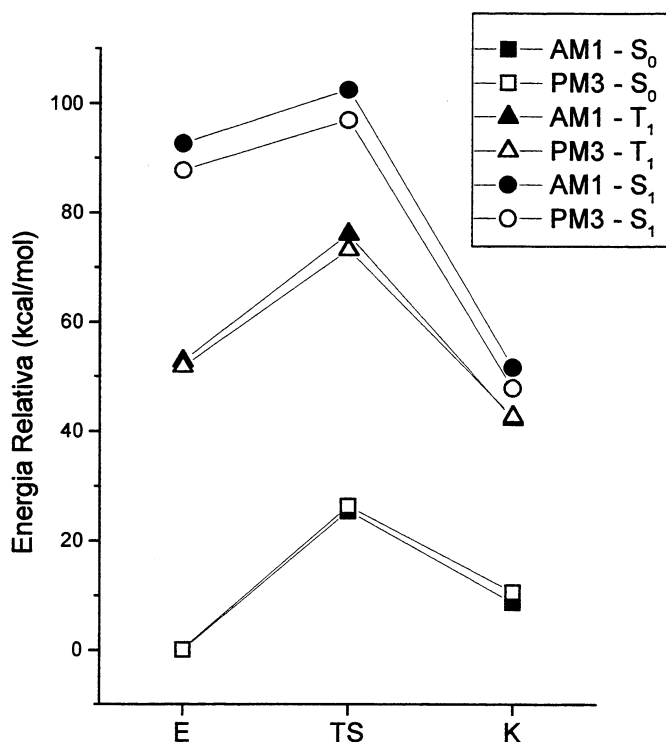


Figura 59: Energias relativas das conformações mais estáveis do HBI calculadas pelos métodos AM1 e MNDO-PM3.

Observando as acima, nota-se que as barreiras dos estados de transição calculados pelo método MNDO-PM3 são ligeiramente mais estáveis do que os obtidas pelo AM1 – em média, 1,7 kcal/mol no S₀, 2,0 kcal/mol no S₁, e 1,0 kcal/mol no T₁. Verifica-se também, no método MNDO-PM3 uma menor diferença de energia entre o estado fundamental e os estados excitados.

4.5.2 Parâmetros Estruturais

Os gráficos abaixo mostram uma correlação entre alguns parâmetros estruturais das formas enólicas do HBO e HBT calculados pelos métodos AM1, MNDO-PM3, *ab initio* 6-31G** e 3-21G**^{66,67} com dados experimentais de difração de Raios-X^{63,64}. Os coeficientes de correlação (R²) são indicados na legenda. Os parâmetros utilizados são os seguintes:

| Parâmetro | distância (Å) | parâmetro | distância (Å) |
|-----------|---------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| 1 | C ₂ ' - O | 5 | C ₃ ' - C ₄ ' |
| 2 | C ₂ - O ₃ | 6 | C ₅ ' - C ₆ ' |
| 3 | N ₁ - C ₂ | 7 | C ₂ ' - C ₁ ' |
| 4 | N ₁ - C ₉ | 8 | C ₁ ' - C ₂ ' |

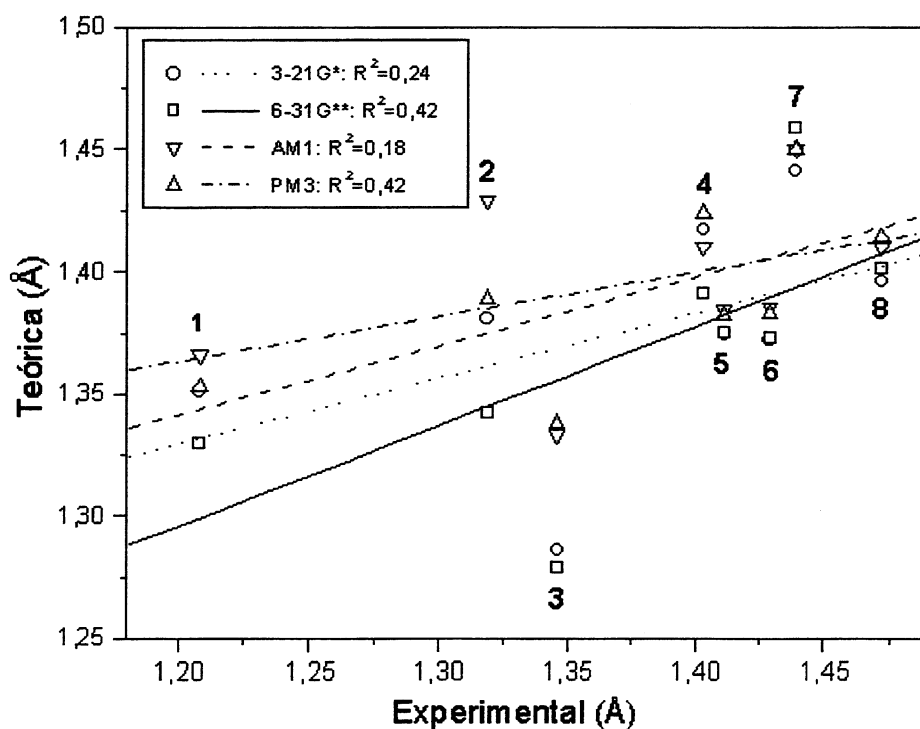


Figura 60: Correlação entre alguns parâmetros estruturais calculados (AM1, MNDO-PM3, *ab initio* 3-21G*⁶⁶ e 6-31G**) e experimentais (Raio-X) do HBO.

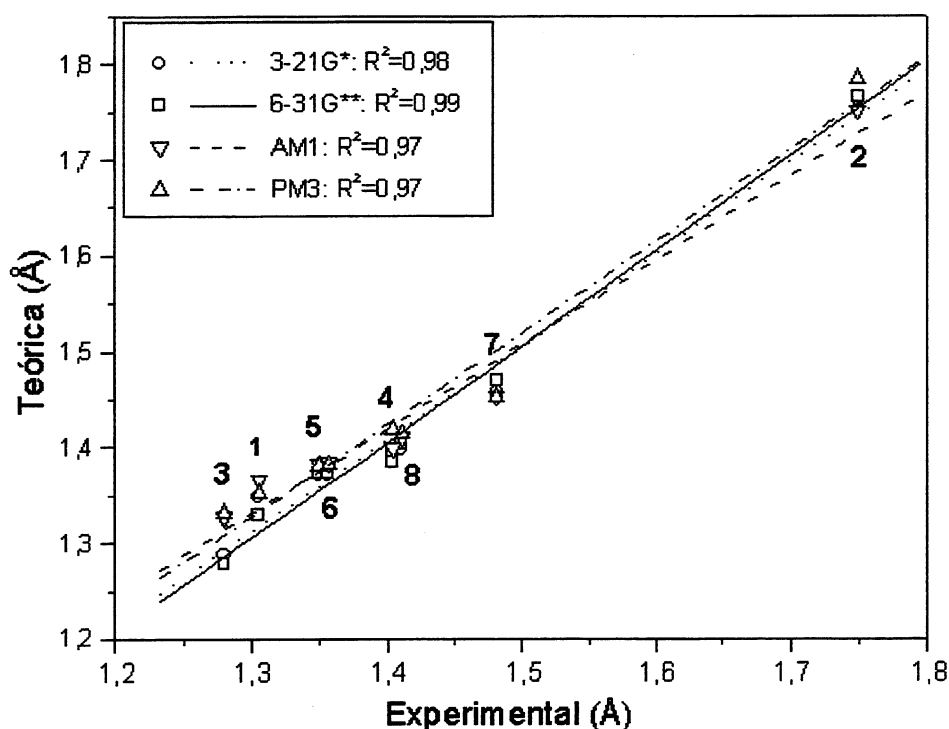


Figura 61: Correlação entre alguns parâmetros estruturais calculados (AM1, MNDO-PM3, *ab initio* 3-21G*⁶⁶ e 6-31G) e experimentais (Raio-X) do HBT.**

A correlação entre alguns parâmetros experimentais e os parâmetros calculados (Figuras 61 e 62) mostra a melhor qualidade dos resultados obtidos pelo método *ab initio* com base 6-31G** em relação aos demais métodos. Observa-se também uma superioridade do método MNDO-PM3 em relação ao AM1. A baixa correlação no HBO se deve a que a geometria experimental⁶³ apresenta muitas discrepâncias em relação às calculadas, em especial a parte do anel fenólico, cujos parâmetros experimentais se assemelham mais aos do isômero cetônico do que aos do enólico⁶⁶. O desvio médio quadrático (RMS) das distâncias C-C, C-N, C-O e C-S do HBT em relação aos dados experimentais (ver Tabela VI) é de 0,019 para o método *ab initio* 6-31G** e de 0,028 para o MNDO-PM3, confirmando as afirmações acima.

4.5.3 Absorção e Emissão

Nas figuras a seguir, são apresentadas as transições $S_0 \rightarrow S_1$ das formas E (absorção) e K (emissão) calculadas pelos diversos métodos de cálculo utilizados neste

trabalho, além dos valores experimentais das mesmas. No método AM1, são apresentados dois valores: a transição **c-tw** (*cis-twisted*) corresponde a diferença de energia entre as geometrias mais estáveis – a forma torcida (não-planar) do estado excitado e a forma planar do estado fundamental – sendo a transição não-vertical; enquanto a transição **c-c** (*cis-cis*) é obtida considerando uma geometria *planar* no estado excitado, correspondendo a uma transição vertical.

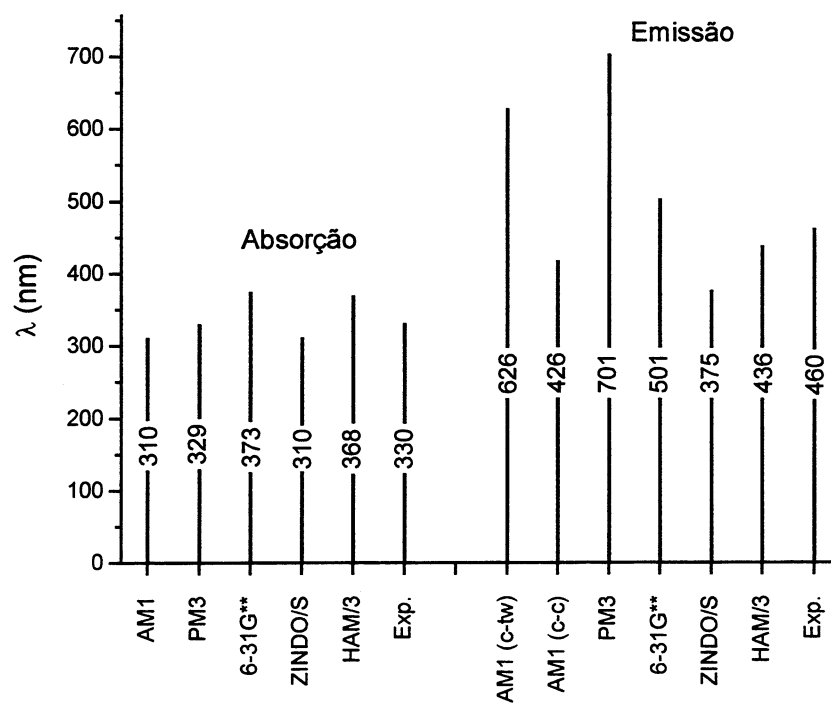


Figura 62: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ das formas E (absorção) e K (emissão) do HBO calculadas (AM1, PM3, *ab initio* 6-31G**, ZINDO/S e HAM/3) e experimentais⁵⁷.

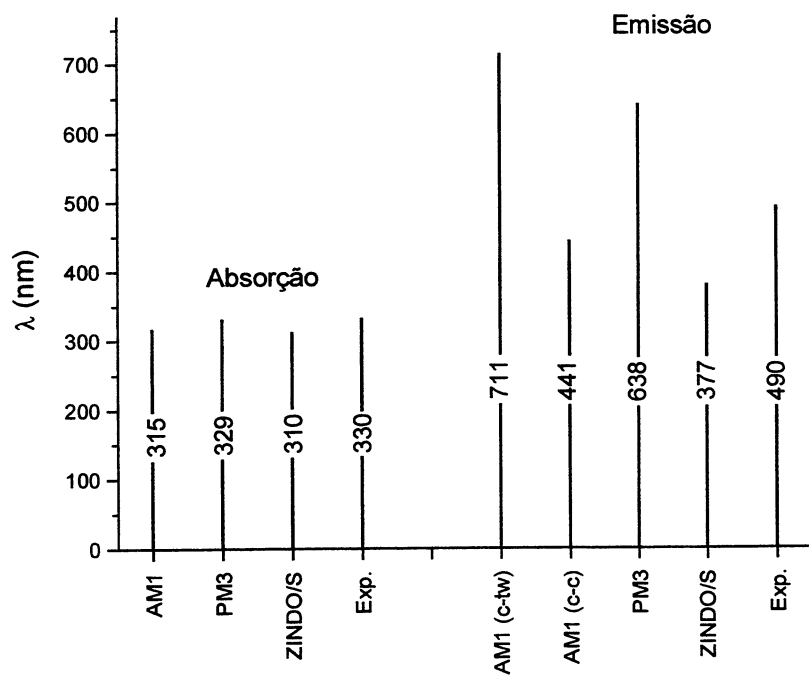


Figura 63: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ das formas E (absorção) e K (emissão) do HBT calculadas (AM1, PM3, ZINDO/S) e experimentais^{27,30}.

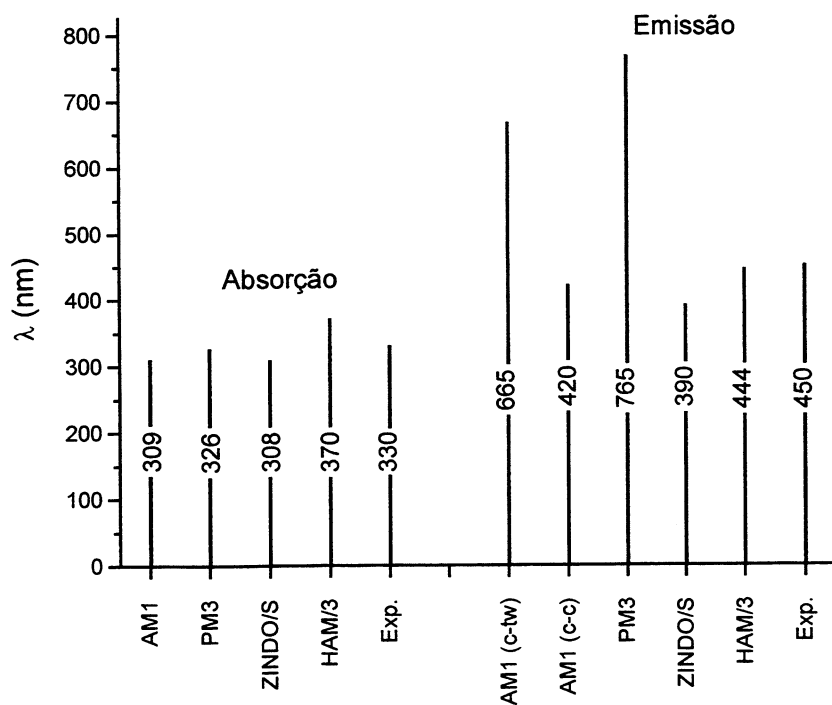


Figura 64: Transições $S_0 \rightarrow S_1$ das formas E (absorção) e K (emissão) do HBI calculadas (AM1, PM3, ZINDO/S e HAM/3) e experimentais^{59,50}.

A comparação com dados experimentais é dificultada pela grande quantidade de espectros existentes na literatura, nos mais diversos solventes e temperaturas, utilizando diferentes técnicas, sendo as transições muito variáveis, principalmente a emissão. Optou-se por comparar os resultados com os espectros do HBO e HBT em matriz de argônio em temperaturas entre 4 e 12 K, obtidos por Arthen-Engeland⁵⁷ e Barbara^{27,30}, por terem uma boa resolução e não sofrerem influência de solvente. Percebe-se que pelos métodos ZINDO/S e INDO/S, as transições ficam sistematicamente abaixo – cerca de 20 nm na absorção, enquanto no método HAM/3 as transições são sistematicamente maiores do que as experimentais – cerca de 40 nm. Esta tendência também é observada por Segala *et al*⁶⁹, e aparentemente é característica dos métodos HAM/3 e CNDO⁷⁹.

Na emissão, ambos os métodos resultam em valores abaixo do experimental. Observa-se, entretanto, que a emissão a partir da forma torcida tende a valores muito altos, em relação às formas planares (Tabelas XIX, XXI e XXIII) – o que é esperado, de acordo com o perfil energético da rotação entre os anéis, a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado diminui drasticamente quando o ângulo α está próximo de 90 graus. A mesma observação pode ser feita analisando a diferença de energia entre as formas ${}^1K^*_{twisted}$ e ${}^1K_{cis}$, e ${}^1K^*_{cis}$ e ${}^1K_{cis}$ pelo método AM1 (Figuras 58, 59 e 60) – verifica-se que a diferença entre as formas planares está muito mais próxima do valor experimental da emissão. Estes resultados sugerem que, embora a forma K não-planar seja mais estável no estado excitado, a emissão deve ocorrer a partir de uma forma planar, ou com uma torção muito pequena.

5 Conclusões

Em suma, os resultados obtidos indicam que o processo da ESIPT deve ocorrer através de uma barreira de ativação muito baixa – da ordem de 2 kcal/mol (possivelmente menor ainda para o HBI e HBT), embora não se descarte a hipótese da relaxação vibracional – possivelmente um mecanismo híbrido, semelhante ao proposto por Arthen-Engeland⁵⁷, seria aceitável. A transferência do próton seria acompanhada de uma torção entre os planos, formando uma espécie zwitteriônica, com os grupos benzazolil e fenila quase perpendiculares entre si. Os métodos espectroscópicos sugerem, entretanto, que a fluorescência deve ocorrer a partir de uma conformação planar ou próxima da planaridade, possivelmente antes de completar-se o movimento torsional da molécula. Este movimento de rotação também pode estar envolvido no decaimento não-radiativo da molécula.

A retro-transferência poderia ocorrer por dois mecanismos: diretamente, a partir da forma *cis*, através de uma barreira mais alta do que no estado S_1 , portanto a uma velocidade menor; ou através do mecanismo bimolecular, pela reação entre dois confôrmeros $^1K_{trans}$.

No estado triplete, a barreira de ativação para a reação $K \rightarrow E$ é muito elevada e o isômero cetônico é mais estável, sendo, portanto, a população da forma enólica pouco provável.

Os cálculos utilizando efeito de solvente indicam qualitativamente um aumento no deslocamento de Stokes entre as bandas de absorção e emissão com o aumento da polaridade do meio.

Os cálculos *ab initio* e MNDO-PM3 mostraram que a forma enólica *cis* do HBI é a mais estável, ao contrário do que indicam os cálculos AM1. Por este e outros aspectos, tais como uma melhor aproximação das geometrias experimentais e a obtenção de barreiras de ativação mais baixas, concluiu-se que o método MNDO-PM3 é mais indicado do que o método AM1 no estudo desta série de benzazóis.

Apêndice - Nomenclatura

Os dois isômeros destes compostos são geralmente denominados como isômero enólico (E), forma “normal” da molécula, mais estável no estado fundamental, em que o hidrogênio está ligado ao oxigênio; e isômero cetônico (K, do inglês *keto*), com hidrogênio ligado ao nitrogênio, mais estável no estado excitado. Essa denominação é utilizada pelo fato da reação tratar-se de uma tautomerização ceto-enólica, além de ser a nomenclatura usual na maior parte das publicações. O estado de transição da transferência do próton é denominado TS (do inglês *transition state*).

A indicação de um estado eletrônico excitado é dada por um asterisco à direita, enquanto a multiplicidade é indicada pelo super-escrito à esquerda (ex. $^1K^*$ = singleto excitado da forma cetônica).

Os benzazóis estudados têm poucos graus de liberdade de rotação, sendo portanto, poucas as conformações possíveis. A conformação é designada por um sub-escrito, da seguinte forma:

- *cis* = conformação (rotâmero) em que ocorre a transferência protônica, com N e O próximos – o ângulo diedro α ($N_1-C_2-C_1'-C_2'$ – ver Figura 35) é próximo a zero.

- *trans* = conformação (rotâmero) em que o anel fenólico é torcido em 180 graus, em torno ligação C_2-C_1' ($\alpha \sim 180^\circ$).

- *twisted* = conformação com os anéis benzazolil e fenólico fora do mesmo plano, com $\alpha \sim 90^\circ$.

- *open* = conformação com o hidrogênio enólico “aberto”, ou seja, sem formar ponte de hidrogênio intramolecular.

Na figura abaixo são mostradas as conformações possíveis para os benzazóis.

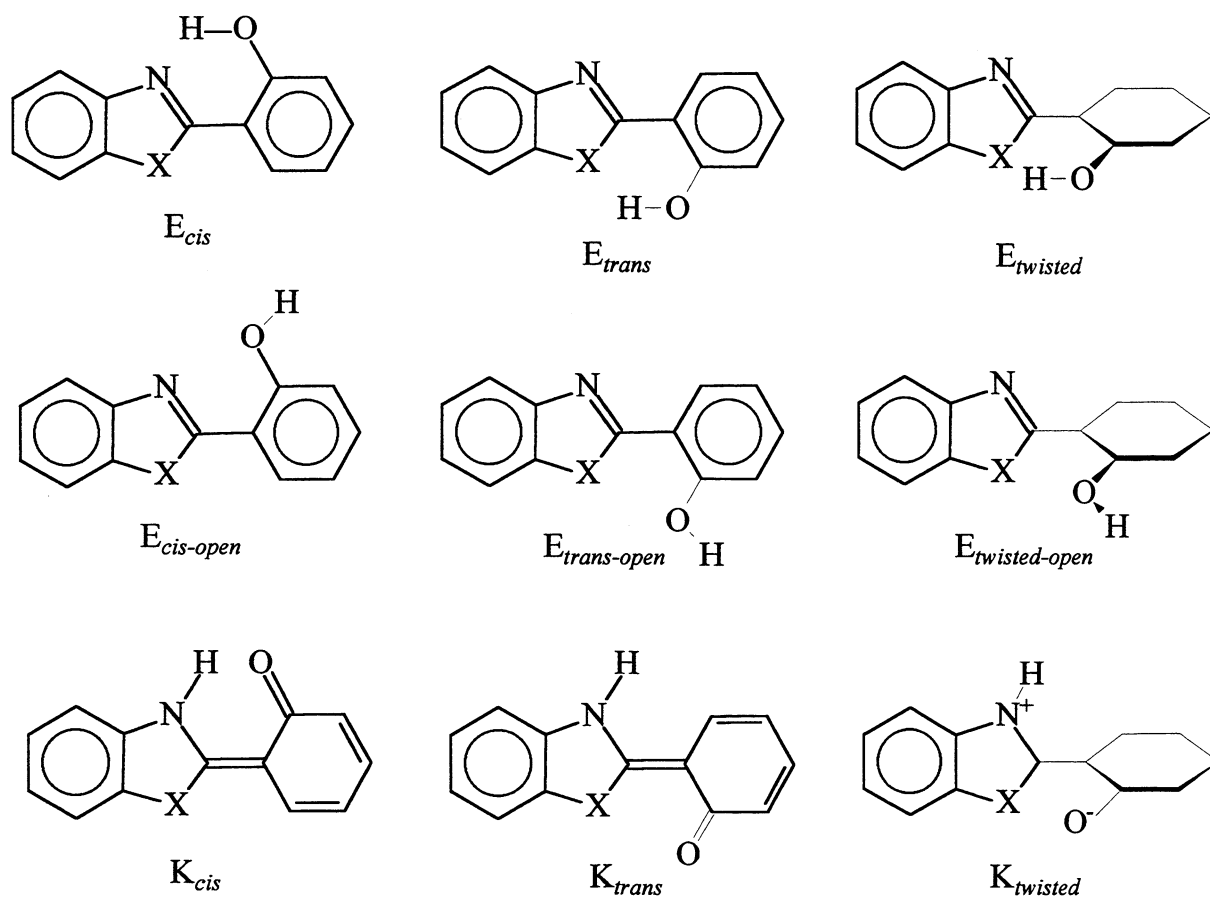


Figura 65: Conformações possíveis para os benzazóis.

6 Referências

- ¹ A. Weller, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 1144.
- ² F.J. Duarte and L.W. Hillman, *Dye Laser Principles* (Academic, New York, 1990)
- ³ J.K. Burdett and M. Poliakoff, *Chem. Soc. Ver.* 3 (1974) 293
- ⁴ R.B. Green, *J. Chem. Educ.* 54 (1977) 365
- ⁵ A.U. Acuña, A. Costela and J.M. Muñoz, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2807
- ⁶ A.U. Acuña, F. Amat, J. Catalán, A. Costela, J.M. Figuera and J.M. Muñoz, *Chem. Phys. Lett.* 1986 (132) 567
- ⁷ T. Elsaesser and W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 231
- ⁸ A. Mordzinski and K.H. Grellmann, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5503
- ⁹ N.P. Ernsting and B. Nikolaus, *Appl. Phys. B* 29 (1986) 155
- ¹⁰ A. Costela, F. Amat, J. Catalán, A. Douhal, J.M. Figuera, J.M. Muñoz and A.U. Acuña, *Opt. Commun.* 64 (1987) 457
- ¹¹ A. Grabowska, J. Sepiol and C. Rullière, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10493
- ¹² A.U. Acuña, F. Amat-Guerri, A. Costela, A. Douhal, J.M. Figuera, F. Florido and R. Sastre, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 98
- ¹³ B. Nickel and A.A. Ruth, *Chem. Phys.* 184 (1994) 261
- ¹⁴ W. Klöpffer, *Adv. Photochem.* 30 (1977) 311
- ¹⁵ L.G. Arnaut and S.J. Formosinho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 75 (1993) 1
- ¹⁶ A. Douhal, F. Amat-Guerri, P.M. Lillo, A.U. Acuña, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 78 (1994) 127
- ¹⁷ M. Itoh and Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1561
- ¹⁸ D. Haarer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987 (26) 227
- ¹⁹ R.S. Becker, C. Lenoble and A. Zein, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3509
- ²⁰ A. Stynik and M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 91 (1994) 8627
- ²¹ J.M. Kauffman and G.S. Bajwa, *J. Heterocyclic Chem.* 30 (1993) 1613
- ²² M.D. Cohen and S. Flavian, *J. Chem. Soc. B* (1967) 317
- ²³ M.D. Cohen and S. Flavian, *J. Chem. Soc. B* (1967) 321
- ²⁴ D.L. Williams and A. Heller, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 4473
- ²⁵ R. Nakagaki, T. Kobayashi and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 51 (1978) 1671
- ²⁶ R. Nakagaki, T. Kobayashi, J. Nakamura and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 1909

- ²⁷ P.F. Barbara, L.E. Brus and P.M. Rentzepis, *J. Am Chem. Soc.* 102 (1980) 5631
- ²⁸ A. Mordzinski and A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.* 90 (1982) 122
- ²⁹ G.J. Woolfe, M. Melzig, S. Schneider and F. Dörr, *Chem. Phys.* 77 (1983) 213
- ³⁰ K. Ding, S.J. Courtney, A.J. Strandjord, S. Flom, D. Friedrich and P.F. Barbara, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1184
- ³¹ J.R. de la Vega, J.H. Busch, J.H. Schauble, K.L. Kunze and B.E. Haggert, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3295
- ³² M.F. Rodríguez Prieto, B. Nickel, K.H. Grellmann and A. Mordzinski, *Chem. Phys. Lett.* 146 (1988) 387
- ³³ T. Elsaesser, B. Schmetzer, M. Lipp and R.J. Bäuerle, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 112
- ³⁴ K.H. Grellmann, A. Mordzinski and A. Heinrich, *Chem. Phys.* 136 (1989) 201
- ³⁵ W. Al-Soufi, K.H. Grellmann and B. Nickel, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10503
- ³⁶ H. Eisenberger, B. Nickel, A.A. Ruth, W. Al-Soufi, K.H. Grellmann and M. Novo, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10509
- ³⁷ P.T. Chou, S.L. Studer and M.L. Martinez, *Chem. Phys. Lett.* 178 (1991) 393
- ³⁸ S. Nagaoka, A. Itoh, K. Mukai, E. Hoshimoto and N. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* 192 (1992) 532
- ³⁹ S. Tero-Kubota, K. Akiyama, F. Shoji and Y. Ikegami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 641
- ⁴⁰ S. Nagaoka, A. Itoh, K. Mukai and U. Nagashima, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11385
- ⁴¹ H. Nakamura, M. Terazima and N. Hirota, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 8952
- ⁴² T. Elsaesser and B. Schmetzer, *Chem. Phys. Lett.* 140 (1987) 293
- ⁴³ C.A.S. Potter and R.G. Brown, *Chem. Phys. Lett.* 153 (1988) 7
- ⁴⁴ G. Yang, F. Morlet-Savary, Z. Peng, S. Wu and J.P. Fouassier, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 536
- ⁴⁵ F. Laermer, T. Elsaesser and W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 119
- ⁴⁶ W. Frey, F. Laermer and T. Elsaesser, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10391
- ⁴⁷ P.F. Barbara, P.K. Walsh, L.E. Brus, *J. Phys. Chem.* 31 (1989) 29
- ⁴⁸ S. Nagaoka and U. Nagashima, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1425
- ⁴⁹ S. Nagaoka and U. Nagashima, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4006
- ⁵⁰ H.K. Sinha and S.K. Dogra, *Chem. Phys.* 102 (1986) 337-347

- ⁵¹ J. Catalán, F. Fabero, M.S. Guijarro, R.M. Claramunt, M.D.Santa María, M.C. Foces-Foces, F.H. Cano, J. Elguero and R. Sastre, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 747
- ⁵² J.A. Pople, D. Beveridge and P. Dobosh, *J. Chem. Phys.* 44 (1986) 3289
- ⁵³ M. Mosquera, J.C. Penedo, M.C. Ríos-Rodríguez and F. Rodríguez-Prieto, *J. Phys. Chem* 100 (1996) 5398
- ⁵⁴ W.E. Brewer, M.L. Martínez and P.T. Chou, *J. Phys. Chem* 94 (1990) 1915
- ⁵⁵ W. Al-Soufi, K.H. Grellmann and B. Nickel, *Chem. Phys. Lett.* 174 (1990) 609
- ⁵⁶ J.S. Stephan and K.H. Grellmann, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10066
- ⁵⁷ Th. Arthen-Engeland, T. Bultmann, N.P. Ernsting, M.A. Rodríguez and W. Thiel, *Chem. Phys.* 163 (1992) 43
- ⁵⁸ M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy and J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902
- ⁵⁹ K. Das, N. Sarkar, D. Majumdar and K. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Lett.* 198 (1992) 443
- ⁶⁰ K. Das, N. Sarkar, A.K. Ghosh, D. Majumdar, D.N. Nath and K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9126
- ⁶¹ L. Lavtchieva, V. Enchev and Z. Smedarchina, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 306
- ⁶² V. Enchev, *Indian J. Chem.* 33B (1994) 336
- ⁶³ A. Mordzinski, *Excited state intramolecular proton transfer. The structural and dynamic aspects.* Tese de doutorado, Pol. Acad. Sci., Warshawa, 1990.
- ⁶⁴ P. Stenson, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3729.
- ⁶⁵ C.A.S. Potter, R.G. Brown, F. Vollmer and W. Rettig, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (1994) 59
- ⁶⁶ M.A. Ríos and M.C. Ríos, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12456
- ⁶⁷ M.A. Ríos and M.C. Ríos, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1560
- ⁶⁸ M. Forés, M. Duran, M. Solà, M. Orozco and F.J. Luque, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4525
- ⁶⁹ M. Segala, N.S. Domingues Jr., P.R. Livotto and V. Stefani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2,* (1999) 1123
- ⁷⁰ J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 10 (1989) 209
- ⁷¹ J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 10 (1989) 221
- ⁷² J. Tomasi and M. Persico, *Chem. Ver.* 94 (1994) 2027
- ⁷³ S. Miertuš, E. Scrocco and J. Tomasi, *Chem. Phys.* 55 (1981) 117

- ⁷⁴ M.C. Zerner and J.E. Ridley, *Theoret. Chim. Acta* 32 (1973) 111
- ⁷⁵ M.C. Zerner and J.E. Ridley, *Theoret. Chim. Acta* 42 (1976) 223
- ⁷⁶ M.C. Zerner and A.D. Bacon, *Theoret. Chim. Acta* 53 (1979) 53
- ⁷⁷ L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm and G. Ahlgren, *Chem. Phys.* 33 (1978) 195
- ⁷⁸ R. McWeeny and G. Dierksen, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4852
- ⁷⁹ Y. Takahata, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 283 (1993) 289