

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDA SANGIOGO GIL

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E SIMULAÇÃO DO ESPECTRO
DE UV-VIS DE CORANTES SENSÍVES AO pH.**

Porto Alegre, 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDA SANGIOGO GIL

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E SIMULAÇÃO DO ESPECTRO
DE UV-VIS DE CORANTES SENSÍVES AO pH.**

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

Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves
Orientador

Porto Alegre, 2017

Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.

Antoine Lavoisier

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Paulo Gonçalves, pelos ensinamentos, confiança depositada e pela oportunidade que me proporcionou de trabalhar com Química Teórica.

Aos professores e colegas da UFRGS pelas conversas e discussões que contribuíram de alguma forma para meu aprendizado.

A minha família, pelo suporte emocional, financeiro e pelo incentivo de sempre buscar a evoluir.

Aos amigos feitos na UFRGS, pelo companheirismo, sem vocês esta trajetória se tornaria mais difícil.

RESUMO

Utilizando métodos da química quântica computacional, como a Teoria Funcional da Densidade independente (DFT) e dependente do tempo (TD-DFT), uma série de corantes sensíveis ao pH, contendo o grupo azo-benzotiazol foram estudados. Estes corantes fornecem uma variedade de tons que variam do vermelho para o azul e/ou verde, em que esta variação ocorre de acordo com a escolha do substituinte. Estes compostos têm atraído o interesse de muitos grupos de pesquisa, em parte por causa de suas múltiplas aplicações. Para isso, dois funcionais foram testados, um funcional híbrido com troca-correlação: PBE1PBE e um funcional o qual inclui correções de dispersão átomo-átomo como proposto por Grimme: ω B97XD. Juntamente com os funcionais, o conjunto de base cc-pVDZ foi empregado para as otimizações das geometrias e o jun-cc-pVTZ para os cálculos de energias e propriedades moleculares, onde o funcional PBE1PBE apresentou resultados com maior concordância com os dados experimentais. A superfície de potencial eletrostático, assim como as cargas *ChelpG*, foram computadas para prever os possíveis sítios de protonação para estas moléculas em baixo pH, uma vez que essa família de compostos é sensível ao pH, sendo o principal sítio de protonação encontrado o nitrogênio do anel benzotiazol. Com isso, foram realizados os cálculos de TD-DFT para as moléculas com o nitrogênio do anel benzotiazol protonado. Além disso, foi utilizado o descritor de transferência de carga Δr para prever possível transferência de carga nos compostos em estudo. Por último, foi feita a simulação do espectro de absorção baseado na abordagem do conjunto de *ensembles* nucleares utilizando o programa *Newton-X*, onde novamente o funcional PBE1PBE apresentou o deslocamento dos máximos de absorção mais próximos dos espectros experimentais.

Palavras-chave: TD-DFT, ESP, cargas *ChelpG*, *ensemble* nuclear, transferência de carga.

ABSTRACT

Using computational quantum chemistry methods, such as Density Functional Theory (DFT) and Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT), a series of pH-sensitive dyes containing the azo-benzothiazole group was studied. These dyes provide a variety of colors ranging from red to blue and/or green, and this variation occurs according to the choice of the substituent. These compounds have been attracting the interest of many research groups, in part because of their multiple applications. In this work, two functionals were tested, a hybrid functional with exchange-correlation: PBE1PBE and a functional which includes atom-atom dispersion corrections as proposed by Grimme: ω B97XD. Along with the functionals, the cc-pVDZ base set was used for the geometry optimizations of the and jun-cc-pVTZ for energy and molecular properties calculations. The PBE1PBE functional presented the best agreement with experimental data. The electrostatic potential surface as well as the *ChelpG* charges were computed to predict the possible protonation sites in these molecules at low pH, since this family of compounds is pH sensitive. The main protonation site found is the nitrogen in the benzothiazole ring. TD-DFT calculations was performed to study the protonated molecules. In addition, the charge transfer descriptor Δr was used to predict possible charge transfer in the compounds. Finally, the absorption spectrum was simulated based on the nuclear ensemble set method using the Newton-X program, where the PBE1PBE functional showed again displacement of the absorption maxima closest to experimental spectra.

Keywords: TD-DFT, ESP, *ChelpG* charges, nuclear ensemble, charge transfer.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	3
1.1.1. Objetivos Específicos	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1. SIMULAÇÃO DE UV-VIS NA ABORDAGEM DE <i>ENSEMBLES</i> NUCLEARES	4
2.2. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO (TD-DFT).....	5
2.3. CÁLCULOS DE CARGAS PARCIAIS – <i>ChelpG</i>	6
3. METODOLOGIA	7
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	9
4.1. ANÁLISE CONFORMACIONAL.....	9
4.2. RESULTADOS DO FUNCIONAL ω 97XD	11
4.2.1. Cálculos TD-DFT	11
4.2.2. Descritor de transferência de carga (Δr)	14
4.2.3. Análise das superfícies de potencial eletrostático (ESP) e das cargas <i>ChelpG</i> 16	16
4.2.4. Cálculos de TD-DFT para as moléculas protonadas	17
4.3. RESULTADOS DO FUNCIONAL PBE1PBE	19
4.3.1. Cálculos TD-DFT	19
4.3.2. Descritor de transferência de carga (Δr)	22
4.3.3. Análise das superfícies de potencial eletrostático (ESP) e das cargas <i>ChelpG</i> 24	24
4.3.4. Cálculos TD-DFT para as moléculas protonadas	25
4.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS FUNCIONAIS	28
4.5. SIMULAÇÃO DO ESPECTRO DE UV-VIS	30
5. CONCLUSÃO	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fotoisomerização E-Z para um aril azo.....	1
Figura 2 - O grupo benzotiazol, com diferentes substituintes atuando como acceptor de densidade eletrônica, o grupo azo benzeno atuando como intermediador e o grupo amina atuando como doador de densidade eletrônica.	2
Figura 3 - Estrutura dos corantes e seus precursores estudados nesse trabalho.	3
Figura 4 - Geometrias moleculares dos compostos a1-a4 e b1-b5 no estado fundamental calculadas com o funcional PBE1PBE e função de base cc-pVDZ.	9
Figura 5 - Geometrias moleculares dos compostos a1-a4 e b1-b5 no estado fundamental calculadas com o funcional ω B97XD e função de base cc-pVDZ.....	10
Figura 6 - Superfícies de potencial eletrostático para as moléculas b1-b5. As regiões com maior densidade eletrônica são as regiões vermelhas e aquelas com menor densidade eletrônica são as regiões em azul.....	16
Figura 7 – Região das moléculas que mostra a ligação diazo (N7-N8) e o nitrogênio do anel benzotiazol (N10).....	16
Figura 8 - Superfícies de potencial eletrostático para as moléculas b1-b5. As regiões com maior densidade de elétrons são as regiões vermelhas e aquelas com menor densidade eletrônica são as regiões azuis.	24
Figura 9 – Região das moléculas que mostra a ligação diazo (N7-N8) e o nitrogênio do anel benzotiazol (N10).....	25
Figura 10 - Espectros simulados com o programa Newton-X (ω B97XD) em vermelho e em preto os espectros experimentais (espectros feitos em acetonitrila e nas mesmas condições do ANEXO A) para as moléculas a1-a4.....	30
Figura 11 - Espectros simulados com o programa Newton-X (PBE1PBE) em vermelho e em preto os espectros experimentais (espectros feitos em acetonitrila e nas mesmas condições do ANEXO A) para as moléculas a1-a4.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com ω B97XD/jun-cc-pVTZ em diclorometano.	11
Tabela 2 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com ω B97XD/jun-cc-pVTZ em acetonitrila.....	12
Tabela 3 - Energia (hartree) obtida com o calculo de TD-DFT (ω B97XD/jun-cc-pVTZ) incluindo o efeito do solvente utilizando PCM (acetonitrila) para o estado fundamental e o primeiro estado excitado.....	14
Tabela 4 - Valores de Δr (Å) para a primeira transição obtida utilizando o programa Multiwfn.	15
Tabela 5 - Cargas ChelpG dos nitrogênios do diazo (N7-N8) e do nitrogênio do anel benzotiazol.....	17
Tabela 6 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com ω B97XD/jun-cc-pVTZ para as moléculas protonadas em acetonitrila.....	17
Tabela 7 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com PBE1PBE/jun-cc-pVTZ em diclorometano.	19
Tabela 8 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com PBE1PBE/jun-cc-pVTZ em acetonitrila.....	21
Tabela 9 - Energia (hartree) obtida com o calculo de TD-DFT (ω B97XD/jun-cc-pVTZ) incluindo o efeito com solvente utilizando PCM (acetonitrila) para o estado fundamental e o primeiro estado excitado.	22
Tabela 10 - Valores de Δr (Å) para a primeira transição obtida utilizando o programa Multiwfn.	23
Tabela 11 - Cargas ChelpG dos nitrogênios do diazo (N7-N8) e do nitrogênio do anel benzotiazol.....	25
Tabela 12 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com PBE1PBE/jun-cc-pVTZ para as moléculas protonadas em acetonitrila.....	26
Tabela 13- Comparação entre os valores de comprimento de onda absorção experimentais ($\lambda_{experimental}$) medidos em acetonitrila com os valores obtidos para os comprimentos de onda de absorção gerados com os funcionais ω B97XD ($\lambda_{\omega B97XD}$) e PBE1PBE ($\lambda_{PBE1PBE}$) com função de base jun-cc-pVTZ, utilizando PCM para o solvente acetonitrila.....	29

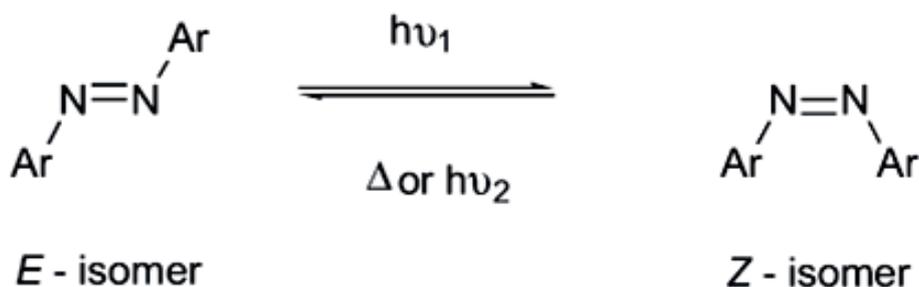
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade
TD-DFT	Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo
<i>ChelpG</i>	<i>Electrostatic Potential using a Grid based Method</i>
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
PES	<i>Potential Electrostatic Surface</i>
HOMO	Orbital molecular de mais alta energia ocupado
LUMO	Orbital molecular de mais baixa energia desocupado
S ₀	Estado fundamental de um sistema
S ₁	Primeiro estado excitado singlete de um sistema
λ_{abs}	Comprimento de onda de absorção
<i>E_{exc}</i>	Energia de excitação
<i>p</i>	Momento de dipolo
<i>f</i>	Força do oscilador
ε	Coefficiente de extinção molar
k _e ⁰	Constante de velocidade radiativa
<i>t</i> ⁰	Tempo de vida radioativo

1. INTRODUÇÃO

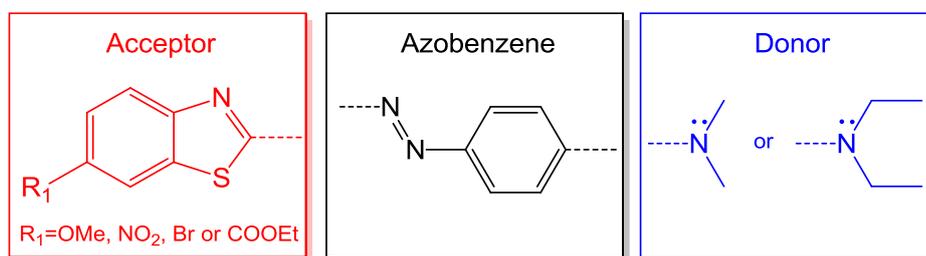
Os corantes, contendo o grupo azo e benzotiazol, emergiram nas últimas décadas para substituir corantes antraquinônicos em aplicações industriais, visando melhorar algumas propriedades, como a estabilidade e a faixa de sombra.¹ Estes corantes fornecem uma variedade de tons que variam do vermelho para o azul e/ou verde, onde esta variação ocorre de acordo com a escolha do substituinte.² Estes compostos têm atraído o interesse de muitos grupos de pesquisa, em parte por causa de suas múltiplas aplicações nos campos de têxteis, cosméticos, materiais a laser, células solares, sensores químicos e mais atualmente em materiais de óptica não linear e armazenamento de dados ópticos.³⁻⁵ Podem existir dois isômeros dessa classe de compostos: o cis (Z) e o trans (E) de acordo com a estereoquímica da dupla ligação N=N. A interconversão de um isômero para o outro pode ser dada termicamente, eletronicamente e principalmente fotoquimicamente, o que explica a baixa emissão de fluorescência dessa classe de compostos.⁶ Tipicamente, sobre radiação de UV-vis, a maior parte do isômero E, que é termodinamicamente estável, é convertido para o isômero instável Z, onde, na ausência de luz, é revertido novamente para o isômero E, como apresentado na Figura 1:

Figura 1 - Fotoisomerização E-Z para um aril azo.



Especificamente, moléculas que contém o grupo azo aromático, como mostrado na Figura 2, ao possuírem cromóforos que possibilitam a transferência de carga intramolecular: DOADOR- π -ACEPTOR podem apresentar excelentes propriedades fotofísicas.⁷

Figura 2 - O grupo benzotiazol, com diferentes substituintes atuando como acceptor de densidade eletrônica, o grupo azo benzeno atuando como intermediador e o grupo amina atuando como doador de densidade eletrônica.



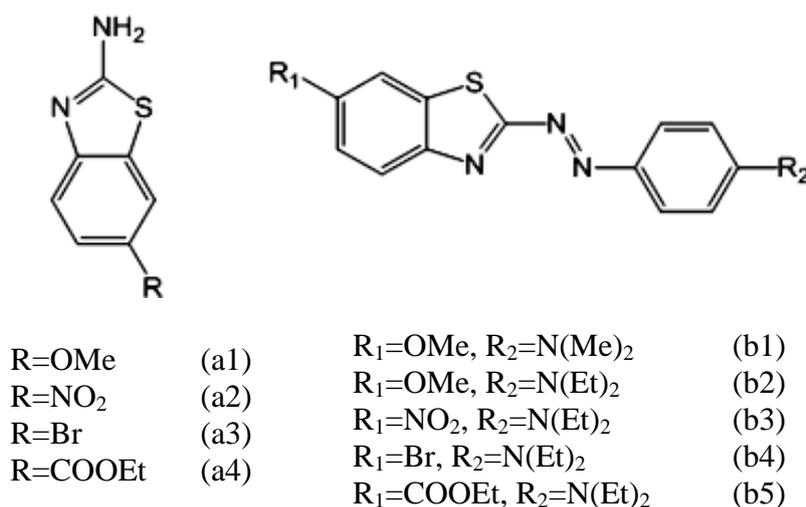
No intuito de melhor entender o comportamento fotofísico dessa classe de corantes e melhorar suas aplicações, o estudo teórico das propriedades fotofísicas de uma família de azo compostos indicadores de pH é muito interessante de ser estudada, uma vez que abre um vasto campo de discussão.

O uso da Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo (TD-DFT) é uma ferramenta útil e amplamente difundida para o estudo do comportamento fotofísico de sistemas químicos.^{8,9} Em conjunto com isso, pode-se usar diferentes ferramentas de análise, como análise das cargas *ChelpG*, momento de dipolo, entre outras. A análise populacional, utilizando cargas *ChelpG*, é eficiente para prever os possíveis sítios de protonação dos corantes indicadores de pH, visto que o átomo que contém a maior carga negativa, tende a ser preferencialmente o que irá receber um próton. Além disso, o uso de descritores de transferência de carga são ferramentas bem relevantes para prever a possível ocorrência de transferência de carga em um sistema como o estudado. Para chegar a uma abordagem mais completa das propriedades fotofísicas de um sistema, pode-se realizar, juntamente com os cálculos de TD-DFT, a simulação do espectro de absorção baseado na abordagem do *ensemble* nuclear.

1.1.OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo o estudo teórico utilizando métodos da química quântica computacional para descrever as propriedades fotofísicas de uma família de corantes sensíveis ao pH, apresentados na Figura 3. Para tal, serão utilizadas a Teoria do Funcional da Densidade independente (DFT) e dependente do tempo (TD-DFT), juntamente com modelo de contínuo polarizável (PCM). Além disso, será apresentada a simulação do espectro de absorção baseado na abordagem do conjunto de *ensembles* nucleares utilizando o programa *Newton-X*.

Figura 3 - Estrutura dos corantes e seus precursores estudados nesse trabalho.



1.1.1. Objetivos Específicos

- Encontrar um funcional que descreva bem as propriedades fotofísicas do sistema a partir do cálculo de TD-DFT;
- Utilizar descritores de transferência de carga para prever transferência de carga nos compostos;
- Estudo das distribuições de cargas derivadas de potencial eletrostático, bem como as superfícies de potencial eletrostático;
- Simular o espectro de absorção baseado na abordagem do conjunto de *ensembles* nucleares.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. SIMULAÇÃO DE UV-VIS NA ABORDAGEM DE *ENSEMBLES* NUCLEARES

O programa utilizado pra simular espectros de absorção e emissão usando a abordagem do *ensemble* nuclear é o *Newton-X*.¹⁰ Nesta abordagem, um conjunto de geometrias nucleares é construído a partir do estado inicial e as energias de transição e os momentos de transição para os outros estados são computados para cada conjunto de geometrias. Uma convolução dos resultados fornece largura espectral e a intensidade. Na abordagem de *ensemble* nuclear, a seção transversal de fotoabsorção para uma molécula é realizada inicialmente no estado fundamental, e posteriormente, sendo excitada com essa fotoenergia E nos estados eletrônicos finais de N_{fs} é dada por:

$$\sigma(E) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2mc\epsilon_0 n_r E} \sum_n^{N_{fs}} \frac{1}{N_p} \sum_n^{N_p} \Delta E_{0,n}(\mathbf{R}_l) f_{0,n}(\mathbf{R}_l) g(E - \Delta E_{0,n}(\mathbf{R}_l), \delta) \quad (2.1)$$

Onde e é a carga elementar, \hbar é a constante de Planck reduzida, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, ϵ_0 é a permissividade de vácuo, e n_r é o índice de refração do meio. A primeira soma percorre sobre todos os estados-alvo e a segunda soma percorre sobre todos os pontos N_p no conjunto nuclear. Cada ponto no conjunto tem a geometria nuclear R_p , energia de transição $\Delta E_{0,n}$, n , e a força do oscilador $f_{0,n}$ (para uma transição do estado fundamental para o estado n). Sendo g uma função gaussiana normalizada com largura δ dada por:

$$g(E - \Delta E_{0,n}, \delta) = \frac{1}{\left(2\pi\left(\frac{\delta}{2}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{-(E - \Delta E_{0,n})^2}{2\left(\frac{\delta}{2}\right)^2}\right) \quad (2.2)$$

Para emissão, a razão diferencial de emissão é dada por:

$$\Gamma(E) = \frac{e^2 n r^3}{h m c^3 \epsilon_0} \frac{1}{N_p} \sum_l^{N_p} \Delta E_{1,0}(\mathbf{R}_l)^2 |f_{1,0}(\mathbf{R}_l)| g(E - \Delta E_{1,0}(\mathbf{R}_l), \delta) \quad (2.3)$$

Em ambos os casos, tanto na absorção, quanto na emissão, o *ensemble* nuclear pode ser simplificado a partir de simulação de dinâmica ou por uma distribuição de Wigner.¹

O espectro computado por este método pode ser comparado com o experimental em unidades absolutas. A simulação custa em torno de *500 single points* (não se precisa de gradientes). Em geral, observa-se uma boa concordância com o espectro experimental, apesar de não serem simuladas progressões vibracionais.¹¹

2.2. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO (TD-DFT)

Runge e Gross,¹² em 1984, generalizaram o teorema de Hohenberg-Kohn para o caso da equação de Schrödinger dependente do tempo, ou seja, demonstraram que há uma correspondência unívoca entre o potencial externo dependente do tempo $v(\mathbf{r}, t)$ e a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r}, t)$ para sistemas que evoluem de um estado inicial fixo.

Através de generalização foi possível construir um esquema Kohn-Sham dependente do tempo. Isso tornou possível a utilização de DFT para descrever a interação da radiação com a matéria (e portando processos de absorção de luz) e espalhamento.

Existem várias maneiras de se implementar a DFT dependente do tempo. Talvez a que tenha obtido maior sucesso, ao menos para calcular energias de excitação, é a Teoria de Resposta Linear, onde a função de resposta linear da densidade $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ que conecta a perturbação externa $\delta v(\mathbf{r}, \omega)$ à perturbação resultante na densidade eletrônica $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$ é definida como:

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta v(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (2.4)$$

As quantidades dependentes do tempo sofreram uma transformação de Fourier e agora dependem da frequência ω .

A função resposta da densidade pode ser escrita como:

¹ Em matemática, a distribuição de Wigner é uma transformação bilinear usada na análise de sinais cujo espectro de frequência varia com o tempo (espectros chamados não-estacionários ou dinâmicos).

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[\frac{\langle 0 | \rho(\mathbf{r}) | m \rangle \langle m | \rho(\mathbf{r}') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \rho(\mathbf{r}') | m \rangle \langle m | \rho(\mathbf{r}) | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right] \quad (2.5)$$

onde ρ é o operador densidade e os estados $|m\rangle$ de energia E_m formam um conjunto completo. Os polos da função resposta da densidade correspondem às energias de excitação do sistema e os numeradores estão relacionados às correspondentes forças e oscilador. Utilizando isso é possível obter uma equação de autovalores (não linear) que determina as energias de excitação através dos orbitais de Kohn-Sham.

2.3. CÁLCULOS DE CARGAS PARCIAIS – *ChelpG*

Vários métodos foram e ainda são desenvolvidos para obter cargas parciais atômicas que representem os momentos de multipolo das moléculas. Uma maneira inicialmente utilizada de obter essas cargas é através da análise populacional Mulliken. Essa análise consiste em associar um número de elétrons a um determinado átomo de acordo com a contribuição de todos os orbitais atômicos centrados naquele átomo para a densidade eletrônica total.¹³ Subtraindo esse valor do número atômico (Z) do átomo em questão, obtém-se a carga parcial líquida sobre aquele átomo. O problema com a análise populacional de Mulliken é que ela não é a única maneira de se fazer análise populacional baseada em orbitais atômicos e também que as cargas parciais derivadas são dependentes do conjunto-base.

Assim, outros métodos para se obter cargas parciais foram desenvolvidos. Em particular o método *ChelpG*¹⁴ tem sido bastante utilizado. Nesse método as cargas são derivadas do potencial eletrostático criado pela molécula. Na prática o que se faz é o seguinte: (i) Cria-se uma malha retangular de pontos em torno da molécula. Dessa malha são excluídos todos os pontos que estão dentro das esferas de van der Waals centradas nos átomos da molécula; (ii) Calcula-se o potencial eletrostático em cada um dos pontos dessa malha; (iii) Ajustam-se cargas parciais nas posições dos núcleos atômicos de modo a reproduzir o potencial eletrostático. O único vínculo adicional no ajuste é que a carga total tem que ser igual à carga líquida da molécula que gerou o potencial.

As cargas parciais obtidas a partir do potencial eletrostático calculado com um conjunto de funcional e bases que descrevam bem o sistema, geralmente reproduzem muito bem o dipolo da molécula calculado no mesmo nível.

3. METODOLOGIA

Todos os cálculos para as moléculas a1-a4 e b1-b5 foram realizados utilizando o pacote Gaussian 09.¹⁵ Para as otimizações de geometria, no estado fundamental, utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com dois funcionais diferentes, um funcional híbrido com troca-correlação: PBE1PBE¹⁶ e um funcional o qual inclui correções de dispersão átomo-átomo como proposto por Grimme: ω B97XD.¹⁷ A função de base utilizada foi cc-pVDZ.¹⁸ Os funcionais ω B97XD e PBE1PBE foram escolhidos para este estudo porque apresentaram bons resultados quando testado em diferentes sistemas para algumas séries de aplicações gerais, incluindo cálculos de Teoria Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT).^{19,20} As transições verticais foram realizadas utilizando TD-DFT com conjunto de bases jun-cc-pVTZ. O conjunto de bases jun-cc-pV*Z, conhecidas como bases *calendário*², foi utilizada porque apresenta um custo computacional menor do que um conjunto de base *aug*, uma vez que esses conjuntos de base são construídos removendo funções difusas do conjunto de base aumentado (*aug*-). Os conjuntos de bases *jun* são obtidos removendo as funções difusas dos átomos de H e He e também excluindo as funções difusas de momento cinético mais alto de todos os outros átomos.²¹ A influência do solvente foi considerada em todos os cálculos (otimização geométrica e transições verticais) usando o Modelo de Continuum Polarizável (PCM) sendo os solventes utilizados diclorometano e acetonitrila.²² As superfícies de potencial eletrostático (PES, do inglês *Potential Electrostatic Surface*) e momentos dipolares foram obtidos a partir da análise populacional utilizando as cargas derivadas de potenciais *ChelpG*.¹⁴ Um descritor de transferência de carga foi calculado para prever a possível transferência de carga nas moléculas. O índice Δr foi escolhido para medir o comprimento de transferência de carga durante a excitação dos elétrons. O descritor Δr baseia-se nos centroídeos de carga dos orbitais envolvidos nas excitações e pode ser interpretado em termos da distância lacuna-elétron.²³ O índice Δr foi computado com o programa *Multiwfn*.²⁴ Todos os orbitais foram *renderizados* o programa *ChemCraft*²⁵ e as superfícies de potencial eletrostático foram *renderizadas* no programa *GaussView*.²⁶ Por último foi feito a simulação do espectro de absorção baseado na abordagem do conjunto de *ensembles*

² A sigla *aug* é relativa à *augmented*, mas como também é a sigla que representa o mês de Agosto em inglês, as bases derivadas da *aug* pela exclusão de funções difusas foram nomeadas com as siglas correspondentes aos meses do ano Julho (jul), Junho (jun) e Maio (may), com o número de funções difusas decrescendo nesta ordem.

nucleares utilizando o programa *Newton-X*.²⁷ Para isso, os cálculos realizados no *Newton-X* foram procedidos em interface com o programa *Gaussian09*, onde trabalhou-se com dois funcionais diferentes: ω B97XD e PBE1PBE e função de base aug-cc-pVDZ. Para se obter um espectro com qualidade suficiente para ser comparado com um espectro experimental, foi preciso computar pontos suficientes, então para isso, foram computados 500 pontos. Todos os cálculos executados neste presente trabalho foram realizados com dois funcionais diferentes, com o objetivo de encontrar o funcional que consegue descrever mais precisamente o sistema, para isso, avaliou o qual se mostrou mais de acordo com os dados experimentais. Por conta disso, todos os cálculos foram feitos primeiramente com o funcional ω 97XD e posteriormente com o funcional PBE1PBE. A diante será apresentado todos os resultados obtidos com o funcional ω 97XD e as discussões pertinente aos resultados encontrados, e posteriormente todos os resultados obtidos com o funcional PBE1PBE e as discussões geradas para estes resultados. Por fim, será feito uma ponte entre os resultados gerados com os dois funcionais, onde será realizada uma breve discussão a respeito dos resultados obtidos para cada funcional.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ANÁLISE CONFORMACIONAL

As geometrias moleculares dos compostos a1-a4 e b1-b5 foram otimizadas com os funcionais PBE1PBE e ω B7XD utilizando o Modelo do Contínuo Polarizável (PCM) para os solventes acetonitrila e diclorometano. Para isso, as geometrias foram computadas até que não obtivesse nenhuma frequência imaginária, indicando assim, que a molécula está em um mínimo de energia, ou seja, não está em um estado de transição. As Figuras 4 e 5 apresentam as geometrias otimizadas para as moléculas a1-a4 e b1-b5 em ambos os funcionais (PBE1PBE e ω B7XD) utilizando PCM para o solvente acetonitrila.

Figura 4 - Geometrias moleculares dos compostos a1-a4 e b1-b5 no estado fundamental calculadas com o funcional PBE1PBE e função de base cc-pVDZ.

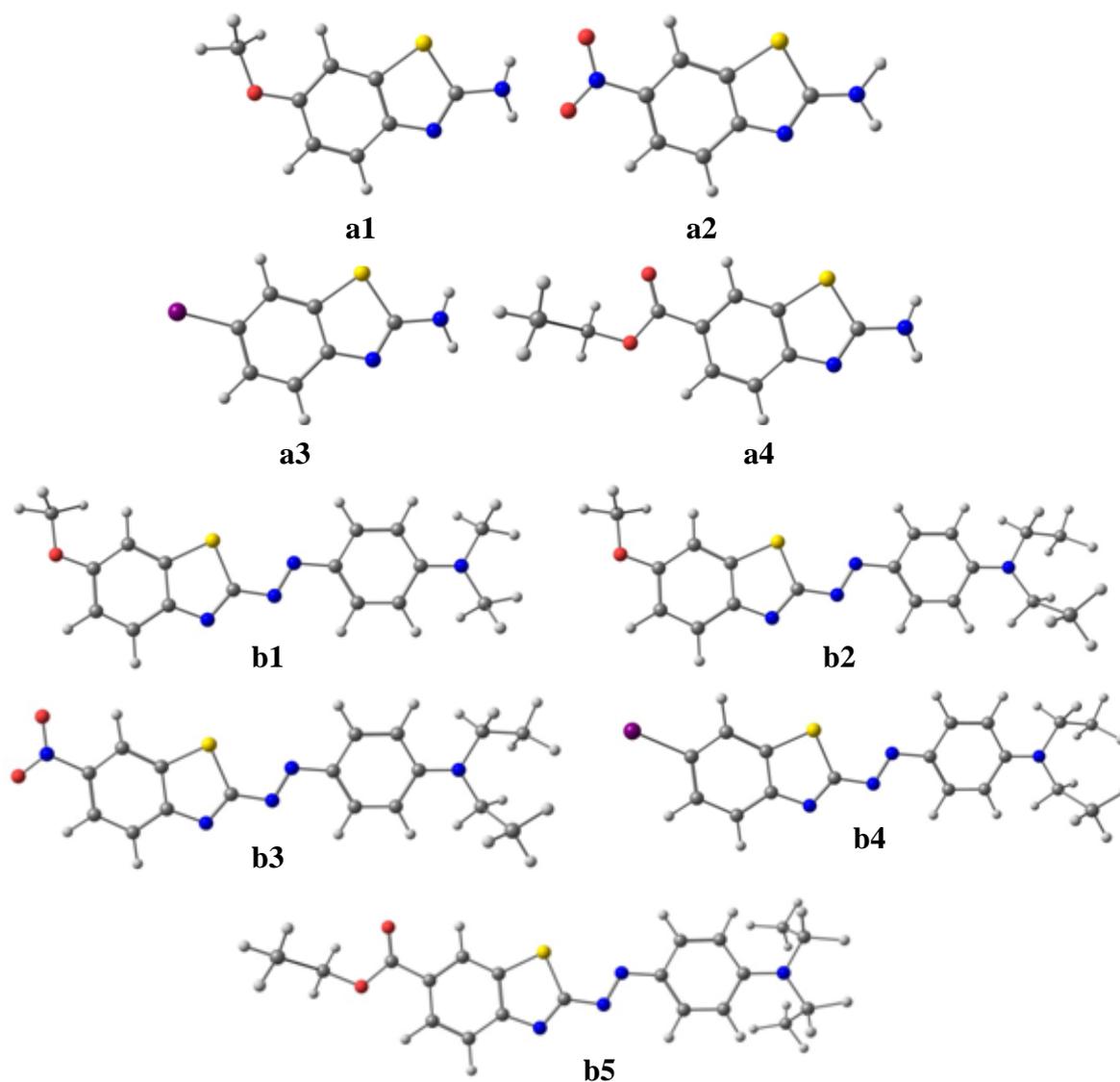
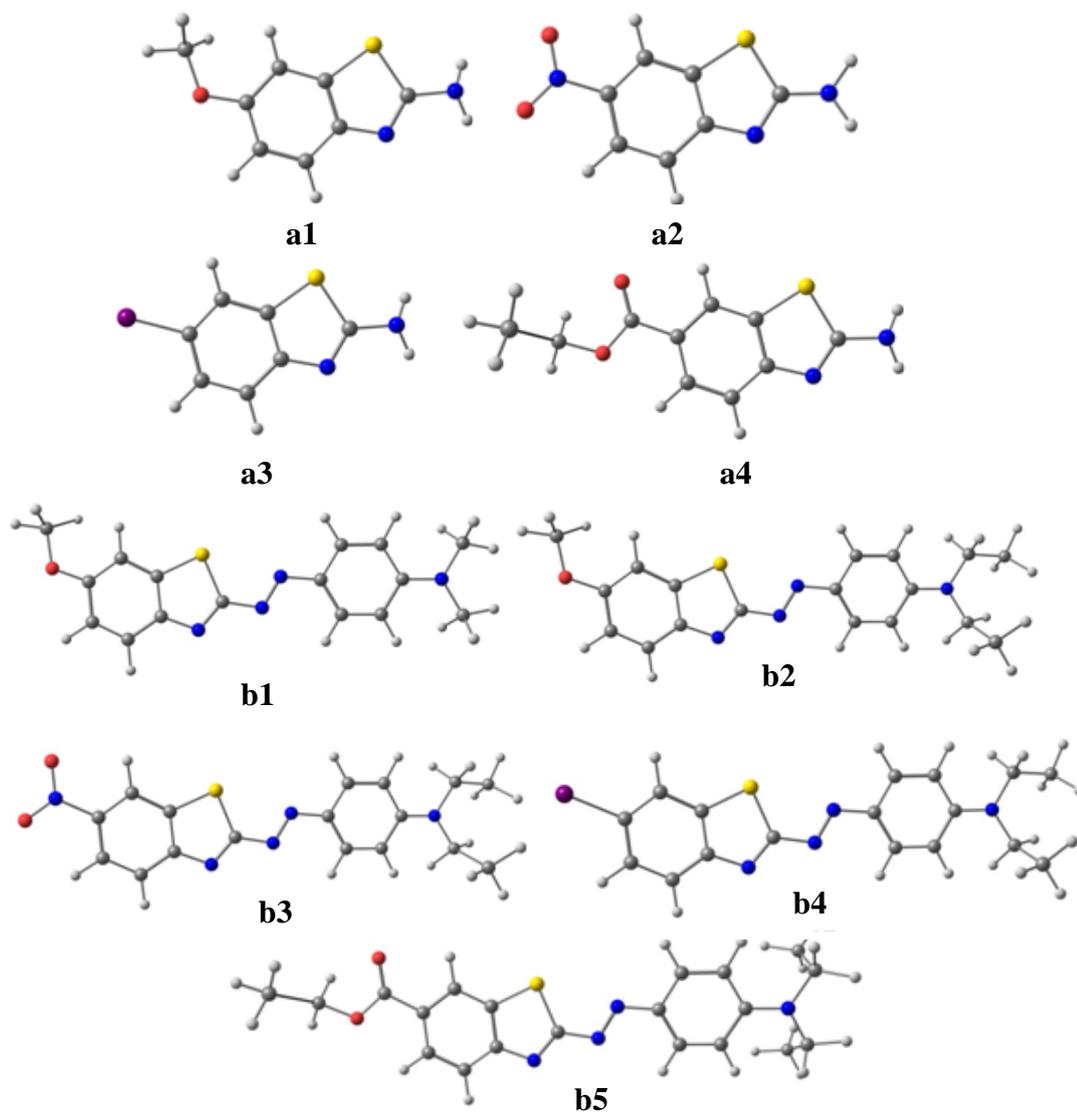


Figura 5 - Geometrias moleculares dos compostos a1-a4 e b1-b5 no estado fundamental calculadas com o funcional ω B97XD e função de base cc-pVDZ.

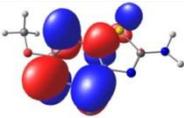
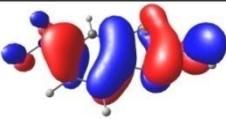
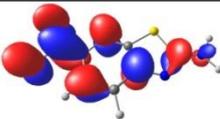
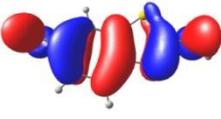
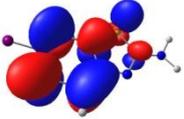


4.2. RESULTADOS DO FUNCIONAL ω B97XD

4.2.1. Cálculos TD-DFT

O comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), a energia de excitação (E_{exc}), o momento do dipolo (p), a força do oscilador (f) e os orbitais envolvidos na primeira transição para as moléculas a1-a4 e b1-b5, incluindo o efeito solvente, são apresentados nas Tabelas 1 (diclorometano) e 2 (acetonitrila). Inicialmente, observa-se que o efeito do solvente na mudança do comprimento de onda de absorção é negligenciável, sendo a diferença no comprimento de onda de absorção entre os solventes inferior a 2 nm para todos os compostos. Os comprimentos de onda de absorção calculados com o funcional ω B97XD apresentaram um erro considerável quando comparados aos dados experimentais (erro médio de 13,5%).

Tabela 1 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com ω B97XD/jun-cc-pVTZ em diclorometano.

	Orbital S_0	Orbital S_1	λ_{abs}	E_{exc}	p	f
a1	 HOMO	 LUMO	268,41	4,62	3,62	0,05
a2	 HOMO	 LUMO	306,33	4,05	8,95	0,54
a3	 HOMO	 LUMO  LUMO+1	260,61	4,76	4,63	0,05

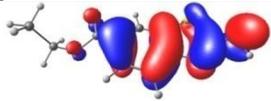
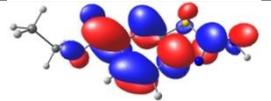
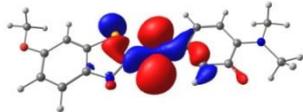
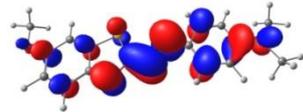
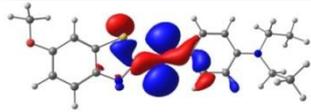
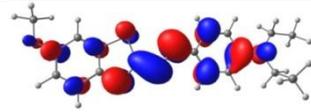
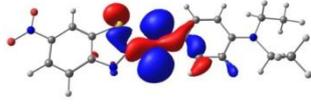
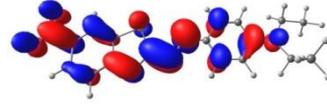
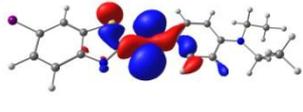
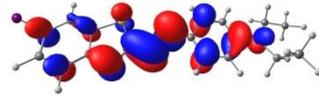
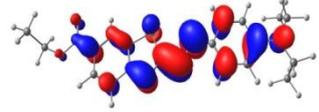
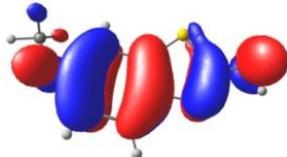
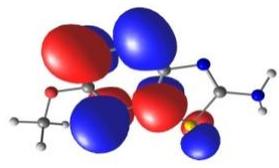
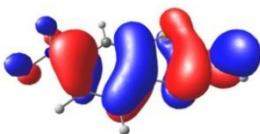
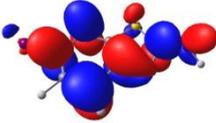
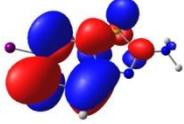
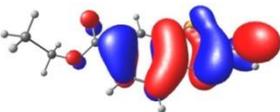
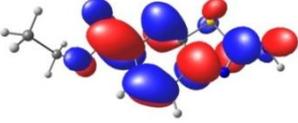
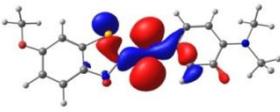
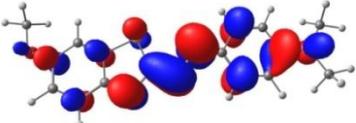
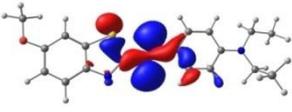
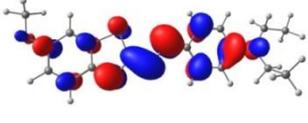
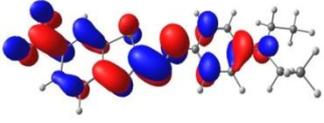
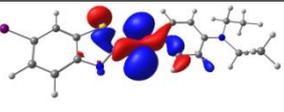
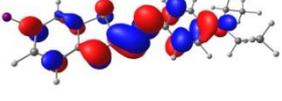
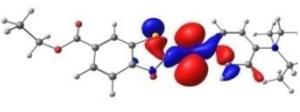
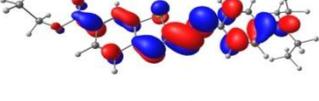
a4			268,55	4,62	3,08	0,56
	HOMO	LUMO				
b1			430,64	2,88	8,01	0,001
	HOMO-3	LUMO				
b2			430,84	2,88	8,11	0,003
	HOMO-3	LUMO				
b3			444,22	2,79	15,72	0,03
	HOMO-3	LUMO				
b4			436,65	2,83	10,91	0,02
	HOMO-3	LUMO				
b5			440,65	2,81	9,18	0,10
	HOMO-3	LUMO				

Tabela 2 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com ω B97XD/jun-cc-pVTZ em acetonitrila.

	Orbital S₀	Orbital S₁	λ_{abs}	E_{exc}	p	f
a1			268,57	4,62	3,86	0,04
	HOMO	LUMO				

a2			308,63	4,02	9,30	0,52
	HOMO	LUMO				
a3			260,26	4,75	4,82	0,04
	HOMO	LUMO				
						
		LUMO+1				
a4			268,72	4,61	3,23	0,53
	HOMO	LUMO				
b1			428,67	2,89	8,51	0,002
	HOMO-3	LUMO				
b2			428,87	2,89	8,62	0,01
	HOMO-3	LUMO				
b3			442,43	2,80	16,35	0,11
	HOMO-3	LUMO				
b4			434,76	2,85	11,42	0,04
	HOMO-3	LUMO				
b5			438,98	2,82	9,68	0,19
	HOMO-3	LUMO				

Observando os comprimentos de onda de absorção para as moléculas a1-a4, é possível reparar que a mudança do grupo "R" influencia no comprimento de onda de absorção. Para a molécula a2, onde $R=NO_2$, observa-se o maior deslocamento batocrômico. Por outro lado, para a molécula a3, com $R=Br$, há o maior deslocamento hipsocrômico. O aumento no comprimento de onda, isto é, a diminuição da energia de excitação, depende da capacidade aceptora de elétrons do grupo "R". Portanto, a principal razão que causa o deslocamento do comprimento de onda de absorção é a mudança na energia LUMO, como mostrado na Tabela 3. O grupo nitro tem um grande efeito indutivo, visto que é um bom aceptor de densidade eletrônica. Por conta disso, este grupo tem orbitais π^* de menor energia do que os outros grupos "R". O resultado, é um LUMO com menor energia para a molécula a2, isso pode ser aferido ao observar o comprimento de onda de absorção, onde, para a molécula a2, o comprimento de onda de absorção, é aproximadamente 40 nm maior do que para as moléculas a1, a3 e a4. O mesmo efeito pode ser observado para os compostos b1-b5: a molécula b3 também tem o maior desvio para o vermelho quando $R = NO_2$.

Tabela 3 - Energia (hartree) obtida com o cálculo de TD-DFT ($\omega B97XD/jun-cc-pVTZ$) incluindo o efeito do solvente utilizando PCM (acetonitrila) para o estado fundamental e o primeiro estado excitado.

	S_0	S_1
a1	-0,28	0,04
a2	-0,31	-0,03
a3	-0,29	0,03
a4	-0,30	0,005
b1	-0,34	-0,04
b2	-0,34	-0,04
b3	-0,34	-0,06
b4	-0,34	-0,05
b5	-0,34	-0,05

4.2.2. Descritor de transferência de carga (Δr)

Os orbitais moleculares para os compostos a1, a3 e a4, mostrados nas Tabelas 1 e 2 não mostram uma separação espacial na transição HOMO→LUMO, assim sugere-se

que esteja ocorrendo apenas uma excitação local. Já na molécula a2, os orbitais apresentam uma separação espacial na transição HOMO→LUMO, onde os coeficientes orbitais estão mais altos próximos ao grupo nitro. Portanto, é possível prever que esteja ocorrendo uma transferência de carga, a qual será discutida a seguir. O mesmo comportamento pode ser observado para as moléculas b1-b5. Para a molécula b3, que também contém R=NO₂, também possui uma separação espacial na transição HOMO→LUMO, o que resulta em uma localização orbitalar próxima ao grupo nitro, o que é provavelmente devido a uma transferência de carga. O descritor Δr foi utilizado como ferramenta para analisar a ocorrência de transferência de carga. O Δr é baseado nos centróides dos orbitais envolvidos nas excitações e pode ser interpretado em termos da distância do elétron-lacuna. Os resultados obtidos para o cálculo de Δr para as moléculas a1-a4 e b1-b5 estão apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 - Valores de Δr (Å) para a primeira transição obtida utilizando o programa Multiwfn.

	Δr
a1	0,57
a2	3,40
a3	0,49
a4	1,75
b1	0,23
b2	0,22
b3	2,33
b4	0,22
b5	0,64

Os valores de Δr foram obtidos a partir de cálculos com ω 97XD/jun-cc-pVTZ em acetonitrila.

O valor de Δr para a primeira transição do composto a2 é maior quando comparado com os valores dos compostos a1, a3 e a4, o que reforça a ideia da ocorrência de uma transferência de carga. Como esperado, a molécula b3, que também possui R=NO₂, apresenta um maior valor de Δr para a primeira transição quando comparados aos valores de Δr para as moléculas b1, b2, b4 e b5. Os valores encontrados para a molécula b3 indicam que existe um maior caráter de transferência de carga para esta molécula.

4.2.3. Análise das superfícies de potencial eletrostático (ESP) e das cargas *ChelpG*

Experimentalmente, as moléculas b1-b4 apresentam uma diferença significativa no comprimento de onda de absorção ao diminuir-se o pH, isto é, quando a molécula está protonada. Este desvio do comprimento de onda está relacionado com uma diminuição na energia de excitação. Os ESP (superfície de potencial eletrostático) e a distribuição de cargas de *ChelpG* foram computadas e analisadas para prever os possíveis sítios de protonação nos compostos. Verificou-se que o átomo com a densidade eletrônica mais elevada é nitrogênio do anel benzotiazol. As ESPs para os compostos b1-b5 estão mostradas na Figura 6 e os valores das cargas de *ChelpG* estão mostrados na Tabela 5:

Figura 6 - Superfícies de potencial eletrostático para as moléculas b1-b5. As regiões com maior densidade eletrônica são as regiões vermelhas e aquelas com menor densidade eletrônica são as regiões em azul.

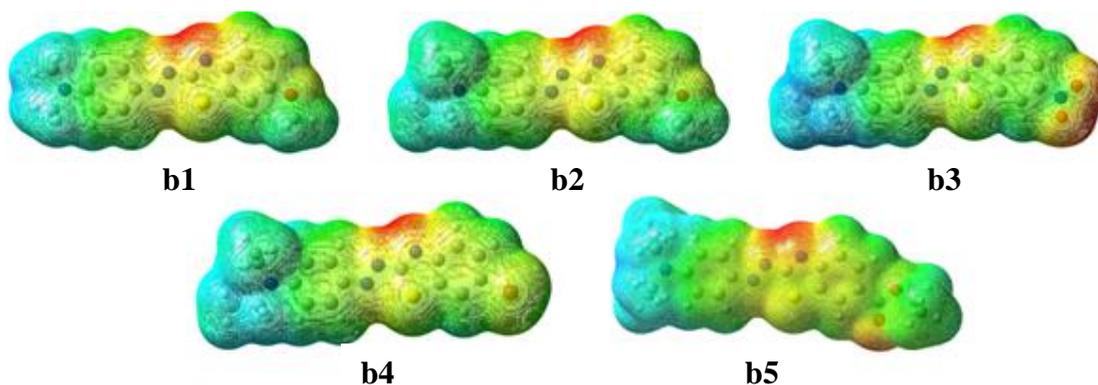


Figura 7 – Região das moléculas que mostra a ligação diazo (N7-N8) e o nitrogênio do anel benzotiazol (N10)

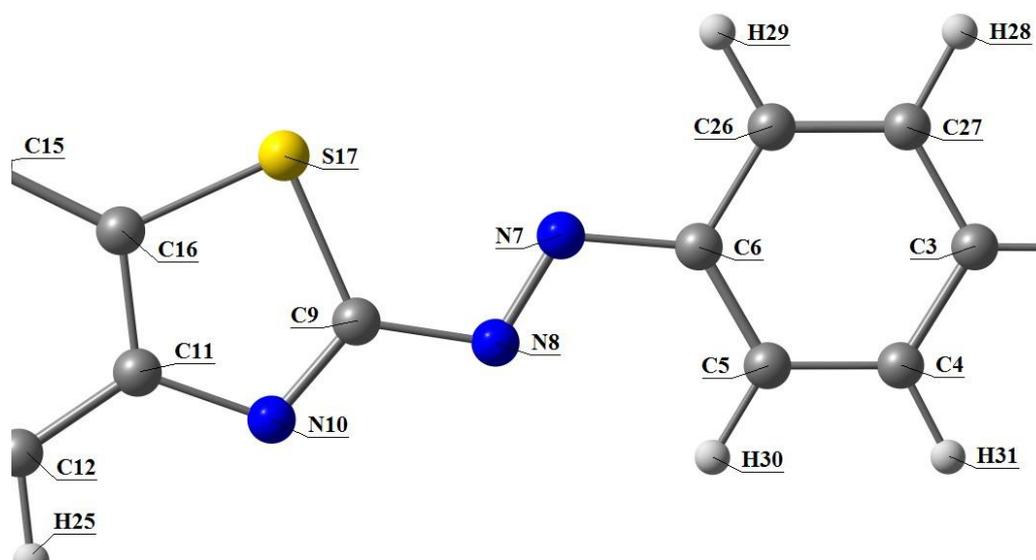


Tabela 5 - Cargas ChelpG dos nitrogênios do diazo (N7-N8) e do nitrogênio do anel benzotiazol.

	N7	N8	N10
b1	-0,23	-0,29	-0,75
b2	-0,23	-0,29	-0,74
b3	-0,23	-0,31	-0,74
b4	-0,23	-0,28	-0,73
b5	-0,23	-0,29	-0,75

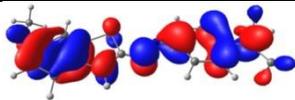
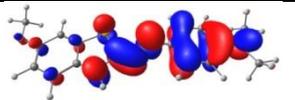
As cargas ChelpG foram obtidas a partir de cálculos com ω 97XD/jun-cc-pVTZ em acetonitrila.

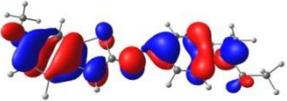
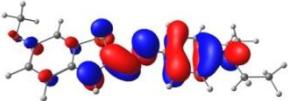
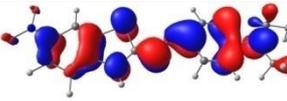
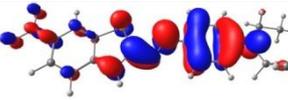
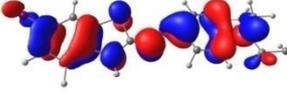
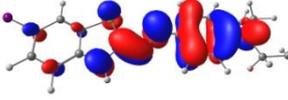
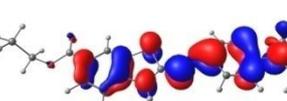
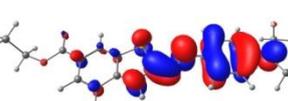
Analisando-se as ESP, é possível ver que a região com a maior densidade eletrônica é o nitrogênio no anel benzotiazol. Ao avaliar as cargas *ChelpG*, a idéia de que o nitrogênio do anel de benzotiazol será o protonado é corroborada, sendo esse comportamento observado para todas as moléculas, onde este é o átomo que apresenta a maior carga negativa dentre todos os compostos. É possível concluir que a protonação ocorrerá preferencialmente no nitrogênio do anel benzotiazol.

4.2.4. Cálculos de TD-DFT para as moléculas protonadas

A partir dos resultados gerados dos cálculos das ESP e das cargas *ChelpG*, prosseguiu-se com as otimizações de geometria e cálculos de estados excitados para as moléculas b1-b5 com o nitrogênio benzotiazólico protonado utilizando PCM para o solvente acetonitrila, ao passo de simular o comprimento de onda de absorção gerado em um meio com constante dielétrica alta. Optou-se realizar os cálculos somente em acetonitrila devido que a mudança da constante dielétrica do meio, utilizando diclorometano como solvente, não obteve-se grande influência nos cálculos anteriores. O comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), a energia de excitação (E_{exc}), o momento do dipolo (p), a força do oscilador (f) e os orbitais envolvidos na primeira transição para as moléculas b1-b5 protonadas, em acetonitrila, estão apresentados na Tabela 6:

Tabela 6 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com ω B97XD/jun-cc-pVTZ para as moléculas protonadas em acetonitrila.

	Orbital S_0	Orbital S_1	λ_{abs}	E_{exc}	p	f
b1			482,35	2,57	7,88	1,63

	HOMO	LUMO				
b2			485,55	2,55	5,26	1,69
	HOMO	LUMO				
b3			472,56	2,62	17,91	1,77
	HOMO	LUMO				
b4			476,79	2,60	14,20	1,74
	HOMO	LUMO				
b5			475,36	2,61	14,65	1,76
	HOMO	LUMO				

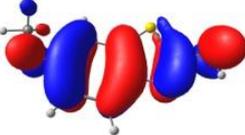
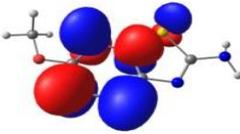
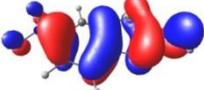
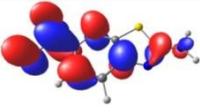
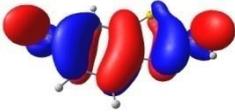
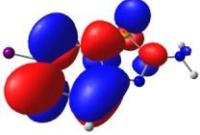
Observa-se que as energias de excitação diminuíram para as moléculas b1-b5 protonadas e que a força do oscilador aumentou consideravelmente quando comparadas com as mesmas moléculas desprotonadas. Nota-se que a excitação agora ocorre do HOMO→LUMO, ao contrário de moléculas desprotonadas, onde a excitação ocorre de HOMO-3→LUMO. Analisando os orbitais HOMO-3 e LUMO das Tabelas 1 e 2, a forma de orbitais HOMO-3 se parece com um orbital do tipo n e a forma dos orbitais LUMO se parece com um orbital do tipo π . Assim, propusemos que está ocorrendo uma transição proibida do tipo $n\rightarrow\pi^*$. Esta idéia é reforçada pela força do oscilador obtida, onde observam-se baixos valores de força do oscilador para estas transições, que indicam a ocorrência da transição do tipo $n\rightarrow\pi^*$. No entanto, quando observamos as formas dos orbitais HOMO e LUMO na Tabela 6, onde estão as moléculas protonadas, sugere-se que uma transição permitida do tipo $\pi\rightarrow\pi^*$ esteja ocorrendo. Isto é reforçado pelos altos valores de força do oscilador geradas. Observa-se que as moléculas que apresentaram maior diferença no comprimento de onda de absorção quando protonadas foram a b1 e a b2, sendo assim, essas duas as que possuem maior diferença de cor quando estão desprotonadas e passam a estar protonadas, por conta disso, tendem a ser indicadores de pH mais eficiente que as demais moléculas.

4.3.RESULTADOS DO FUNCIONAL PBE1PBE

4.3.1. Cálculos TD-DFT

Assim como para o funcional ω B97XD, o comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), a energia de excitação (E_{exc}), o momento do dipolo (p), a força do oscilador (f) e os orbitais envolvidos na primeira transição para as moléculas a1-a4 e b1-b5, incluindo o efeito solvente, apresentados nas Tabelas 7 (diclorometano) e 8 (acetonitrila) foram computados. Novamente, observa-se que o efeito do solvente na mudança do comprimento de onda de absorção é negligenciável, sendo a diferença no comprimento de onda de absorção entre os solventes inferior a 4 nm para todos os compostos. Os comprimentos de onda de absorção calculados apresentaram um erro aceitável quando comparados aos dados experimentais (erro médio de 5%), usando o funcional PBE1PBE, sendo este erro bem menor do que o obtido com o funcional ω B97XD, onde o erro médio foi cerca de 13,5%.

Tabela 7 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com PBE1PBE/jun-cc-pVTZ em diclorometano.

	Orbital S_0	Orbital S_1	λ_{abs}	E_{exc}	p	F
a1	 HOMO	 LUMO	280,06	4,42	3,62	0,36
a2	 HOMO	 LUMO	346,82	3,57	9,62	0,43
a3	 HOMO	 LUMO+1	272,99	4,54	4,83	0,03

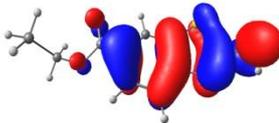
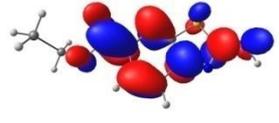
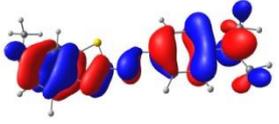
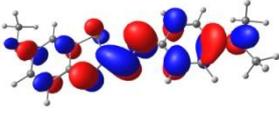
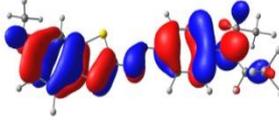
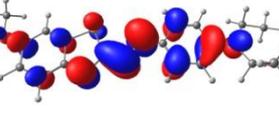
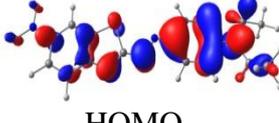
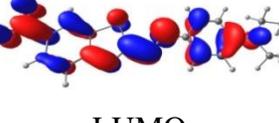
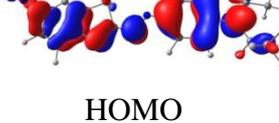
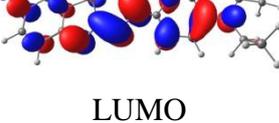
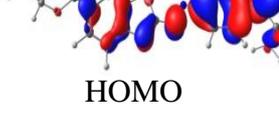
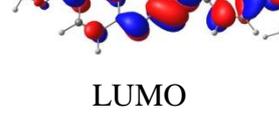
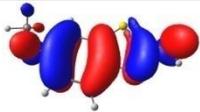
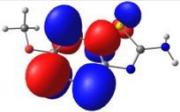
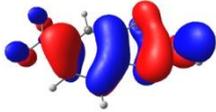
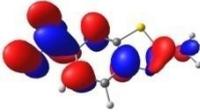
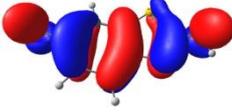
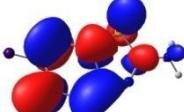
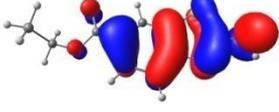
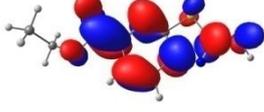
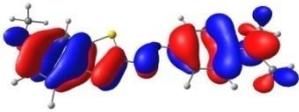
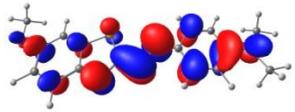
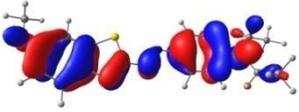
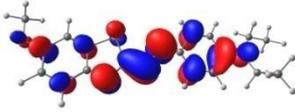
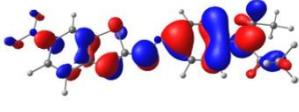
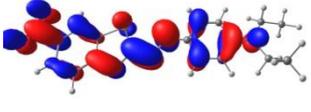
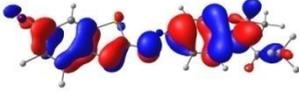
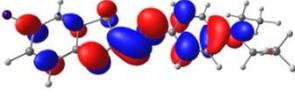
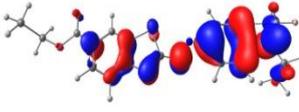
a4	 HOMO	 LUMO	285,87	4,34	3,54	0,56
b1	 HOMO	 LUMO	482,85	2,57	8,91	1,48
b2	 HOMO	 LUMO	484,26	2,56	9,27	1,54
b3	 HOMO	 LUMO	502,56	2,47	18,65	1,56
b4	 HOMO	 LUMO	475,06	2,61	12,78	1,61
b5	 HOMO	 LUMO	479,84	2,58	11,43	1,64

Tabela 8 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com PBE1PBE/jun-cc-pVTZ em acetonitrila.

	Orbital S_0	Orbital S_1	λ_{abs}	E_{exc}	p	F
a1	 HOMO	 LUMO	280,31	4,42	3,86	0,03
a2	 HOMO	 LUMO	350,64	3,54	10,05	0,41
a3	 HOMO	 LUMO+1	273,31	4,54	5,04	0,03
a4	 HOMO	 LUMO	286,42	4,33	3,73	0,54
b1	 HOMO	 LUMO	482,80	2,57	9,53	1,47
b2	 HOMO	 LUMO	484,36	2,56	9,92	1,53
b3	 HOMO	 LUMO	503,98	2,46	19,54	1,54
b4	 HOMO	 LUMO	474,65	2,61	13,46	1,60
b5	 HOMO	 LUMO	479,57	2,58	12,12	1,64

Agora, como anteriormente, com o funcional ω B97XD, também observa-se a dependência do comprimento de onda de absorção com a mudança do grupo “R”. Onde novamente, para a molécula a2, onde R=NO₂, observa-se o maior deslocamento batocrômico. Por outro lado, para a molécula a3, com R=Br, há o maior deslocamento hipsocrômico. O aumento no comprimento de onda, isto é, a diminuição da energia de excitação, também apresentou dependência com o caráter aceptor de elétrons do grupo “R”. Portanto, a principal razão que causa o deslocamento do comprimento de onda de absorção é a mudança na energia LUMO, como mostrado na Tabela 9. O grupo nitro tem um grande efeito indutivo, visto que é um bom aceitador de densidade eletrônica. Por conta disso, este grupo tem orbitais π^* de menor energia do que os outros grupos “R”. O resultado, é um LUMO com menor energia para a molécula a2, isso pode ser comparado, ao observar o comprimento de onda de absorção, onde é aproximadamente 70 nm maior do que para as moléculas a1, a3 e a4. O mesmo efeito pode ser observado para os compostos b1-b5: a molécula b3 também tem o maior desvio para o vermelho quando R = NO₂.

Tabela 9 - Energia (hartree) obtida com o cálculo de TD-DFT (ω B97XD/jun-cc-pVTZ) incluindo o efeito com solvente utilizando PCM (acetonitrila) para o estado fundamental e o primeiro estado excitado.

	S₀	S₁
a1	-0,22	-0,02
a2	-0,25	-0,09
a3	-0,23	-0,03
a4	-0,24	-0,06
b1	-0,21	-0,10
b2	-0,21	-0,10
b3	-0,22	-0,12
b4	-0,22	-0,10
b5	-0,22	-0,11

4.3.2. Descritor de transferência de carga (Δr)

Assim, como para os resultados do funcional apresentado anteriormente, os orbitais moleculares para os compostos a1, a3 e a4, mostrados nas Tabelas 7 e 8,

também não mostram uma separação espacial na transição HOMO→LUMO, sugerindo que exista apenas uma excitação local. Já na molécula a2, os orbitais mostram uma separação espacial na transição HOMO→LUMO, onde os coeficientes orbitais estão mais altos próximos ao grupo nitro. Portanto, é possível que esteja ocorrendo uma transferência de carga, a qual será discutida a seguir. O mesmo comportamento pode ser observado para as moléculas b1-b5. Para a molécula b3, que também contém R=NO₂, também apresenta uma separação espacial na transição HOMO→LUMO, o que causa uma localização orbitalar próxima ao grupo nitro, o que é provavelmente devido a uma transferência de carga. O descritor Δr foi utilizado como ferramenta para analisar a ocorrência de transferência de carga.

Os resultados obtidos para o cálculo de Δr para as moléculas a1-a4 e b1-b5 estão apresentados na Tabela 10:

Tabela 10 - Valores de Δr (Å) para a primeira transição obtida utilizando o programa Multiwfn.

	Δr
a1	1,34
a2	6,41
a3	0,87
a4	3,46
4^a	1,15
b2	1,28
b3	7,28
b4	3,04
b5	3,98

Os valores de Δr foram obtidos a partir de cálculos com ω 97XD/jun-cc-pVTZ em acetonitrila.

O valor de Δr para a primeira transição do composto a2 é maior quando comparado com os valores dos compostos a1, a3 e a4, o que reforça a ideia da ocorrência de uma transferência de carga. Como esperado, a molécula b3, que também tem R=NO₂, apresenta um maior valor de Δr para a primeira transição do que os valores de Δr para as moléculas b1, b2, b4 e b5. Sabe-se que o funcional PBE1PBE não é indicado para fazer esse tipo de análise, no entanto funcionais do tipo DFT-D, isto é, funcionais que tenham correção de dispersão, como o funcional ω 97XD, são ideais para fazer esse tipo de análise, pois neles estão incluídos correção de dispersão de longa

distância. Como o descritor Δr baseia-se nos centroídeos de carga dos orbitais envolvidos nas excitações, esse tipo de correção é importante. Porém, como se observou a mesma linearidade nos resultados quando comparado ao funcional ω 97XD, aceitou-se as informações geradas pelo funcional PBE1PBE.

Os valores encontrados para a molécula b3 indicam que existe um maior caráter de transferência de carga para esta molécula.

4.3.3. Análise das superfícies de potencial eletrostático (ESP) e das cargas *ChelpG*

Sabe-se, como discutido anteriormente, que experimentalmente, as moléculas b1-b4 apresentam um deslocamento significativo do comprimento de onda de absorção ao diminuir-se o pH, isto é, quando a molécula está protonada. Este desvio do comprimento de onda está relacionado com uma diminuição na energia de excitação. Os ESP (superfície de potencial eletrostática) e a distribuição de cargas de *ChelpG* foram computados e analisados para prever os possíveis sítios de protonação nos compostos. Verificou-se que novamente o átomo com a densidade eletrônica mais elevada é nitrogênio do anel benzotiazol. As ESPs para os compostos b1-b4 estão mostradas na Figura 8 e os valores das cargas de *ChelpG* são mostrados na Tabela 13:

Figura 8 - Superfícies de potencial eletrostático para as moléculas b1-b5. As regiões com maior densidade de elétrons são as regiões vermelhas e aquelas com menor densidade eletrônica são as regiões azuis.

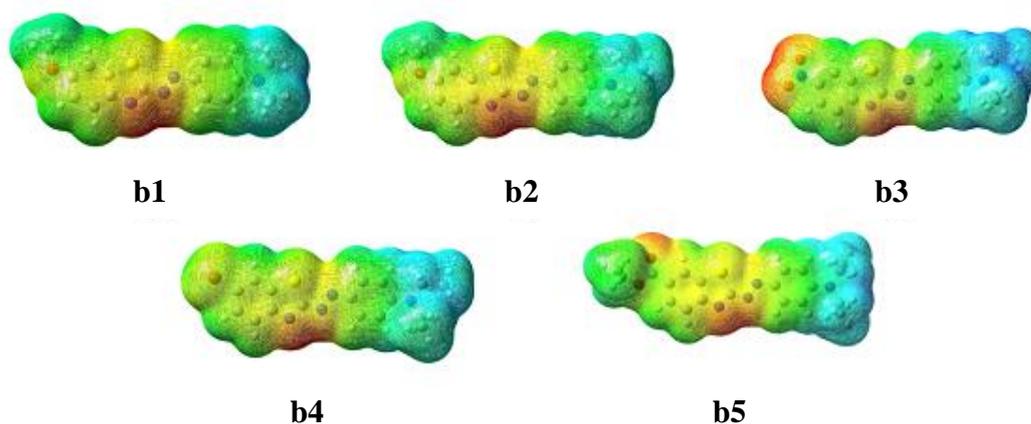


Figura 9 – Região das moléculas que mostra a ligação diazo (N7-N8) e o nitrogênio do anel benzotiazol (N10).

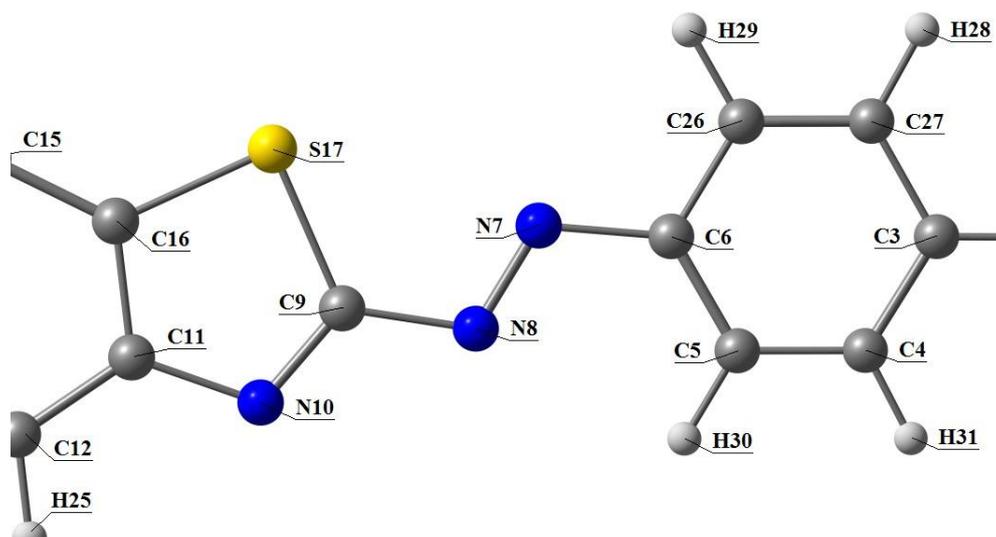


Tabela 11 - Cargas ChelpG dos nitrogênios do diazo (N7-N8) e do nitrogênio do anel benzotiazol.

	N7	N8	N10
b1	-0,25	-0,31	-0,74
b2	-0,27	-0,31	-0,75
b3	-0,26	-0,30	-0,74
b4	-0,26	-0,28	-0,73
b5	-0,26	-0,30	-0,74

As cargas ChelpG foram obtidas a partir de cálculos com PBE1PBE/jun-cc-pVTZ em acetonitrila.

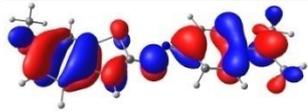
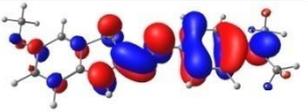
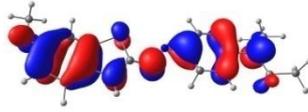
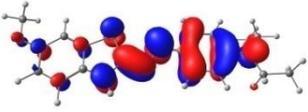
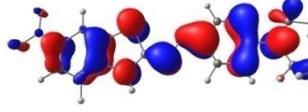
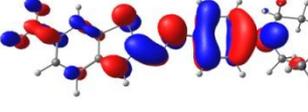
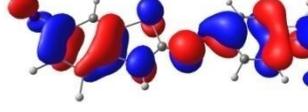
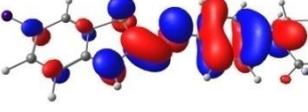
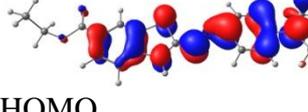
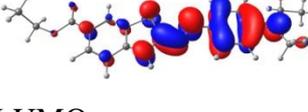
Ao verificar as ESP, é possível ver que a região com a maior densidade eletrônica é o nitrogênio no anel benzotiazol. Ao analisar as cargas ChelpG, reforça-se a idéia de que o nitrogênio do anel de benzotiazol será protonado, sendo esse comportamento observado para todas as moléculas, onde este é o átomo que apresenta a maior carga negativa dentre todos os compostos. É possível concluir que a protonação ocorrerá preferencialmente no nitrogênio do anel benzotiazol.

4.3.4. Cálculos TD-DFT para as moléculas protonadas

A partir dos resultados gerados dos cálculos das ESP e das cargas ChelpG, prosseguimos com otimizações de geometria e cálculos de estados excitados para as moléculas b1-b5 com o nitrogênio benzotiazólico protonado em acetonitrila. O

comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), a energia de excitação (E_{exc}), o momento do dipolo (p), a força do oscilador (f) e os orbitais envolvidos na primeira transição para as moléculas b1-b5 protonadas, em acetonitrila, são apresentados na Tabela 12:

Tabela 12 - Orbitais, λ_{abs} (nm), E_{exc} (eV), p (Debye) e f obtidos com PBE1PBE/jun-cc-pVTZ para as moléculas protonadas em acetonitrila.

	Orbital S ₀	Orbital S ₁	λ_{abs}	E_{exc}	p	F
b1	 HOMO	 LUMO	518,25	2,39	7,76	1,49
b2	 HOMO	 LUMO	521,38	2,38	5,21	1,55
b3	 HOMO	 LUMO	493,72	2,51	17,68	1,73
b4	 HOMO	 LUMO	499,35	2,48	13,91	1,67
b5	 HOMO	 LUMO	492,61	2,52	14,59	1,73

Em primeiro plano, observa-se que as energias de excitação diminuíram para as moléculas b1, b2, b3, b4 e b5 protonadas, enquanto que para a molécula b3, a energia de excitação aumenta para a molécula protonada. Nota-se que a excitação ocorre de HOMO→LUMO em ambos os casos. Analisando os orbitais HOMO e LUMO nas Tabelas 7 e 8, a forma de orbitais HOMO se parece com orbital π e a forma de orbitais LUMO também se parece com orbital π . Assim, propõe-se que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ esteja ocorrendo. Esta ideia é reforçada pela força do oscilador obtida, onde se observam altos valores de força de oscilador para essas transições, que indicam a ocorrência da

transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Experimentalmente, há uma mudança na cor de vermelho fraco para azul intenso, o que apoia os resultados teóricos, onde, na maioria dos casos, o comprimento de onda aumenta com a diminuição do pH. Assim como para o funcional ω B97XD, nota-se que as moléculas que apresentaram maior diferença no comprimento de onda de absorção quando protonadas foram a b1 e a b2, sendo assim, essas duas as que possuem maior diferença de cor quando estão desprotonadas e passam a estar protonadas, por conta disso, tendem a ser indicadores de pH mais eficiente que as demais moléculas.

4.4.COMPARAÇÃO ENTRE OS FUNCIONAIS

Os resultados obtidos com o funcional PBE1PBE mostraram maior concordância com os dados experimentais do que o funcional ω B97XD (Tabela 13, APÊNDICE A), por conta disso, o funcional PBE1PBE se mostrou o mais ideal para estudar as moléculas em discussão.

Com os resultados obtidos com o funcional ω B97XD, concluiu-se que em alto pH, isto é, quando a molécula está desprotonada, ocorre uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$, sendo este resultado em desacordo com o que foi previsto experimentalmente. Além do mais, o funcional ω B97XD gerou consideráveis erros no comprimento de onda de absorção e força de oscilador. Já o funcional PBE1PBE, gerou, quando as moléculas estão desprotonadas e protonadas orbitais do tipo π , tanto no HOMO como no LUMO, onde para ambos os casos ocorre uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, sendo este resultado em conformidade com os dados experimentais. Além disso, este funcional gerou comprimentos de onda de absorção e forças de osciladores bem mais semelhantes com o que foi obtido experimentalmente.

O uso de funcionais com correção de dispersão, como o ω B97XD, como comentado anteriormente, é indicado para cálculos de descritores de transferência de carga, como o Δr , mesmo assim, como funcional PBE1PBE seguiu a mesma linearidade nos resultados, sendo possível a interpretação para as moléculas com ambos os funcionais.

Não houve variação significativa das cargas *ChelpG* geradas pelos dois funcionais, sendo para ambos, a carga do nitrogênio do anel benzotiazol o mais negativa, sendo este átomo, o sítio de maior probabilidade de ocorrer a protonação.

Tabela 13: Comparação entre os valores de comprimento de onda absorção experimentais ($\lambda_{\text{experimental}}$) medidos em acetonitrila com os valores obtidos para os comprimentos de onda de absorção gerados com os funcionais ω B97XD ($\lambda_{\omega\text{B97XD}}$) e PBE1PBE (λ_{PBE1PBE}) com função de base jun-cc-pVTZ, utilizando PCM para o solvente acetonitrila.

	$\lambda_{\text{experimental}}$ (nm)	$\lambda_{\omega\text{B97XD}}$ (nm)	Erro % (ωB97XD)	λ_{PBE1PBE} (nm)	Erro % (PBE1PBE)
a1	305	268	12,13	280	8,19
a2	355	306	13,80	347	2,25
a3	269	260	3,34	273	-1,49
a4	293	268	8,53	286	2,39
b1	506	430	15,02	483	4,5
b2	515	431	16,31	484	6,02
b3	546	444	18,68	503	7,87
b4	520	437	15,96	475	8,65
b5	527	441	16,32	480	8,92

4.5.SIMULAÇÃO DO ESPECTRO DE UV-VIS

As simulações de espectros UV-Vis para as moléculas a1-a4 foram efetuadas usando o programa Newton-X em conjunto com o programa Gaussian09. Para isso, foram utilizadas as geometrias moleculares e os modos normais de vibração calculados por DFT no programa *Gaussian09* nos níveis ω B97XD/cc-pVDZ e PBE1PBE/cc-pVDZ. Para a simulação do espectro também foram utilizados os funcionais ω B97XD e PBE1PBE com função de base aug-cc-pVDZ. Em todos os cálculos foi utilizado PCM com a acetonitrila como solvente.

Abaixo, nas Figuras 10 e 11 respectivamente, estão apresentados os espectros gerados com o funcional ω B97XD e com PBE1PBE,;

Figura 10 - Espectros simulados com o programa Newton-X (ω B97XD) em vermelho e em preto os espectros experimentais (espectros feitos em acetonitrila e nas mesmas condições do ANEXO A) para as moléculas a1-a4.

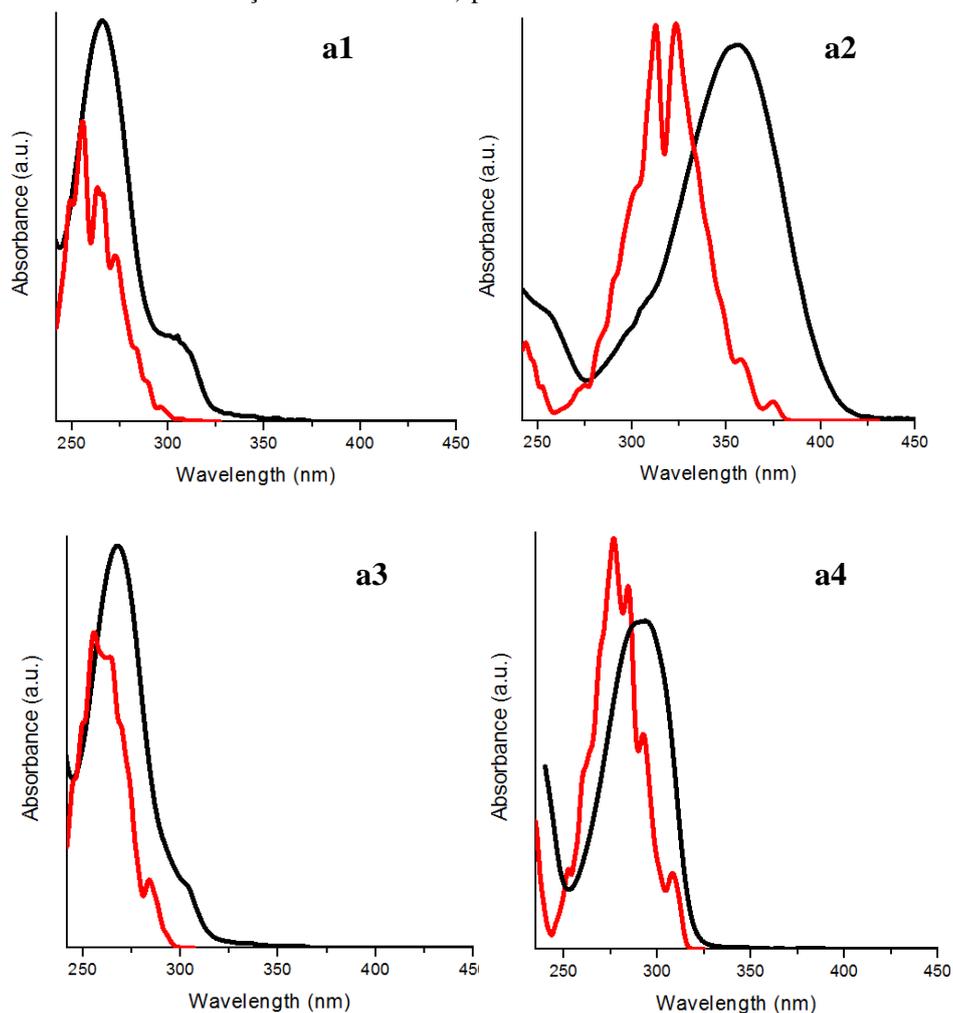
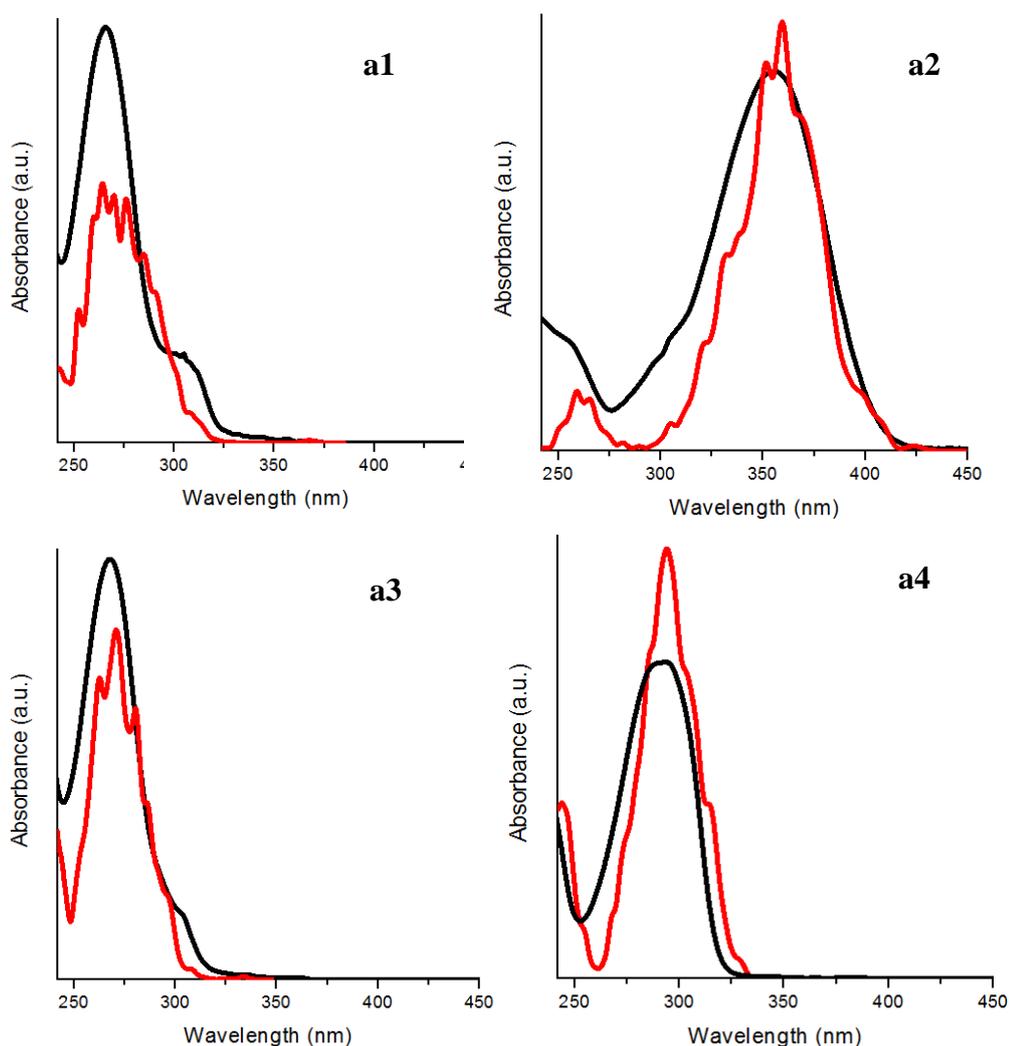


Figura 11 - Espectros simulados com o programa Newton-X (PBE1PBE) em vermelho e em preto os espectros experimentais (espectros feitos em acetonitrila e nas mesmas condições do ANEXO A) para as moléculas a1-a4.



Podemos notar, como esperado pelos resultados gerados anteriormente, que a simulação de espectro computada com o funcional PBE1PBE apresentou a banda teórica com o deslocamento do máximo de absorção mais próximo da banda experimental. Analisando os cálculos TD-DFT, o funcional PBE1PBE apresentou os λ_{abs} mais próximos dos experimentais do que os gerados com ω B97XD. Além disso, é interessante notar que os perfis das bandas são semelhantes às bandas experimentais, onde inclusive “ombros” podem ser observados, tanto nos espectros experimentais como nos espectros teóricos.

Nos espectros da molécula a2, observam-se uma banda menos intensa, à esquerda, com força de oscilador menor, referente à transferência de carga e à direita

uma banda mais intensa referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, confirmando os resultados discutidos anteriormente.

Os perfis das bandas geradas com ambos funcionais estão bem parecidos, onde a mudança mais significativa é o deslocamento do máximo de absorção, que para PBE1PBE apresentou resultados melhores.

A força do oscilador, como mostrada na equação (2.1) é diretamente proporcional ao valor da intensidade de espectro gerada, por isso, é importante que se consiga descrever bem a força do oscilador para se obter intensidades dos espectros parecidas com as experimentais. Onde para as moléculas que os funcionais conseguiram obter forças de osciladores próximos dos experimentais (resultados das forças de oscilador experimentais estão no APÊNDICE A e resultados das forças de oscilador teórico Tabelas 1, 2, 7 e 8), apresentaram a sessão transversal de absorção mais próximas das experimentais, exceto a molécula a1 que não seguiu este comportamento.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades fotofísicas para uma família de corantes sensíveis ao pH contendo o grupo azo-benzotiazol. Para isso, foram feitos cálculos de TD-DFT com dois funcionais diferentes: ω B97XD e PBE1PBE, sendo o segundo o que produziu melhores resultados.

Foram *renderizados* os orbitais referentes às transições eletrônicas de ambos os funcionais. Com os resultados dos orbitais obtidos com o funcional ω B97XD, concluiu-se que em alto pH, isto é, quando a molécula está desprotonada, ocorre uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$, sendo este resultado em desacordo com o que foi observado experimentalmente. Já o funcional PBE1PBE gerou, quando as moléculas estão desprotonadas e protonadas, orbitais do tipo π , tanto no HOMO como no LUMO, onde para ambos os casos, ocorre uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, sendo este resultado em conformidade com os dados experimentais.

As superfícies de potencial eletrostático foram computadas, assim com as cargas *ChelpG*, para prever onde seria o sítio preferencial de protonação, visto que essas moléculas são sensíveis ao pH, e observou-se que a maior densidade de carga está no nitrogênio do anel benzotiazol, sendo assim, esse o possível sítio de protonação.

As moléculas que apresentaram maior diferença no comprimento de onda de absorção quando protonadas foram a b1 e a b2, sendo assim, essas duas as que possuem maior diferença de cor quando estão desprotonadas e passam a estar protonadas, por conta disso, tendem a ser indicadores de pH mais eficiente que as demais moléculas.

O descritor Δr foi utilizado para prever a possibilidade de transferência de carga nos compostos, onde se observou que os compostos que contem o grupo nitro (a2 e o b3) apresentaram maiores valores de Δr , isto é, provavelmente ocorra transferência de carga nestes compostos.

Por último, foi gerado o espectro teórico de UV-VIS para as moléculas a1-a4 com os funcionais ω B97XD e PBE1PBE, onde, para ambos os funcionais, foram obtidos perfis das bandas muito parecidos, e em conformidade com os experimentais. O funcional PBE1PBE apresentou os deslocamentos dos máximos de absorção mais próximos dos experimentais, sendo por este motivo, este o funcional que se obteve espectros mais parecidos com os experimentais.

6. REFERÊNCIAS

1. Maradiya, H. Synthesis and dyeing performance of some novel thiazole azo disperse dyes. *Journal of Saudi Chemical Society* 2010, 14, 77-81.
2. Moradi Rufchahi, E.; Yousefi, H.; Mohammadinia, M. Synthesis and spectral properties of some azo disperse dyes containing a benzothiazole moiety. *Journal of Molecular Liquids* 2013, 188, 173-177.
3. Guido, C.; Cortona, P.; Mennucci, B.; Adamo, C. On the Metric of Charge Transfer Molecular Excitations: A Simple Chemical Descriptor. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2013, 9, 3118-3126.
4. Satam, M.; Raut, R.; Telore, R.; Sekar, N. Fluorescent acid azo dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalen-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs. *Dyes and Pigments* 2013, 97, 32-42.
5. Ebead, Y.; Selim, M.; Ibrahim, S. Solvatochromic, acid–base features and time effect of some azo dyes derived from 1,3-benzothiazol-2-ylacetonitrile: Experimental and semiempirical investigations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2010, 75, 760-768.
6. P. Guiriec, P Hapiot, J. Moiroux, A. Neudeck, J. Pinson, C. Tavani, Isomerization of Azo Compounds. Cleavage Recombination Mechanism of Azosulfides, *The Journal of Physical Chemistry A*, 103 (1999) 5490-5500.
7. Zhao, R.; Akazome, M.; Matsumoto, S.; Ogura, K. Novel organic crystals with red–violet metallic luster: 1-aryl-2-(2-thienyl)-5-[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrrole derivatives bearing a heteroatom combined methyl substituent. *Tetrahedron* 2002, 58, 10225-10231.
8. El-Taher, S.; Metwaly, M. DFT and PCM-TD-DFT investigation of the electronic structures and spectra of 5-(3-phenyl-2-propenylidene)-2-thioxo-4-thiazolidinone derivatives. *Journal of Molecular Structure* 2017, 1134, 840-850.
9. Basheer, S.; Willis, A.; Sreekanth, A. Spectroscopic and TD-DFT studies on the dual mode fluorescent chemosensors based on pyrene thiosemicarbazones, and its application as molecular-scale logic devices. *Journal of Luminescence* 2017, 183, 266-280.
10. Barbatti, Mario; Ruckebauer, Matthias; Plasser, Felix; Pittner, Jiri; Granucci, Giovanni; Persico, Maurizio; Lischka, Hans (January 2014). "Newton-X: a

- surface-hopping program for nonadiabatic molecular dynamics". Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 4 (1): 26–33.
11. Crespo-Otero, Rachel; Barbatti, Mario (9 June 2012). "Spectrum simulation and decomposition with nuclear ensemble: formal derivation and application to benzene, furan and 2-phenylfuran". *Theoretical Chemistry Accounts*. **131** (6).
 12. Runge, E.; Gross, E. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Physical Review Letters* 1984, *52*, 997-1000.
 13. A. Szabo e N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. Dover, Mineola, (1996).
 14. Breneman, C. Wiberg, K. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of Computational Chemistry*, v. 11, n. 3, p. 361-373, 1990.
 15. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, 2013.
 16. Adamo, Carlo, and Vincenzo Barone. "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model." *The Journal of Chemical Physics* 110.13 (1999): 6158-170.
 17. Chai, Jeng-Da, and Martin Head-Gordon. "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10.44 (2008): 6615.

18. T. H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 1007-23.
19. Lin, Lili, Zhongjie Wang, Jianzhong Fan, and Chuankui Wang. "Theoretical insights on the electroluminescent mechanism of thermally activated delayed fluorescence emitters." *Organic Electronics.*, 41 (2017): 17-25.
20. Hasanein, A.; Elmarassi, Y.; Ramadan, A. TD-DFT study on some triphenylamine-based organic dyes as photosensitizers in DSSCs. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, v. 13, n. 08, p. 1450064, 2014.
21. Papajak, Ewa, Jingjing Zheng, Xuefei Xu, Hannah R. Leverentz, and Donald G. Truhlar. "Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions." *Journal of Chemical Theory and Computation* 7.10 (2011): 3027-034.
22. Tomasi, Jacopo, Benedetta Mennucci, and Roberto Cammi. "Quantum Mechanical Continuum Solvation Models." *Chemical Reviews* 105.8 (2005): 2999-3094.
23. Guido CA, Cortona P, Mennucci B, Adamo C. On the Metric of Charge Transfer Molecular Excitations: A Simple Chemical Descriptor. *J Chem Theory Comput.* 2013;9(7):3118-26.
24. Tian Lu, Multiwfn, <https://www.multiwfn.codeplex.com/>. Último acesso: 26/07/2017.
25. G. A. Andrienko, CHEMCRAFT, [http:// www.chemcraftprog.com](http://www.chemcraftprog.com). Último acesso: 26/07/2017.
26. GaussView, Version 5, Roy Dennington, Todd Keith and John Millam, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, 2009.
27. Barbatti M., <http://www.univie.ac.at/newtonx/>. Último acesso: 26/07/2017.

APÊNDICE A

Dados fotofísicos das moléculas a1-d e b1-e da espectroscopia de absorção UV-Vis, onde Conc. é a concentração (10⁻⁵M), ϵ é o coeficiente de extinção molar (x104 M⁻¹ • cm⁻¹), λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), f é a força do oscilador calculada, K_e^0 é a constante de velocidade radiativa calculada (108 s⁻¹), e t^0 é o tempo de vida radioativo (ns).

Compostos	Solvente	Conc.	ϵ	λ_{abs}	f	K_e^0	t^0
a1	Acetonitrila	2,6	0,23	305	0,03	0,31	32,4
	Diclorometano		0,25	305	0,03	0,36	27,6
a2	Acetonitrila	2,3	1,24	355	0,31	2,43	4,11
	Diclorometano		1,33	346	0,34	2,83	3,53
a3	Acetonitrila	2,0	1,54	269	0,38	5,24	1,91
	Diclorometano		1,81	268	0,52	7,31	1,37
a4	Acetonitrila	2,2	1,96	293	0,43	4,97	2,01
	Diclorometano		2,02	293	0,43	5,05	1,98
b1	Acetonitrila	1,2	2,67	506	0,52	2,03	4,92
	Diclorometano		2,73	506	0,51	2,01	4,98
b2	Acetonitrila	1,1	6,29	515	0,97	3,67	2,72
	Diclorometano		5,32	517	0,85	3,19	3,13
b3	Acetonitrila	1,2	3,04	546	0,49	1,66	6,03
	Diclorometano		2,24	549	0,37	1,23	8,14
b4	Acetonitrila	1,2	5,38	520	0,89	3,30	3,03
	Diclorometano		5,93	518	0,98	3,64	2,75
b5	Acetonitrila	1,2	2,81	527	0,50	1,79	5,59
	Diclorometano		2,93	526	0,52	1,88	5,33

As medidas do comprimento de absorção foram feitas usando o espectrômetro Shimadzu UV-2450.