

Ana Carolina L.C.Vicente (IC), Paulo F. B. Gonçalves (PQ)

Grupo de Química Teórica, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS.

## INTRODUÇÃO

Benzazóis são moléculas que podem apresentar transferência de prótons intramolecular no estado excitado (ESIPT), como mostrado na figura 1. Esses compostos tem atraído cada vez mais a atenção dos pesquisadores devido a sua grande aplicação em produtos tecnológicos como estabilização de polímeros frente a radiação ultravioleta (UV), produção de corantes para laser, produção de materiais para opto-eletrônica e aplicações diversas em química forense, como a detecção de impressões digitais<sup>1</sup>.

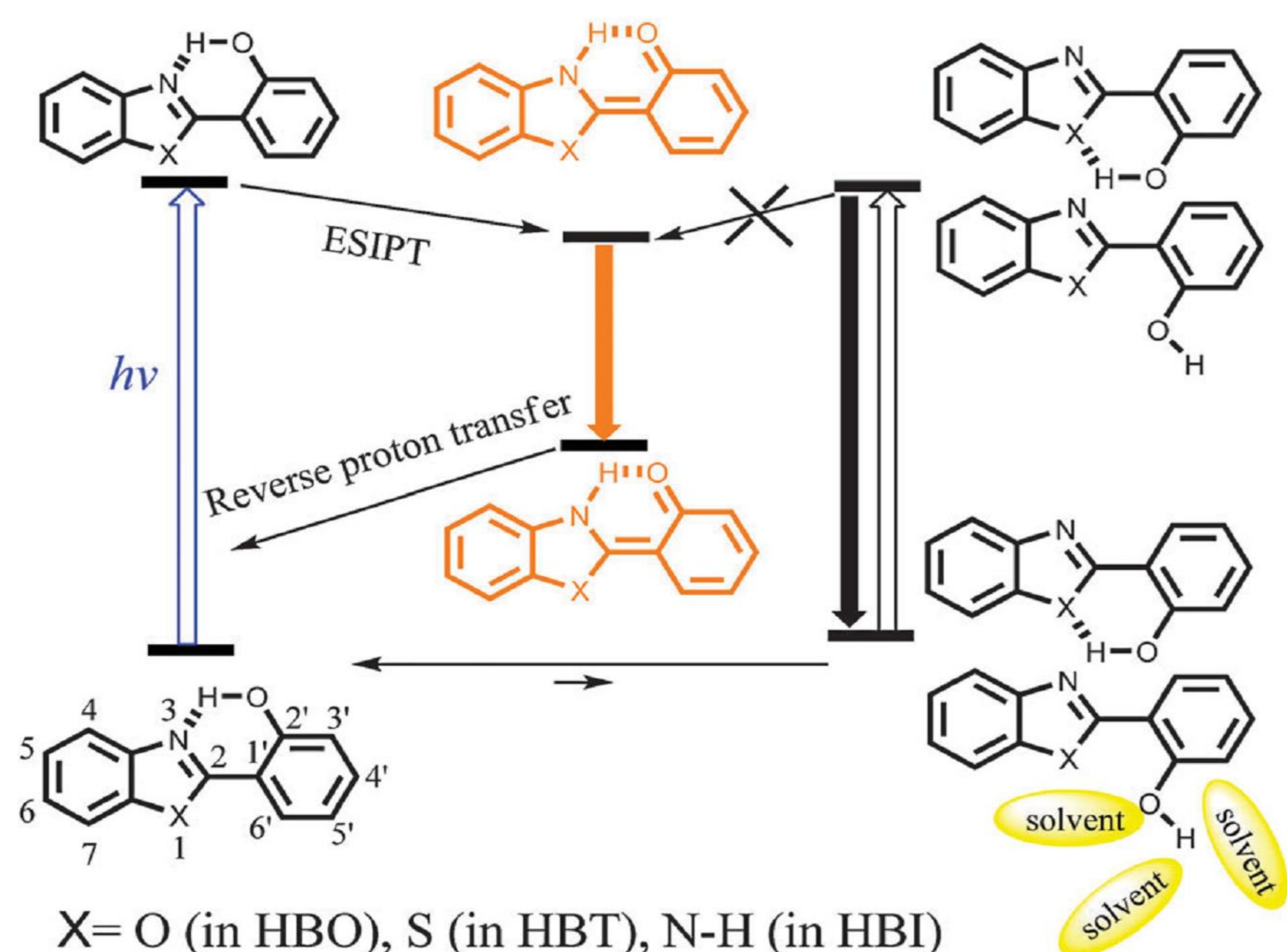


Figura 1: Mecanismo ESIPT para benzazóis e seus derivados.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência do efeito do solvente, do heteroátomo X no anel benzazol e da posição dos substituintes NH<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> no mecanismo ESIPT nos derivados de benzazóis apresentados na Figura 2, utilizando métodos de química quântica computacional.

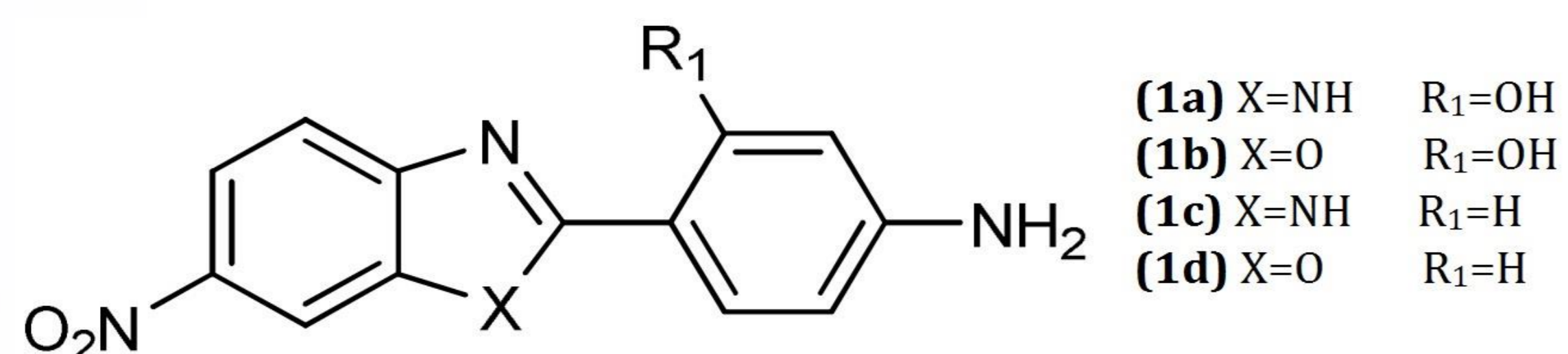


Figura 2: Derivados de benzazóis estudados.

## METODOLOGIA

- ❖ Otimizações geométricas e análises vibracionais nos estados S<sub>0</sub> e S<sub>1</sub>: CAM-B3LYP/cc-pVDZ e PBE1PBE/cc-pVDZ;
- ❖ Energia para as transições verticais e obtenção dos dados espectroscópicos: Time Dependent Density Function Theory (TD-DFT) : CAM-B3LYP/jun-cc-pVDZ e PBE1PBE/jun-cc-pVDZ.;
- ❖ Efeitos do solvente: PCM com os solventes 1,4-dioxano, diclorometano, etanol e acetonitrila.;
- ❖ Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos para as estruturas 1a e 1b utilizando os funcionais CAM-B3LYP e PBE1PBE são apresentados na Tabela 1. Devido às diferenças de energias entre as formas ceto e enol, no primeiro estado excitado, que favorecem a forma enol, o funcional CAM-B3LYP prevê o ESIPT apenas para a estrutura 1a, utilizando o solvente mais apolar, o 1,4-dioxano. Já quando o PBE1PBE é empregado, a estrutura 1a apresenta ESIPT com todos os solventes e a estrutura 1b apenas para o 1,4-dioxano.

Tabela 1: Resultados obtidos para as moléculas 1a e 1b para as formas ceto e enol.  $\Delta E$  é a diferença de energia (em eV) entre o primeiro estado excitado das formas ceto e enol.

1a	CAM-B3LYP						PBE1PBE					
	$\lambda_{ABS}$ enol	$\lambda_{em}$ enol	$\Delta\lambda_{ST}$	$\lambda_{em}$ ceto	$\Delta\lambda$ Stokes	$\Delta E$ (eV)	$\lambda_{ABS}$ enol	$\lambda_{em}$ enol	$\Delta\lambda$ Stokes	$\lambda_{em}$ ceto	$\Delta\lambda$ ST	$\Delta E$ (eV)
1,4-dioxano	341,6	390,6	49	430,3	89	0,06	403,9	465,4	62	678,3	274	-0,03
diclorometano	349,5	427,2	78	441	91	0,08	422,1	507,1	85	647	225	0,02
etanol	350,6	438,6	88	446,5	96	0,08	425,9	520,3	94	641,4	216	0,03
acetonitrila	350,7	440,7	90	447,6	97	0,08	426,4	522,8	96	640,6	214	0,03
1b	CAM-B3LYP						PBE1PBE					
1,4-dioxano	342,5	386,9	44	428,8	86	0,27	402,8	459,3	57	677,3	275	0,2
diclorometano	350	422	72	429,6	80	0,28	419,9	496	76	636	216	0,26
etanol	350,8	432,8	82	432,2	81	0,28	423,4	507,6	84	626,2	203	0,27
acetonitrila	350,9	434,9	84	432,8	82	0,28	423,9	509,8	86	624,7	201	0,27

Para estudar a influência da posição dos grupos funcionais NO<sub>2</sub> e NH<sub>2</sub> no mecanismo ESIPT, foram realizados cálculos DFT utilizando o funcional CAM-B3LYP. As estruturas estudadas são apresentadas na Figura 3. O efeito do solvente foi incluído utilizando o método PCM e o 1,4-dioxano. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

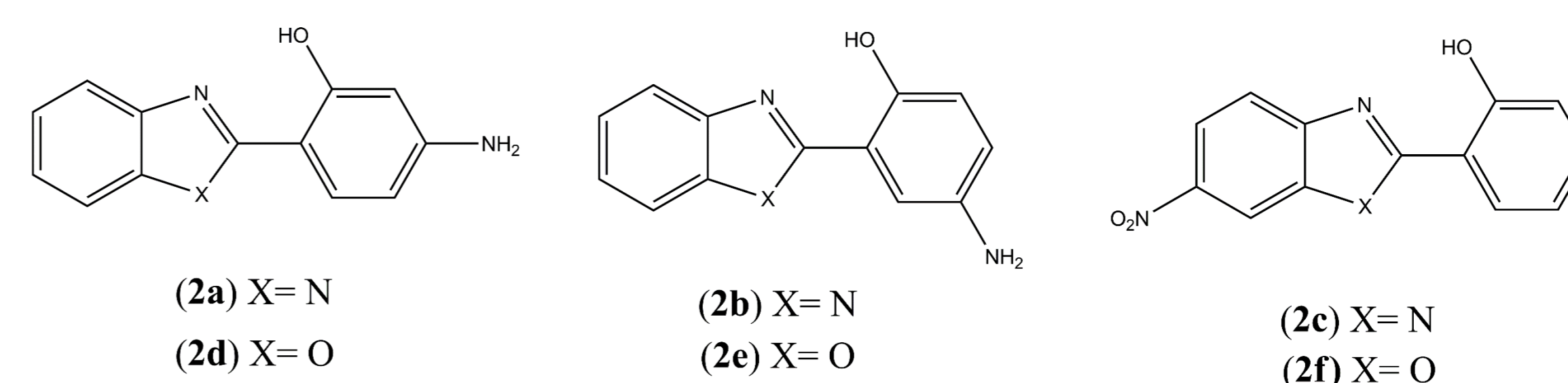


Figura 3: Estruturas com modificação na posição dos grupos substituintes.

Tabela 2: Resultados obtidos para as moléculas 2a e 2b da para as formas ceto e enol.  $\Delta E$  é a diferença de energia (em eV) entre o primeiro estado excitado das formas ceto e enol. O  $\lambda_{ABS}$  é da forma enol que é a forma mais estável no estado fundamental.

nahbn	CAM-B3LYP					
	$\lambda_{ABS}$	$\lambda_{em}$ enol	$\Delta\lambda_{ST}$	$\lambda_{em}$ ceto	$\Delta\lambda_{ST}$	$\Delta E$ (eV)
4NH <sub>2</sub>	302,68	345,54	42,86	391,01	88,33	-0,114
5NH <sub>2</sub>	334,43	408,84	74,41	496,77	162,34	-0,196
NO <sub>2</sub>	321,93	367,91	45,98	439,5	117,57	-0,157
nahbo	CAM-B3LYP					
4NH <sub>2</sub>	304,32	347,13	42,81	401,59	97,27	0,024
5NH <sub>2</sub>	341,93	416,95	75,02	515,82	173,89	-0,0011
NO <sub>2</sub>	320,49	365,99	45,5	445,41	124,92	-0,044

Quando o X é um nitrogênio e o grupo funcional NH<sub>2</sub> está ligado na posição 4' do fenila, a forma mais estável é a forma ceto, visto que a variação de energia foi negativa. O mesmo ocorre quando a substituição é feita na posição 5', resultando em uma diferença de energia que favorece ainda mais a forma ceto. Quando grupo NO<sub>2</sub> está ligado na posição 6 do anel benzazólico também há um favorecimento para o ESIPT. Já nos casos em que o X é o oxigênio, e o grupo funcional NH<sub>2</sub> está na posição 4' a forma mais estável no estado excitado é a enol. Porém, quando o NH<sub>2</sub> está ligado na posição 5' a forma ceto é a mais estável. O grupo NO<sub>2</sub> também favorece ao forma ceto quando o heteroátomo é o oxigênio. De maneira geral, quando o NH<sub>2</sub> está na posição 5', observa-se um aumento no  $\lambda_{abs}$  e no  $\lambda_{em}$  bem como um maior deslocamento de Stokes.

## CONCLUSÕES

É possível concluir que solventes mais polares dificultam a transferência protônica e que o único solvente, dos estudados, que possibilitaria o ESIPT no sistema estudado é o 1,4 dioxano. Em relação aos substituintes, observa-se que o grupo NH<sub>2</sub> nas posições 4 e 5 favorece mais o ESIPT nas moléculas com dois nitrogênios no heterociclo do que o grupo NO<sub>2</sub>. Nas moléculas com oxigênio no heterociclo todos os substituintes favorecem o ESIPT.

### Bibliografia:

[1]. Rodembush, F.; Leusin, F.; Campo, L.; Stefani, V.; *Journal of Luminescence* **2007**, 126, 728–734.