

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

**ESTUDO FOTOFÍSICO E FOTOQUÍMICO DE DERIVADOS DE  
AZIDAS E 1H-1,2,3-TRIAZÓIS POR MÉTODOS DE ESTRUTURA  
ELETRÔNICA**

Dissertação de Mestrado

EDUARDA SANGIOGO GIL

Porto Alegre, janeiro de 2019

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

EDUARDA SANGIOGO GIL

**ESTUDO FOTOFÍSICO E FOTOQUÍMICO DE DERIVADOS DE  
AZIDAS E 1H-1,2,3-TRIAZÓIS POR MÉTODOS DE ESTRUTURA  
ELETRÔNICA**

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

Prof. Dr. Paulo Fernando Bruno Gonçalves  
Orientador

Porto Alegre, janeiro de 2019

*“Triste época! É mais fácil desintegrar um átomo do que um preconceito.”*

Albert Einstein

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Paulo Gonçalves pela orientação no trabalho, pelos ensinamentos, confiança depositada e pela oportunidade que me proporcionou de trabalhar com química teórica.

Aos colegas e professores do grupo de química teórica pelas conversas e discussões que contribuíram de alguma forma para meu aprendizado e desenvolvimento deste projeto.

À minha família, em especial à minha mãe, minha irmã Gabriella e ao meu namorado Leonardo, pelo suporte emocional, financeiro e pelo incentivo de sempre buscar a evoluir.

Aos professores do programa de pós graduação em química, em especial ao coordenador Fabiano Rodembusch por exercer o cargo com muita competência.

Aos amigos e colegas da UFRGS, pelo companheirismo, sem vocês esta trajetória se tornaria mais difícil.

Aos amigos do rugby, pelos momentos de distração que foram essenciais para tornar essa trajetória mais leve.

À Alexandra Elbakyan, criadora do *site Sci-Hub*, pois sem o uso deste site o desenvolvimento desse trabalho seria mais difícil.

À fundação de fomento à pesquisa CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos .....	4
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i> .....	4
1.1.2. <i>Objetivos Específicos</i> .....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1. Processos Fotoquímicos e Fotofísicos: uma abordagem concisa .....	5
2.2. Propriedades Gerais e Fotólise do 1,2,3-Benzotriazol .....	13
2.3. Propriedades Gerais e Fotólise do 1H-1,2,3-Triazol.....	19
2.3.1. Azidas como Sondas Fluorescentes .....	22
2.4. Métodos Computacionais .....	25
2.4.1. <i>Métodos ab initio</i> .....	26
2.4.2. <i>O Método Interação de Configuração</i> .....	31
2.4.3. <i>O método SCF multiconfiguracional</i> .....	33
2.4.4. <i>O método CASSCF: Complete Active Space SCF</i> .....	35
2.4.5. <i>O método CASPT2: teoria de perturbação multiconfiguracional de segunda-ordem</i> .....	37
2.4.6. <i>Teoria do Funcional da Densidade</i> .....	40
2.4.7. <i>Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo</i> .....	42
3. METODOLOGIA .....	45
3.1. Procedimento utilizado na realização dos cálculos multiconfiguracionais.....	45
3.1.1. <i>1H-1,2,3-Benzotriazol</i> .....	46
3.1.2. <i>1H-1,2,3-Triazol</i> .....	48
3.1.3. <i>Azido Benzoxazola I</i> .....	49
3.1.4. <i>Azido Benzoxazola II</i> .....	51

3.2. Procedimento utilizado na realização dos cálculos TD-DFT das azidas I e II.....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
4.1. 1 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol.....	55
4.2. 1 <i>H</i> -1,2,3-Triazol.....	63
4.3. Azido benzoxazola I .....	70
4.3.1. <i>Análise TD-DFT</i> .....	70
4.3.2. <i>Análise Multiconfiguracional</i> .....	74
4.4. Azido benzoxazola II .....	79
4.4.1. <i>Análise TD-DFT</i> .....	79
4.4.2. <i>Análise Multiconfiguracional</i> .....	82
4.5. Visão geral da fotofísica e fotoquímica de 1 <i>H</i> -1,2,3-triazóis e azidas ....	85
5. CONCLUSÕES.....	86
6. PERSPECTIVAS .....	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	89
8. ANEXO A:.....	105
9. ANEXO B.....	106

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Moléculas estudadas nesse trabalho. ....	3
<b>Figura 2.</b> Diagrama representando o princípio de Franck-Condon e a regra de Kasha para os processos de absorção e emissão de fluorescência. ....	6
<b>Figura 3.</b> Diagrama de Jablonski simplificado que ilustra os processos fotofísicos que podem ocorrer em uma molécula orgânica e seus respectivos tempos de vida. ....	7
<b>Figura 4.</b> Curvas de energia potencial esquemáticas. (a) a absorção do fóton leva a apenas uma transição vibrônica; (b) a absorção de fótons leva a um nível vibracional do estado excitado com energia maior do que a energia de dissociação de ligação, resultando em clivagem de ligação; (c) a absorção de fótons leva a um estado dissociativo, o que resulta em clivagem de ligação. (d) a molécula é promovida para um estado estável seguido do cruzamento para um estado dissociativo que leva à clivagem por um processo chamado pré-dissociativo. ....	10
<b>Figura 5.</b> Exemplo de uma PES que é construída a partir de duas coordenadas específicas de uma molécula concomitantemente. ....	11
<b>Figura 6.</b> Superfície de energia potencial genérica que apresenta um ponto de intersecção cônica. ....	12
<b>Figura 7.</b> Sonda fluorescente para detecção de H <sub>2</sub> S baseada na redução do grupo azida à amina desenvolvida por Connor, <i>et al.</i> ....	23
<b>Figura 8.</b> Espaço ativo do 1 <i>H</i> -1,2,3-benzotriazol obtido com SA(4)-CASSCF(14,12) e função de base ANO-S-VZDP. ....	47
<b>Figura 9.</b> Espaço ativo do 1 <i>H</i> -1,2,3-triazol obtido com SA(5)-CASSCF(10,8) e função de base ANO-S-VZDP. ....	49
<b>Figura 10.</b> Espaço ativo da azido benzoxazola I obtido com SA(3)-CASSCF(12,12) e função de base ANO-S-VZDP. ....	50
<b>Figura 11.</b> Espaço ativo da azido benzoxazola I obtido com SA(3)-CASSCF(12,12) e função de base ANO-S-VZDP. ....	51
<b>Figura 12.</b> Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação N2-N1H iniciadas a partir do mínimo encontrado para o S <sub>1</sub> a partir de otimizações geométricas no nível SA4-CASSCF(14,12). ....	57

<b>Figura 13.</b> Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação N2-N1H iniciadas a partir do mínimo encontrado para o S <sub>1</sub> a partir de otimizações geométricas no nível SA4-CASSCF(14,12), com a energia corrigida com MS4-CASPT2. ....	58
<b>Figura 14.</b> Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação C1-N <sub>2</sub> iniciadas a partir do mínimo do S <sub>0</sub> em SA4-CASSCF com a energia corrigida com MS4-CASPT2. ....	60
<b>Figura 15.</b> Curva de energia potencial esquemática da fotodissociação do 1H-1,2,3-benzotriazol.....	61
<b>Figura 16.</b> Pontos críticos otimizados do 1H-1,2,3-benzotriazol calculados com otimização geométrica em SA4-CASSCF(14,12) e correção de energia com MS4-CASPT2(14,12). ....	62
<b>Figura 17.</b> Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação N2-N1H iniciadas a partir do mínimo do S <sub>1</sub> em SA5-CASSCF. ....	65
<b>Figura 18.</b> Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação N2-N1H iniciadas a partir do mínimo do S <sub>0</sub> em MS5-CASPT2, sendo que os demais pontos foram otimizados para o primeiro estado excitado. ....	65
<b>Figura 19.</b> Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação C1-N <sub>2</sub> iniciadas a partir do mínimo do S <sub>0</sub> em SA5-CASSCF.....	67
<b>Figura 20.</b> Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação C1-N <sub>2</sub> iniciadas a partir do mínimo do S <sub>0</sub> em MS5-CASPT2.....	67
<b>Figura 21.</b> Pontos críticos do 1H-1,2,3-triazol otimizados com MS5-CASPT2(10,8).....	68
<b>Figura 22.</b> Geometrias otimizadas com funcional CAM-B3LYP e função de base cc-pVDZ considerando o efeito do solvente diclorometano com PCM. ...	71
<b>Figura 23.</b> Orbitais NTO envolvidos na primeira transição da azida I calculados com TD-DFT (CAM-B3LYP / jun-cc-pVTZ) incluindo efeito do solvente com PCM para os solventes acetonitrila (CH <sub>3</sub> CN), diclorometano (DCM) e etanol (EtOH). ....	72
<b>Figura 24.</b> Integral de sobreposição entre C+ (azul) e C- (vermelho) calculados com o programa <i>Multiwfn</i> para a azido benzoxazola I em acetonitrila e etanol. ....	74
<b>Figura 25.</b> Visão geral qualitativa do mecanismo de desativação da azido benzoxazola I. ....	74

<b>Figura 26.</b> Pontos da azida I otimizados com SA7-CASSC /ANO-S-VDZP....	77
<b>Figura 27.</b> Geometria otimizada do a) estado fundamental ( $S_0$ ) e b) primeiro estado excitado ( $S_1$ ) da azido benzoxazola II calculada com CAM-B3LYP/cc-pVDZ. O efeito do solvente foi inserido com PCM e o solvente considerado foi acetonitrila.....	80
<b>Figura 28.</b> Orbitais NTO envolvidos na primeira transição da azido benzoxazola II calculados com TD-DFT (CAM-B3LYP / jun-cc-pVTZ) incluindo efeito solvente com PCM para os solventes acetonitrila ( $CH_3CN$ ), diclorometano (DCM) e etanol (EtOH).....	80
<b>Figura 29.</b> Geometria otimizada do a) estado fundamental ( $S_0$ ) e b) intersecção cônica (InCo) da azida II calculada com CASSCF/ANO-S-VDZP.....	82
<b>Figura 30.</b> Pontos da azida II otimizados com SA5-CASSCF(12,12)/ANO-S-VDZP.....	84

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Hidrólise do 1 <i>H</i> -1,2,3-benzotriazol. ....	13
<b>Esquema 2.</b> Tautômeros do benzotriazol. À esquerda o 1 <i>H</i> -1,2,3-benzotriazol e à direita o 2 <i>H</i> -1,2,3-benzotriazol. ....	13
<b>Esquema 3.</b> Primeira etapa do mecanismo de fotólise de 1 <i>H</i> -1,2,3-benzotriazol proposto por Shizuka, <i>et al.</i> .....	15
<b>Esquema 4.</b> Segunda etapa do mecanismo de fotólise de 1 <i>H</i> -1,2,3-benzotriazol proposto por Shizuka, <i>et al.</i> .....	15
<b>Esquema 5.</b> Produtos de fotólise do benzotriazol encontrados por Boyer e Selvarajan. Reação realizada à temperatura ambiente em metanol. ....	16
<b>Esquema 6.</b> Produtos de pirólise do benzotriazol encontrados por Wentrup. Reação realizada em fase gasosa. ....	16
<b>Esquema 7.</b> Mecanismo de fotólise do benzotriazol proposto por M. Kiszka, <i>et al.</i> .....	17
<b>Esquema 8.</b> Produtos de fotólise do benzotriazol encontrados por C. Weidauer, <i>et al.</i> .....	17
<b>Esquema 9.</b> Pirólise ou fotólise de 1,2,3-triazóis substituídos na posição 1....	20
<b>Esquema 10.</b> Reação de pirólise ou fotólise de 1 <i>H</i> -1,2,3-triazóis levando a formação de acetonitrila. ....	20
<b>Esquema 11.</b> Mecanismo de Retro-[3+2]-cicloadição para a decomposição térmica do 1 <i>H</i> -1,2,3- triazol proposto por Da Silva e Bozzelli. ....	21

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Energias de excitação vertical ( $\Delta E_{\text{vert}}$ ), força do oscilador ( $f_{\text{osc}}$ ) e a principal configuração dos três primeiros estados excitados tripletes e singletes do 1 <i>H</i> -1,2,3-benzotriazol. Esses resultados foram obtidos a partir da geometria otimizada do $S_0$ com nível SA4-CASSCF com a energia corrigida no nível MS4-CASPT2. ....	56
<b>Tabela 2.</b> Energias de excitação vertical ( $\Delta E_{\text{vert}}$ ), força do oscilador ( $f_{\text{osc}}$ ) e a principal configuração dos quatro primeiros estados excitados do 1 <i>H</i> -1,2,3-triazol. Os cálculos foram feitos com nível MS5-CASPT2. ....	64
<b>Tabela 3.</b> Dados fotofísicos calculados com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ para a azida I em acetonitrila (CH <sub>3</sub> CN), diclorometano (DCM) e etanol (EtOH). ....	73
<b>Tabela 4.</b> Energias de excitação vertical ( $\Delta E_{\text{vert}}$ ), força do oscilador ( $f_{\text{osc}}$ ) e a principal configuração dos três primeiros estados excitados tripletes e singletes da azida I. Esses resultados foram obtidos a partir da geometria otimizada do $S_0$ com nível SA3-CASSCF com a energia corrigida no nível MS7-CASPT2... ..	76
<b>Tabela 5.</b> Dados fotofísicos calculados com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ para a azida II em acetonitrila (CH <sub>3</sub> CN), diclorometano (DCM) e etanol (EtOH). ....	81
<b>Tabela 6.</b> Índice de $\Delta r$ (Å) para a azida II em acetonitrila, diclorometano e etanol. ....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANO	<i>Atomic Natural Orbital</i>
ANO-S-VDZP	<i>Small Atomic Natural Orbital-Valence Double zeta plus Polarization</i>
BO	<i>Born-Oppenheimer</i>
CAM-B3LYP	<i>B3LYP with Coulomb-Attenuating Method</i>
CASPT2	<i>Multi-configurational Second-order Perturbation Theory</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
CI	<i>Interação de Configuração (Configuration Interaction)</i>
IC	<i>Conversão Interna (Internal Conversion)</i>
ISC	<i>Cruzamento intersistema (Intersystem Crossing)</i>
DFT	<i>Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory)</i>
EA	<i>Espaço Ativo</i>
ESIPT	<i>Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (Excited State Intramolecular Proton Transfer)</i>
ESR	<i>Electron Spin Resonance</i>
F	<i>Fluorescência</i>
FC	<i>Franck-Condon</i>
FCI	<i>Full CI</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HOMO	<i>Orbital molecular ocupado de mais alta energia (Highest Occupied Molecular Orbital)</i>
InCo	<i>Intersecção Cônica</i>
IPEA	<i>Ionization Potential-Electron Affinity</i>
IV	<i>Infravermelho</i>
KS	<i>Kohn-Sham</i>
LCAO	<i>Combinação Linear de Orbitais Atômicos (Linear Combination of Atomic Orbitals)</i>
LUMO	<i>Orbital molecular desocupado de mais baixa energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)</i>
LV	<i>Level Shift</i>
MS	<i>Multi-State</i>
NTO	<i>Orbitais Naturais de Transição (Natural Transition Orbital)</i>
P	<i>Fosforescência (Phosphorescence)</i>
PBE1PBE	<i>Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof</i>
PCM	<i>Modelo de contínuo polarizável (Polarizable Continuum Model)</i>
PES	<i>Superfície de Potencial Eletrostática (Potential Electrostatic Surface)</i>

PET	Transferência de Elétrons Fotoinduzida ( <i>Photoinduced Electron Transfer</i> )
SA	Média de Estados ( <i>State Average</i> )
SA-CASSCF	<i>State-Average Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
TD-DFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo ( <i>Time Dependent Density Functional Theory</i> )
UV	Ultravioleta
VR	Relaxação vibracional ( <i>Vibrational Relaxation</i> )

## RESUMO

Azidas e 1*H*-1,2,3-triazóis são duas classes de moléculas caracterizadas por possuírem três átomos de nitrogênio adjacentes. Além dessa característica em comum, esse conjunto de moléculas é conhecido por ser sensível à exposição de luz, onde se conhece diversas reações fotoquímicas que ocorrem com essas moléculas. Entender os processos que ocorrem nesses compostos após a excitação é muito relevante, visto que essas moléculas estão presentes em muitas áreas tecnológicas importantes. Além disso, alguns 1*H*-1,2,3-triazóis, como por exemplo o 1*H*-1,2,3-benzotriazol e seus derivados são considerados poluentes emergentes, sendo sua reação de fotólise um importante objeto de estudo. Algumas sondas fluorescentes contendo o agrupamento azida têm sido desenvolvidas para a detecção de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). Essas sondas são baseadas na redução do grupo azida para amina com H<sub>2</sub>S, sendo que a molécula que contém o grupo azida possui baixa emissão de fluorescência e a que contém grupo amina possui alta emissão de fluorescência. No entanto, há dúvidas a respeito do porquê da baixa emissão de fluorescência das azidas, ou seja, ainda não se conhece por completo os meios de desativação dessa classe de moléculas. Com isso, o objetivo desse trabalho foi a aplicação de métodos de estrutura eletrônica (TD-DFT, CASSCF e CASPT2) no estudo fotoquímico e fotofísico de 1*H*-1,2,3-triazóis e azidas, a fim de elucidar por completo o mecanismo de fotólise dos 1*H*-1,2,3-triazóis e compreender os mecanismos de desativação das azidas com o intuito de entender o motivo da baixa emissão de fluorescência dessa classe de compostos. Observou-se que tanto as azidas quanto os 1*H*-1,2,3-triazóis apresentam um comportamento muito similar no estado excitado, em que essas duas classes de moléculas possuem uma intersecção cônica entre o estado fundamental e primeiro estado excitado (S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>). Essa intersecção cônica é crucial para (1) o entendimento do mecanismo de fotólise dos 1*H*-1,2,3-triazóis e (2) fundamental para explicar a baixa emissão de fluorescência das azidas e assim (3) entender por completo os meios de desativação dessas moléculas.

## ABSTRACT

Azides and 1*H*-1,2,3-triazoles are two classes of molecules characterized by having three adjacent nitrogen atoms. Furthermore, those molecules are known to be sensitive to light exposure, and several photochemical reactions that occur with these molecules are known. Understanding the processes that occur with these molecules after the molecular excitation is very relevant, since these compounds are applied in many technological areas. Moreover, some 1*H*-1,2,3-triazoles, such as the 1*H*-1,2,3-benzotriazole and its derivatives, are considered emerging pollutants, thus the photolysis reactions those molecules undergo constitute a very important matter. Fluorescent probes containing an azide group have been developed for H<sub>2</sub>S detection. These probes are based on the reduction of azide to amine with H<sub>2</sub>S, in which the molecule containing the azide group shows low fluorescence emission and the molecule containing the amine group presents high fluorescence emission. However, it is still unclear why the azides show low fluorescence emissions, that is, what the means of deactivation of the azides is. Therefore, this work aims to the application of electronic structure methods (TD-DFT, CASSCF and CASPT2) in the photochemical and photophysical study of 1*H*-1,2,3-triazoles and azides in order to elucidate completely the photolysis mechanism of the 1*H*-1,2,3-triazoles and understand the deactivation mechanisms of the azides, which causes these azides to have low fluorescence emission. It was observed that both azides and 1*H*-1,2,3-triazoles present a very similar behavior in the excited state, in which a conical intersection between the ground state and the first excited state (S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>) was observed for both azides and 1*H*-1,2,3-triazoles. That conical intersection is crucial to (1) understand the photolysis mechanism of 1*H*-1,2,3-triazoles and is fundamental to (2) explain the low fluorescence emission of azides, and thus (3) to fully understand the deactivation ways of these molecules.

# 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o estudo de reações fotoquímicas, isto é, reações que ocorrem com moléculas após a absorção de luz, têm atraído o interesse de muitos cientistas por suas múltiplas aplicações e por parte do seu importante papel nas diversas áreas da ciência, como: na química da atmosfera; em sistemas biológicos; processos-chave na síntese orgânica, entre outros.<sup>1-5</sup> Além disso, a compreensão das propriedades fotofísicas de moléculas é de extrema importância, visto que é essencial para se conseguir modelar uma molécula a fim de obter a propriedade fotofísica requerida para posterior aplicação desejada.<sup>6-8</sup> Desta forma, o estudo das reações químicas no estado excitado e das propriedades dos estados eletronicamente excitados é essencial para o entendimento e controle de processos que ocorrem devido à absorção de luz.

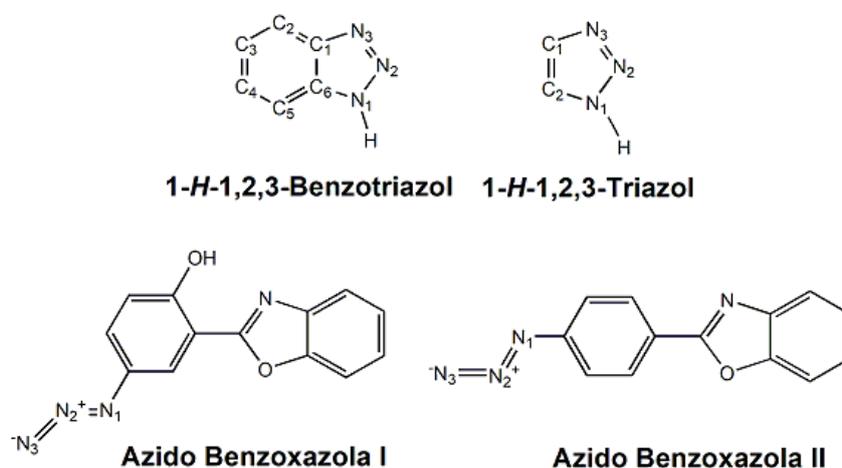
Azidas e 1*H*-1,2,3-triazóis são classes de moléculas que são conhecidas por serem muito sensíveis à exposição de luz, sendo que esses compostos podem ser interconvertidos em outras moléculas após absorver luz. O rearranjo de Curtius fotoinduzido, a reação de Harger e o rearranjo de Hetero-Wolff são algumas reações fotoquímicas conhecidas que essa classe de moléculas participa, além de uma série de outras reações radicalares.<sup>9-12</sup> Entender os processos que ocorrem nessas moléculas com a excitação é muito importante, visto que esses compostos são encontrados em muitas áreas tecnológicas, especialmente, na formulação de medicamentos.<sup>13-16</sup> Além disso, alguns 1*H*-1,2,3-triazóis, como por exemplo, o 1*H*-1,2,3-benzotriazol e seus derivados são considerados poluentes emergentes, ou seja, são encontrados na água em grande quantidade, geralmente negligenciados por programas de tratamento de esgoto, sendo que os seus efeitos no meio ambiente ainda não são totalmente compreendidos.<sup>17-23</sup> Sabe-se que o 1*H*-1,2,3-triazol e o 1*H*-1,2,3-benzotriazol sofrem fotólise direta absorvendo radiação eletromagnética na região ultravioleta, onde gás nitrogênio é liberado durante a reação de fotodegradação.<sup>24-27</sup> Embora os produtos de fotólise e intermediários formados sejam bastante conhecidos, os mecanismos das reações de decomposição ainda são objetos de pesquisa.<sup>25</sup>

Algumas azidas têm sido muito úteis no desenvolvimento de uma série de sondas fluorescentes para detecção de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), visto que o  $H_2S$  tem sido relatado no funcionamento de muitos processos fisiológicos, como na regulação de inflamações.<sup>28-32</sup> Essas sondas são baseadas na redução do grupo azida para o grupo amina, em que o  $H_2S$  atua como agente redutor, sendo que a molécula que contém o agrupamento azida não é fluorescente, no entanto, a molécula que contém o grupo amina fluoresce.<sup>33-37</sup> A maioria dos trabalhos presentes na literatura explicam que a falta de fluorescência nas azidas é devido ao nitrogênio  $\alpha$  rico em elétrons do grupo azida que tende à favorecer a transferência de elétrons no estado excitado, resultando na redução da fluorescência.<sup>38,39</sup> Porém, em um trabalho recente realizado por Silva, *et al.*, foram feitos cálculos de descritores de transferência de carga para algumas dessas e o resultado foi que essas moléculas não apresentam transferência de carga no estado excitado.<sup>40</sup> Por conta disso, ao contrário do que os trabalhos anteriores apresentam, essas azidas não desativam devido à transferência de elétrons no estado excitado. Sendo assim, há uma controvérsia na literatura a respeito dos meios de desativação dessas azidas, em que não foi ainda completamente compreendido como essas azidas desativam.

No entanto, os eventos que ocorrem após a excitação eletrônica molecular são muito rápidos, e por conta disso, entender o que está ocorrendo com uma molécula no estado excitado ainda é desafiador. Nos últimos anos, a química computacional tem sido uma alternativa muito eficiente para a investigação de aspectos fotofísicos e fotoquímicos de moléculas.<sup>41-43</sup> Atualmente, a química quântica computacional está bem consolidada graças ao a) crescimento concomitante do poder computacional b) desenvolvimentos teóricos no campo da química quântica e c) aprimoramento de algoritmos computacionais. Esses avanços permitem a compreensão além das interpretações tradicionais da fotoquímica focada em excitações verticais e na geometria de Franck-Condon (FC), onde estudos computacionais de processos fotoquímicos como fotoisomerização, transferência eletrônica fotoinduzida (PET), fotossensibilização e fotodissociação tornaram-se uma prática usual.<sup>44-46</sup>

Diante da complexidade dos mecanismos envolvidos em moléculas no estado excitado, necessita-se de uma metodologia computacional que descreva adequadamente as propriedades fotofísicas e fotoquímicas das azidas e 1H-1,2,3-triazóis. Entre os vários métodos reportados na literatura para o estudo fotofísico e fotoquímico de moléculas, os métodos multiconfiguracionais, CASSCF (do inglês, *Complete Active Space Self-Consistent Field*) e CASPT2 (do inglês, *Complete Active Space Second-order Perturbation Theory*), são considerados apropriados para descrever os fenômenos observados durante reações fotoquímicas, fotodegradações, estudo de desativação por cônica, entre outros fenômenos.<sup>47-49</sup> Os métodos multiconfiguracionais são essenciais para a descrição de regiões de degenerescência, como intersecção cônica (InCo), e em situações de rompimento de ligação, pois estas regiões não são descritas adequadamente por apenas uma configuração eletrônica, e sim por multiconfigurações (um exemplo de configuração eletrônica é considerar todos os orbitais ligantes duplamente ocupados e todos orbitais antiligantes vazios).<sup>48</sup>

Após a justificativa para a escolha da metodologia utilizada, é possível estudar a fotofísica e fotoquímica de 1H-1,2,3-triazóis e azidas tendo como base as moléculas apresentadas na Figura 1. Os 1H-1,2,3-triazóis e azidas estudados mostraram um comportamento muito similar no estado excitado. Desta forma, será apresentado um apanhado geral de como se comportam essas moléculas que apresentam três nitrogênios adjacentes no estado excitado.



**Figura 1.** Moléculas estudadas nesse trabalho.

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. *Objetivo Geral*

O presente trabalho tem por objetivo a aplicação de métodos de estrutura eletrônica (TD-DFT, CASSCF e CASPT2) no estudo fotoquímico e fotofísico de 1*H*-1,2,3-triazóis e azidas apresentadas na Figura 1. Pretende-se estudar os diferentes fenômenos que podem ocorrer induzidos pela absorção da luz e mapear superfícies de energia potencial no estado excitado.

### 1.1.2. *Objetivos Específicos*

- Mapear as superfícies de energia potencial dos estados excitados e fundamental das reações fotoativadas utilizando métodos multiconfiguracionais;
- Compreender os mecanismos das reações químicas que podem ocorrer no estado excitado, bem como a possibilidade de transições não-adiabáticas, como intersecções cônicas;
- Caracterizar os mecanismos de fotólise do 1*H*-1,2,3-benzotriazol e do 1*H*-1,2,3-triazol, identificando os mínimos e intermediários ao longo do caminho reacional;
- Compreender o mecanismo de desativação das azidas, bem como o porquê da baixa emissão de fluorescência das mesmas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Processos Fotoquímicos e Fotofísicos: uma abordagem concisa

Ao absorver radiação eletromagnética na região do ultravioleta, moléculas podem sofrer transições eletrônicas, ou seja, o quantum de energia ( $h\nu$ ) absorvido por esta, possui energia suficiente para promover elétrons de orbitais ocupados, de menor energia, para orbitais desocupados, de maior energia.<sup>50</sup> Essas novas espécies químicas formadas podem apresentar características químicas e físicas diferentes daquelas do estado fundamental e, portanto, passam por vários processos que não ocorreriam nesse estado.<sup>51-54</sup>

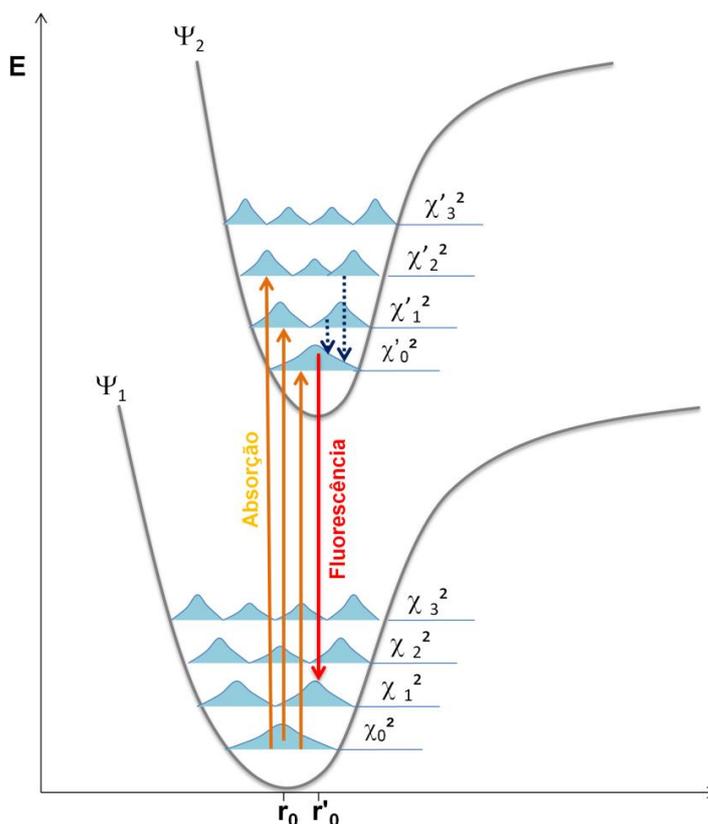
O processo de absorção é extremamente rápido, na ordem de  $10^{-15}$  a  $10^{-18}$  segundos e as transições eletrônicas são consideradas verticais. Essa consideração tem por base a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), que é a separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, pois os núcleos são muito mais massivos e, portanto, sua velocidade relativa é muito menor. Desta forma, que o processo de absorção é muito mais rápido que qualquer movimento nuclear, logo os núcleos não se movem neste curto intervalo de tempo, por este motivo, as transições eletrônicas são ditas verticais. No entanto, para a transição eletrônica ocorrer, dependerá do fator de Franck-Condon. Este fator é uma medida da sobreposição das funções de onda vibracionais dos estados final e inicial, matematicamente definida por  $\langle \chi_{inicial} | \chi_{final} \rangle^2$ , que indica a probabilidade da transição ocorrer entre dois estados vibracionais diferentes. O fator de FC governa as intensidades relativas das bandas vibracionais nos espectros de absorção e emissão. A Figura 2 representa um esquema ilustrativo para explicar o fator de FC. Esta Figura mostra dois estados eletrônicos diferentes ( $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ ) com suas funções de onda vibracionais ( $\chi$ ) ao quadrado<sup>a</sup>, onde percebe-se que há sobreposição da função de onda vibracional  $\chi_0$ , com as funções de onda  $\chi'_0$ ,  $\chi'_{11}$  e  $\chi'_2$  (estas são funções de onda do estado eletrônico excitado  $\Psi_2$ ), logo a transição

---

<sup>a</sup> O sinal (matemático) da  $\chi$  é arbitrário, sendo este não diretamente relatado em observações de laboratório, entretanto, o produto de duas funções de onda é relatado nas observações de laboratório, isto é, a integral de sobreposição vibracional é definida como a probabilidade da transição entre dois estados vibracionais diferentes.

eletrônica pode ocorrer para estes três estados vibracionais diferentes. Em outras palavras, o produto  $\langle \chi_0 | \chi'_0 \rangle$  (ou  $\langle \chi_0 | \chi'_1 \rangle$ , ou  $\langle \chi_0 | \chi'_2 \rangle$ ) pode ser interpretada como a probabilidade do estado  $\Psi_1$  de ter a mesma forma e momentum do estado  $\Psi_2$ .<sup>55</sup>

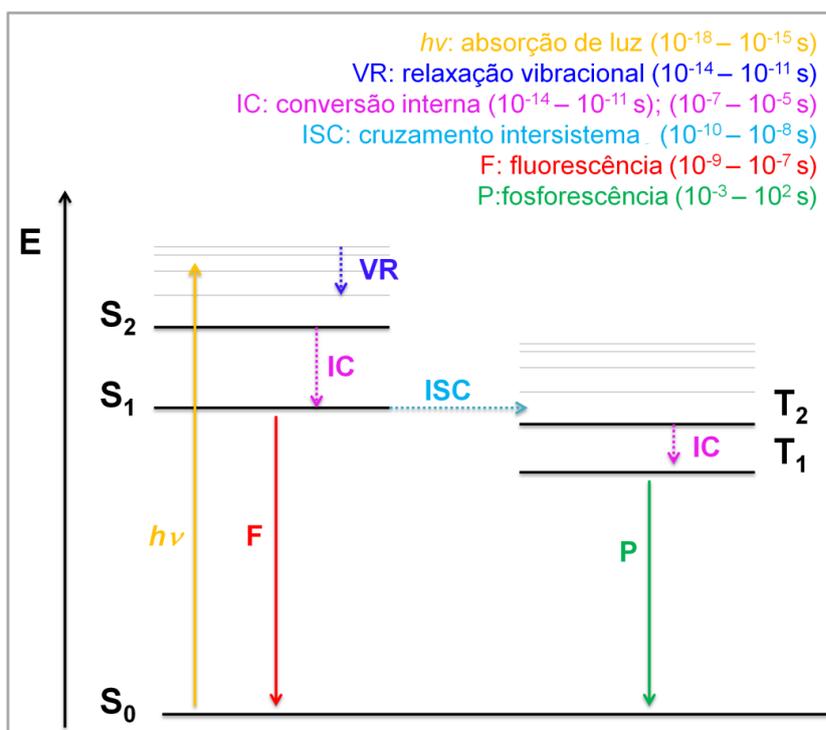
No exemplo da Figura 2, a transição eletrônica pode ocorrer para três estados vibracionais diferentes, entretanto, as que ocorrem para os níveis vibracionais excitados, ou seja,  $\chi'_1$  e  $\chi'_2$ , tendem a relaxar vibracionalmente para o nível vibracional fundamental ( $\chi'_0$ ) antes de retornarem para o estado eletrônico  $\Psi_1$ . Este fenômeno é conhecido como regra de Kasha. Uma consequência disso, é que o espectro de absorção molecular apresenta comprimento de onda menor (energia menor) do que o de emissão, sendo a diferença de energia entre as bandas de absorção e emissão observada no espectro eletrônico é conhecida por deslocamento de Stokes.<sup>50,55</sup>



**Figura 2.** Diagrama representando o princípio de Franck-Condon e a regra de Kasha para os processos de absorção e emissão de fluorescência.

Após a absorção do fóton, os estados eletrônicos excitados na região de FC possuem um curto tempo de vida e excesso de energia que precisa ser dissipado de alguma forma. Se ao dissipar a energia, a molécula retorna para o estado fundamental original, o processo é chamado de fotofísico, mas se novas espécies são formadas, ou seja, se mudanças químicas são observadas, o processo é chamado fotoquímico.<sup>50</sup>

Os processos de desativação fotofísica podem ser intra ou intermoleculares. Os intramoleculares podem ser divididos em radiativos e não-radiativos e são convenientemente representados de maneira simplificada e ilustrativa pelo diagrama de Jablonski.<sup>50</sup> Um exemplo de um diagrama de Jablonski simplificado é mostrado na Figura 3.



**Figura 3.** Diagrama de Jablonski simplificado que ilustra os processos fotofísicos que podem ocorrer em uma molécula orgânica e seus respectivos tempos de vida.

Os processos radiativos envolvem a emissão de radiação eletromagnética quando a molécula relaxa para o estado fundamental ( $S_0$ ), enquanto nos processos não-radiativos não há emissão de radiação acompanhando a desativação molecular. Entre os processos radiativos ilustrados no Diagrama de Jablonski estão a fluorescência e a fosforescência. Os processos não-

radiativos apresentados nesse diagrama são a relaxação vibracional (VR, do inglês *Vibrational Relaxation*), o cruzamento entre sistemas, (ISC, do inglês *Intersystem Crossing*) e a conversão interna (IC, do inglês *Internal Conversion*). Já nos processos intermoleculares, o excesso de energia é transferido para outra molécula através de relaxação vibracional, transferência de energia ou transferência de elétrons.<sup>50,55</sup>

Os processos fotofísicos que ocorrem após absorção eletrônica podem ser permitidos ou proibidos por spin. Os proibidos são os que apresentam mudança de spin e os permitidos os que apresentam a mesma multiplicidade. A fluorescência é a desativação radiativa entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade (transição vertical permitida por spin), enquanto a fosforescência é a emissão de um fóton a partir de um estado triplete (proibida por spin), ou seja, ocorre após o ISC, processo que também é proibido por spin.<sup>55</sup>

Para ocorrer ISC, a molécula deve apresentar sobreposição entre os níveis vibracionais dos dois estados e um acoplamento spin-órbita apreciável. O momento angular de spin do elétron pode interagir com seu momento angular orbital, o que leva à divisão de diferentes níveis de energia, o que pode levar a diferentes energias de transição. Este efeito é conhecido como acoplamento spin-órbita. Se essa interação (acoplamento) for apreciável, o momento angular de spin deve mudar para haver conservação de momentum, isto é, deve haver inversão de spin e por consequência o estado eletrônico muda de multiplicidade.<sup>55</sup>

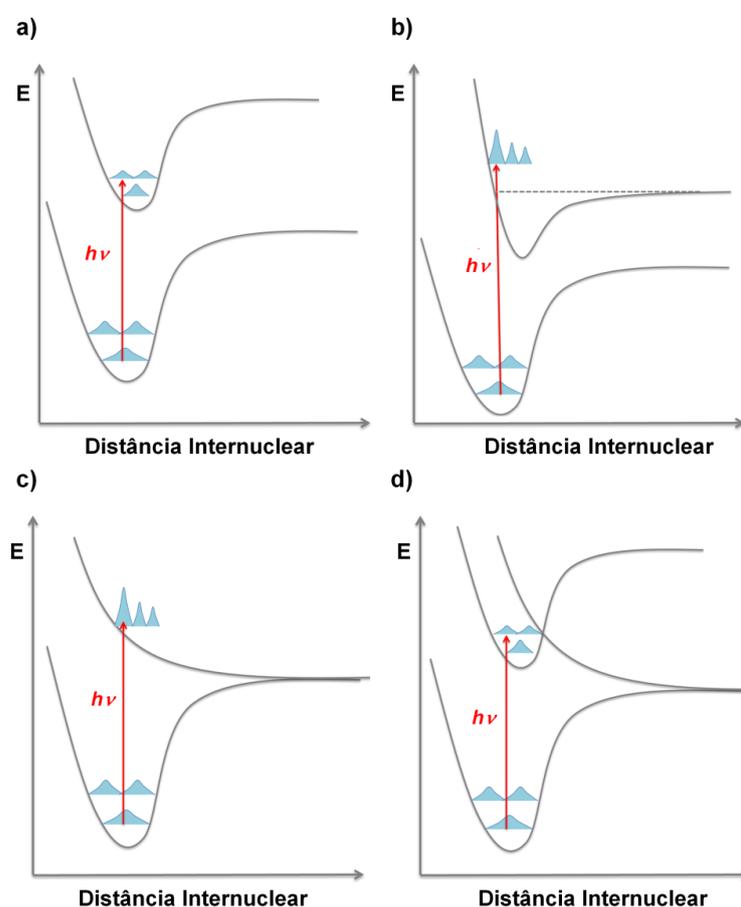
O estado triplete ( $T_1$ ) geralmente possui energia inferior ao primeiro estado excitado singlete ( $S_1$ ), o que acarreta que o espectro de fosforescência é deslocado para comprimentos de ondas maiores que o espectro de fluorescência.<sup>56,57</sup> Isso ocorre devido à interação de troca, que é estabilizante, e é maior nos estados tripletes (visto que essa interação só ocorre com elétrons de mesmo spin). A interação de troca não possui uma analogia clássica para explicar sua natureza, no entanto, ela surge devido a antissimetria da função de onda eletrônica.<sup>55</sup>

Muitas vezes, processos como ISC e fluorescência competem, o que acarreta na mudança das constantes cinéticas que descrevem os tempos de

decaimento e nos respectivos rendimentos quânticos de fluorescência e fosforescência. Processos fotoquímicos também podem competir com os fotofísicos. Reações fotoquímicas iniciam em um estado eletrônico excitado, mas terminam em diferentes espécies no estado fundamental, em outras palavras, o reagente fotoexcitado e o produto formado após a desativação não são os mesmos. Por exemplo, uma molécula ao transferir um elétron de um orbital ligante para um orbital antiligante, enfraquece a ligação química que esse orbital envolve, devido a isso, ligações químicas que não romperiam no estado fundamental podem ser rompidas no estado excitado. Se uma ligação é rompida no estado excitado provavelmente irá formar outras espécies. Quando isso ocorre, dizemos que ocorreu uma reação fotoquímica, ou seja, uma reação induzida por fótons. Como a molécula reagente é promovida para um estado eletrônico mais energético, o resultado da reação fotoquímica depende dos estados fundamental e excitado.<sup>50,55</sup> Entre alguns exemplos de reações fotoquímicas estão as reações de fotociclizações e as reações de fotodissociação.<sup>9,58-61</sup>

A abordagem mais usual para compreender reações fotoquímicas é através das superfícies de energia potencial (PES, do inglês *Potential Energy Surface*). Uma PES descreve a energia do sistema em relação à posição dos núcleos, onde cada ponto da PES representa uma geometria molecular específica e uma energia própria.<sup>55,62-64</sup> Como a maioria das moléculas poliatômicas possuem vários graus de liberdade, teríamos uma PES multidimensional, no entanto, esta superfície pode ser definida em função de coordenadas específicas, como por exemplo uma distância de ligação de dois átomos de uma molécula cuja a ligação é rompida, ou um ângulo diedro. Essas são chamadas de curvas de energia potencial.<sup>65,66</sup> Quatro exemplos de curvas de energia potencial são mostradas na Figura 4. Na Figura 4 (a), o estado excitado o qual a molécula é promovida, apresenta um mínimo próximo da região de FC. Nesse caso, a molécula não dissocia, ela deve retornar para o estado fundamental emitindo fóton (processo de fluorescência), logo não acontece reação fotoquímica, sendo apenas um processo fotofísico. Na Figura 4 (b), a molécula é promovida para um nível vibracional bem alto do estado eletrônico a qual foi excitada, sendo esse nível vibracional mais energético que

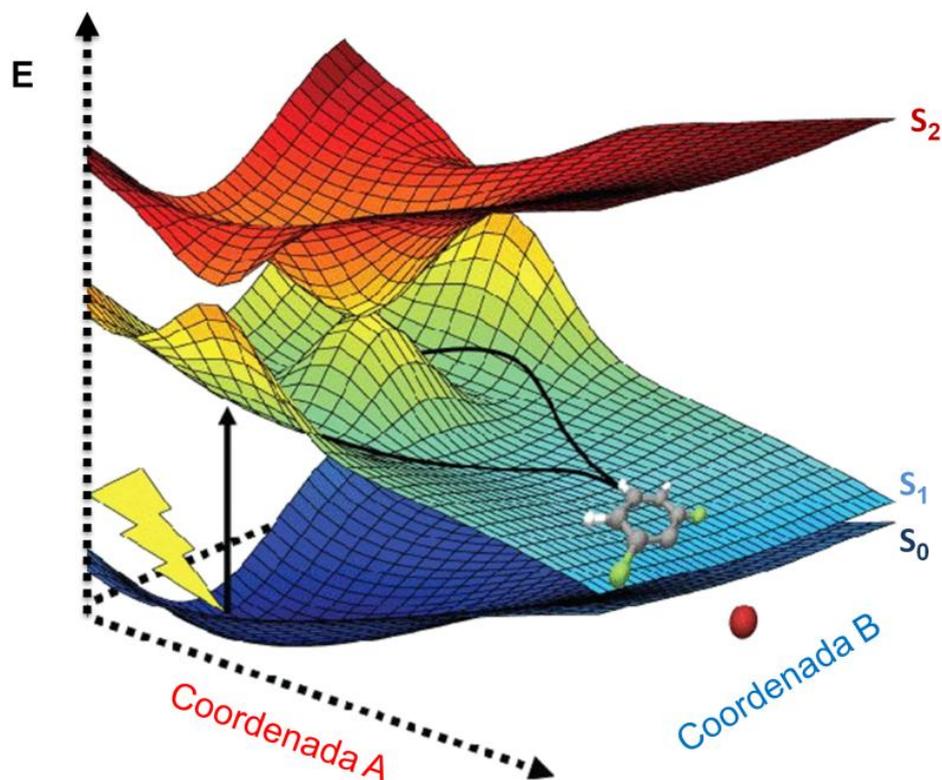
a barreira de dissociação (mostrada pela linha tracejada). Isso significa que após a absorção, a molécula irá dissociar-se na sua primeira vibração. Na Figura 4 (c), a molécula depois de ser excitada, não apresenta um mínimo próximo a região de FC, ou seja, é um estado instável, neste caso, a absorção de um fóton leva diretamente a um estado dissociativo. Deste modo, a transição eletrônica irá levar à clivagem da ligação. Na Figura 4 (d), a molécula apresenta um mínimo próximo a região de FC, ou seja, a excitação origina um estado eletrônico estável, mas o cruzamento com uma curva dissociativa, correspondente a um estado eletrônico de energia próxima, permite que a ligação seja rompida. Nesse caso, diz-se que a molécula passa por um estado pré-dissociativo.<sup>50</sup>



**Figura 4.** Curvas de energia potencial esquemáticas. (a) a absorção do fóton leva a apenas uma transição vibrônica; (b) a absorção de fótons leva a um nível vibracional do estado excitado com energia maior do que a energia de dissociação de ligação, resultando em clivagem de ligação; (c) a absorção de fótons leva a um estado dissociativo, o que resulta em clivagem de ligação. (d) a molécula é promovida para um estado estável seguido do

cruzamento para um estado dissociativo que leva à clivagem por um processo chamado pré-dissociativo.

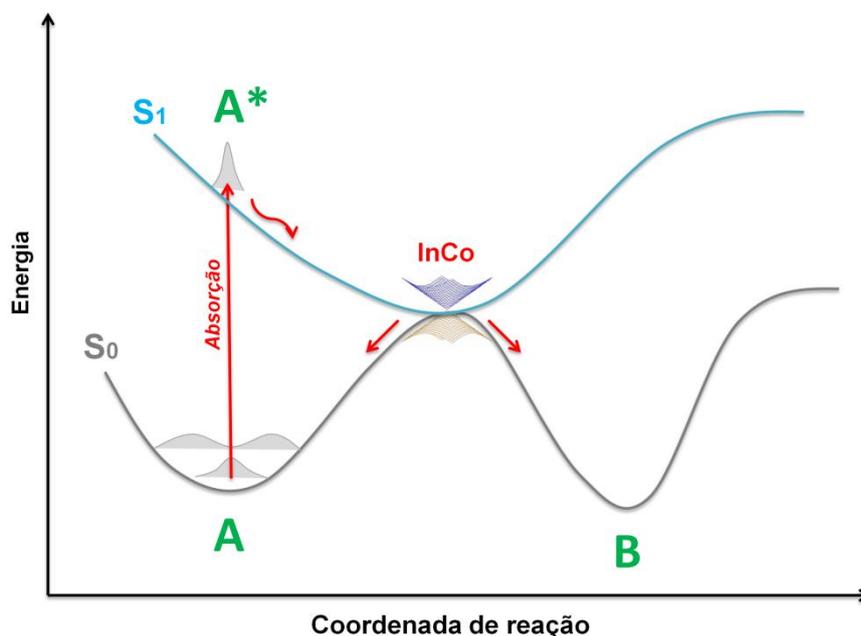
Também, pode-se estudar duas coordenadas específicas de uma molécula concomitantemente, e assim construir uma curva de energia potencial como mostrado na Figura 5.



**Figura 5.** Exemplo de uma PES que é construída a partir de duas coordenadas específicas de uma molécula concomitantemente.

Muitas vezes, as reações fotoquímicas passam por processos não-adiabáticos. Estes últimos ocorrem quando duas ou mais superfícies de energia potencial adiabáticas possuem energias muito próximas e a intersecção de uma superfície para outra não envolve perda de energia. Nesse caso, não se pode utilizar a aproximação adiabática (aproximação de BO), pois quando duas superfícies estão muito próximas em energia, não é possível separar os movimentos nucleares do movimento dos elétrons. Desta forma, não se pode mais atribuir o movimento dos núcleos a um único estado eletrônico e é necessário considerar o acoplamento entre essas superfícies, denominado acoplamento não-adiabático.<sup>55,67,68</sup> O ponto de intersecção envolvendo superfícies de energia potencial de mesma multiplicidade é

chamado de Intersecção Cônica(InCo).<sup>55</sup> Um exemplo de curva de energia potencial que apresenta InCo é mostrado na Figura 6.



**Figura 6.** Superfície de energia potencial genérica que apresenta um ponto de intersecção cônica.<sup>b</sup>

Processos fotoquímicos são de mais difícil compreensão do que processos termoquímicos, sendo também mais difíceis de estudar computacionalmente. Entretanto, a construção de curvas de energia potencial ajuda no entendimento e no estudo desses processos. Para moléculas de tamanho pequeno a médio (número de átomos  $\leq 20$ ) consegue-se construir curvas e/ou superfícies de energia potencial, pois a descrição dos pontos de mínimo (vales), barreiras energéticas, pontos de InCo, cruzamentos evitados, entre outros processos são possíveis de descrever para moléculas não muito grandes. Desta forma, as PES podem ser calculadas utilizando métodos de estrutura eletrônica, como métodos multiconfiguracionais e simulações de dinâmica quântica.<sup>6,69,70</sup>

<sup>b</sup> Após atingir o InCo, a molécula pode relaxar para o estado fundamental de duas maneiras: a primeira é regenerando o reagente inicial (molécula A), se isso ocorre o processo é puramente fotofísico; a segunda maneira é formando um novo produto (molécula B), esse processo é fotoquímico, pois uma espécie química diferente da inicial é formada.

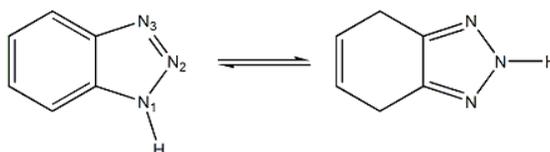
## 2.2. Propriedades Gerais e Fotólise do 1,2,3-Benzotriazol

O benzotriazol é uma base extremamente fraca, com  $pK_a = 8,2$ , além de também ser um ácido fraco, porém é um ácido mais forte frente ao imidazol, benzimidazol e 1,2,3-triazol. O anel de benzeno fundido gera uma estabilização adicional na base conjugada (Esquema 1), devido à boa distribuição de carga entre os átomos, o que é relacionado com esse aumento da acidez frente aos compostos semelhantes citados anteriormente. Benzotriazóis também formam complexos com inúmeros metais, agindo frequentemente como ligante ponte.<sup>71</sup>



Esquema 1. Hidrólise do 1H-1,2,3-benzotriazol.

Esse composto possui 2 tautômeros (Esquema 2), sendo um deles quando o hidrogênio ligado ao nitrogênio está na posição “1 ou 3” (1H-1,2,3-benzotriazol) e a outra forma quando esse mesmo hidrogênio está na posição “2” (2H-1,2,3-benzotriazol). No equilíbrio, este composto se apresenta quase todo deslocado para o tautômero com o hidrogênio na posição “1 ou 3”.



Esquema 2. Tautômeros do benzotriazol. À esquerda o 1H-1,2,3-benzotriazol e à direita o 2H-1,2,3-benzotriazol.

O tautômero 2H-1,2,3-benzotriazol é considerado estável fotoquimicamente, por outro lado o 1H-1,2,3-benzotriazol, que é o tautômero majoritário, sofre fotólise,<sup>c</sup> que por sua vez possui tempo de meia vida de 23,8 horas.<sup>25</sup> A espectroscopia de absorção ultravioleta (UV) desse composto apresenta duas bandas: uma em 259 nm e outra em 278 nm.<sup>72</sup>

<sup>c</sup> Fotólise é o processo de degradação de moléculas orgânicas por meio da radiação luminosa. Esse processo abrange normalmente os radicais livres, que dão início ao rompimento das ligações químicas de uma molécula, com a formação de íons.

Devido as diferentes propriedades desse composto, ele possui versáteis aplicações, sendo a principal como inibidor de corrosão de metais, em especial o cobre, visto que uma das propriedades desse composto é formar complexo com inúmeros metais, agindo frequentemente como um ligante ponte.<sup>73,74</sup> Este composto também é utilizado no revestimentos de tintas e plásticos, visando proteger estes contra os danos da radiação UV.<sup>75,76</sup> Além disso, a utilização do benzotriazol e seus derivados como precursores de drogas têm atraído a atenção, onde os derivados do benzotriazol atuam como agonistas para muitas proteínas. Por exemplo, o vorozol e a alizaprida têm propriedades inibitórias úteis contra diferentes proteínas e é relatado que os ésteres de benzotriazol funcionam como inativadores baseados em mecanismos para a síndrome respiratória aguda grave (SARS) 3CL protease.<sup>77</sup> Além de todas as aplicações mencionadas acima, o benzotriazol faz parte da composição de anticongelantes, sistemas de aquecimento e resfriamento, fluidos hidráulicos, detergentes entre outros.<sup>17,22</sup>

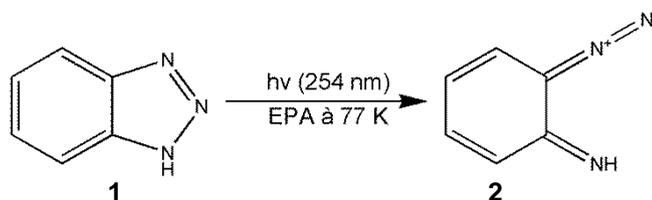
Devido as inúmeras aplicações do benzotriazol, esses compostos têm produção e uso comercial desde o final dos anos 50, com muitos compostos (benzotriazol e seus derivados) sendo produzidos em volumes superiores a meio milhão de quilos por ano.<sup>78</sup>

Esse composto e seus derivados são altamente resistentes à degradação, possuem solubilidade alta em água e tóxicos para organismos aquáticos. Um número significativo de benzotriazóis foi descoberto em diferentes compartimentos ambientais em níveis que justificam estudos adicionais sobre destino, transporte, persistência ambiental e potenciais efeitos adversos. Consequentemente, os benzotriazóis devem ser considerados contaminantes emergentes.<sup>78</sup>

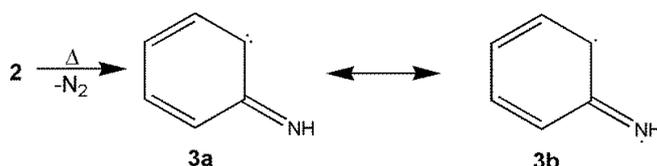
Sabe-se que o 1*H*-1,2,3-benzotriazol sofrem fotólise direta absorvendo na região ultravioleta, onde gás nitrogênio é liberado durante a reação de fotodegradação. Sendo assim, muitas vezes o que é encontrado no meio ambiente não é este composto, e sim seus produtos de fotólise. Por conta disso, nos últimos anos foram feitos vários estudos sobre a fotólise do benzotriazol.<sup>17,19,25,79</sup>

Shizuka, *et al.* estudaram a fotólise do benzotriazol em meio alcoólico (misturas éter dietílico: isopentano: etanol = 5: 5: 2 em volume e metanol: etanol = 10:1 em volume foram utilizadas como solventes para espectrofotometria e experiências fotoquímicas a 77 K, respectivamente) a 254 nm. Onde foram feitos experimentos de espectroscopia de absorção e emissão de UV, infravermelho (IV) e espectrometria de massas.<sup>79</sup>

Estes pesquisadores observaram que a cisão da ligação N-NH do benzotriazol (1) é originária do estado  $S_1$  ( $^1\pi\pi^*$ ) gerando o azo composto 2 (Esquema 3) que foi isolado. Este último possui coloração amarelada, com uma banda de absorção a 423 nm e uma banda de absorção de IV a  $2070\text{ cm}^{-1}$ . Essa observação indica que a liberação do nitrogênio não é direta, é gradual. Os autores inferem que este intermediário azo amarelo é decomposto termicamente ou fotoquimicamente formando o Iminociclohexadienilideno (3), que possui estruturas de ressonância de um carbeno (3a) e um birradical (3b) (Esquema 4) que pode ser produzido como um segundo intermediário incolor. O intermediário 2 mostrou-se instável a temperaturas superiores a 110 K. O intermediário 3 foi detectado por espectroscopia de ESP a 77K, onde possui estrutura de um birradical tripleto.

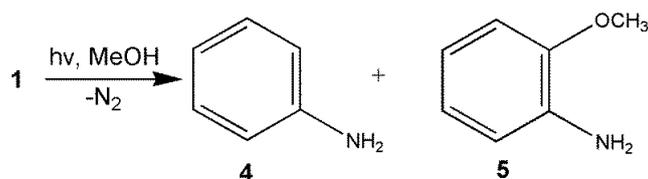


**Esquema 3.** Primeira etapa do mecanismo de fotólise de 1H-1,2,3-benzotriazol proposto por Shizuka, *et al.*



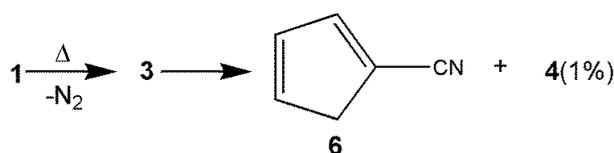
**Esquema 4.** Segunda etapa do mecanismo de fotólise de 1H-1,2,3-benzotriazol proposto por Shizuka, *et al.*

Boyer e Selvarajan reportaram que a fotólise do benzotriazol à temperatura ambiente em metanol forma anilina (4) e *o*-anisidina (5) (Esquema 5).<sup>80</sup>



**Esquema 5.** Produtos de fotólise do benzotriazol encontrados por Boyer e Selvarajan. Reação realizada à temperatura ambiente em metanol.

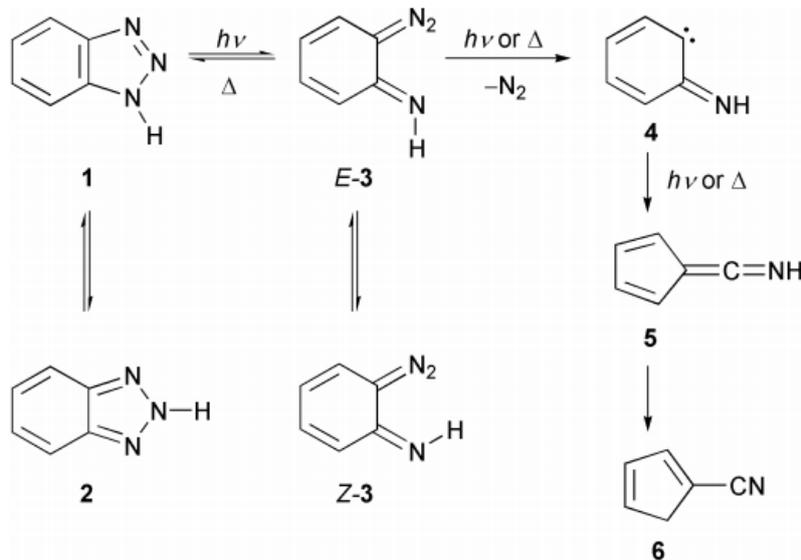
Crow e Wentrup estudaram a pirólise do benzotriazol em fase gasosa, onde reportou que a principal reação é o rearranjo de Wolff para produzir 6 (Esquema 6).<sup>81</sup>



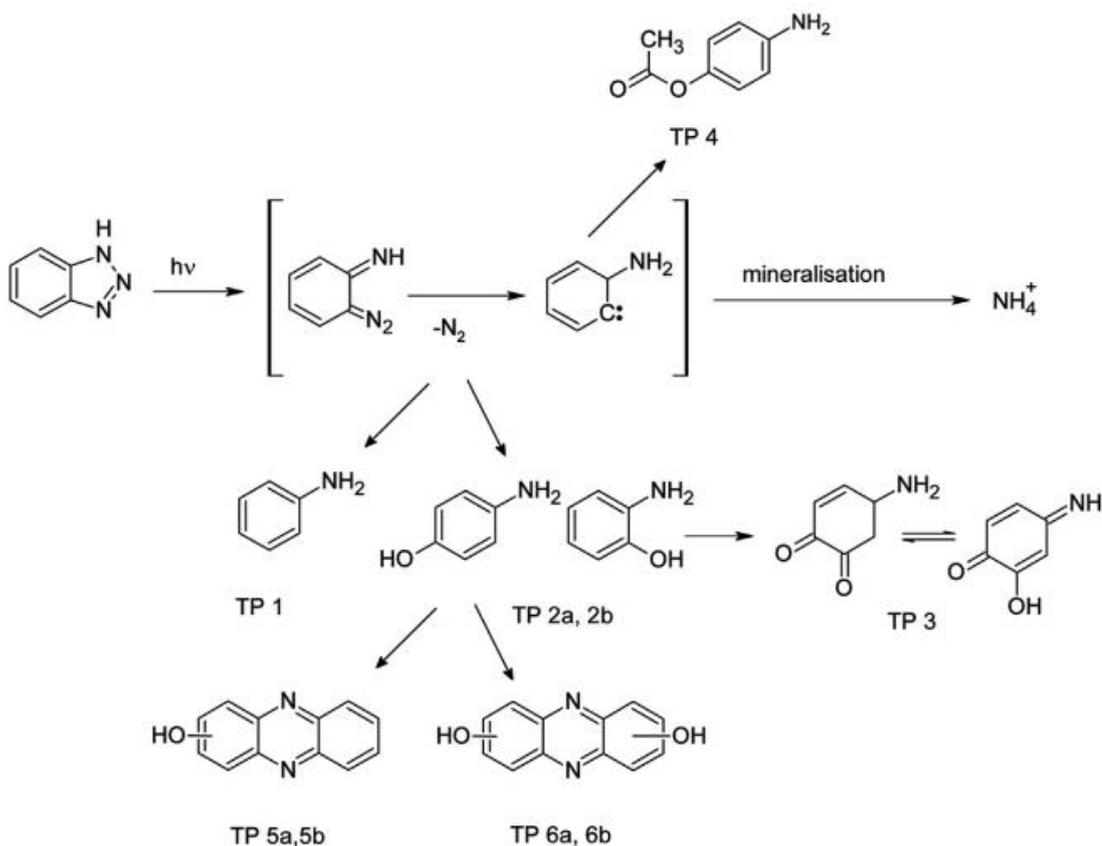
**Esquema 6.** Produtos de pirólise do benzotriazol encontrados por Crow e Wentrup. Reação realizada em fase gasosa.

Kiszka, *et al.* estudaram a fotólise do benzotriazol isolado em matrizes de argônio e nitrogênio a 12–14 K por meio da espectroscopia de absorção UV-visível e IV. O Esquema 7 exemplifica a reação de fotólise proposta por estes pesquisadores. Eles observaram que a irradiação de comprimento de onda curto resultou na cisão da ligação N-NH formando diazoimina 3 e produtos em menor quantidade: cianociclopentadieno 6 e cetenimina 5. O composto 3 foi facilmente decomposto. Em 420 nm, o caminho reacional principal foi ciclorreversão ao benzotriazol, mas em comprimentos de onda mais curtos a fotólise de 3 conduziu primeiro ao produto cetenimina e finalmente ao cianociclopentadieno. Os fotoprodutos foram identificados por meio de suas absorções características de IV.<sup>82</sup>

Weidauer, *et al.*, investigaram a fotólise do benzotriazol sob luz solar simulada (290-800 nm) em solução aquosa com matéria orgânica dissolvida com pH neutro por 24 h. O grupo identificou 36 produtos de fotólise por espectrometria de massa com cromatografia líquida de alta resolução. O Esquema 8 mostra a proposta de mecanismo de fotólise do benzotriazol proposta pelos pesquisadores, além dos principais produtos de fotólise encontrados pelo grupo.<sup>25</sup>



**Esquema 7.** Mecanismo de fotólise do benzotriazol proposto por M. Kiszka, *et al.*



**Esquema 8.** Produtos de fotólise do benzotriazol encontrados por C. Weidauer, *et al.*

Alguns outros estudos experimentais foram realizados sobre a fotólise do benzotriazol. Sendo que os apresentados acima, já conseguem mostrar praticamente tudo o que já foi descoberto sobre a fotólise dessa

molécula.<sup>17,23,24</sup> Entretanto, nenhum estudo teórico em nível multiconfiguracional sobre a fotólise do benzotriazol foi encontrado na literatura.

Embora, os produtos de fotólise e intermediários formados sejam bem conhecidos, os mecanismos das reações de decomposição ainda são objeto de pesquisa. Assim, o estudo teórico dessa reação em nível multiconfiguracional pode responder algumas questões que ainda estão em aberto sobre o mecanismo de fotólise desse composto. Por exemplo, não sabe-se as certo os possíveis caminhos químicos de desativação; quais ligações são rompidas e formadas; se a dissociação é governada por mais de um estado eletrônico; quais são os estados eletrônicos envolvidos e suas multiplicidades; qual é o estado inicialmente populado e qual é o estado que dá origem à dissociação; como a energia é transferida da região de Franck-Condon para o caminho dissociativo ou se existe algum cruzamento de superfícies de potencial originando uma intersecção cônica relevante para o processo.

### 2.3. Propriedades Gerais e Fotólise do 1*H*-1,2,3-Triazol

O 1,2,3-triazol é um heterociclo de cinco membros que contém três átomos de nitrogênio adjacentes, ou seja, nas posições 1,2,3. Por conta disso, também é conhecido como *v*-triazol (*v*=vicinal). Como todos os átomos do anel são de hibridização  $sp^2$ , seus seis elétrons disponíveis são deslocalizados em orbitais moleculares  $\pi$ . Desta forma, esse composto é aromático.<sup>83</sup>

A energia de ionização medida para este composto por espectroscopia de fotoelétrons equivale a 10,06 eV, que é maior do que a do imidazol (8,78 eV) e pirazol (9,15 eV), isto é, o HOMO do 1,2,3-triazol é mais baixo em energia do que desses compostos. O comprimento de onda de absorção desta molécula medido em etanol é 210 nm, atribuído a uma transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . O seu momento dipolo em benzeno é 1,82 Debye.<sup>83</sup>

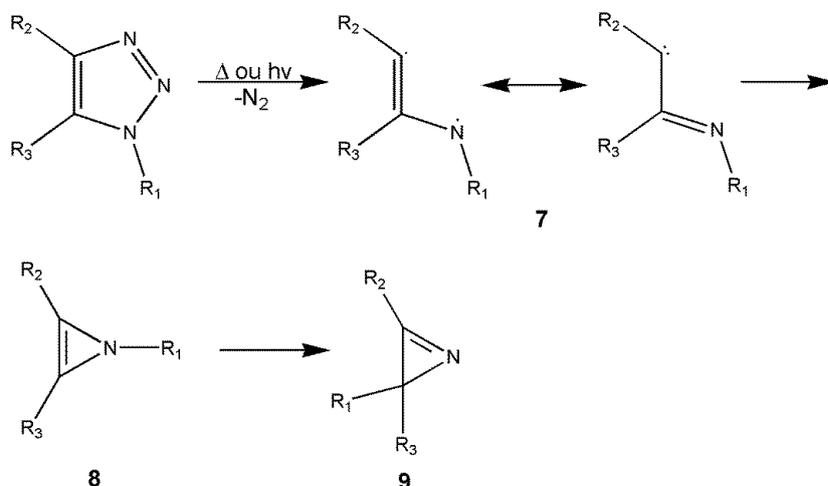
O 1,2,3-triazol é uma base fraca, no entanto um ácido com  $pK_a$  similar do HCN ( $pK_a=9,3$ ). Sua característica ácida é devido a deslocalização da carga negativa que leva a estabilização da base conjugada.<sup>83</sup>

Este composto encontra uso em pesquisa como um bio-iso-éster em química medicinal, bloco de construção para compostos químicos mais complexos, incluindo drogas farmacêuticas, como o Mubritinib e Tazobactam. O uso desta molécula em química medicinal é interessante devido a sua capacidade de poder doar e/ou receber próton, por conta disso o 1,2,3-triazol possui versatilidade química de outros grupos químicos, além de ser estável em relação a outros compostos que possuem três átomos de nitrogênios adjacentes.<sup>14-16</sup>

Assim como o 1,2,3-benzotriazol, o 1,2,3-triazol possui dois tautômeros: o 1*H*-1,2,3-triazol e o 2*H*-1,2,3-triazol. O último, diferentemente do benzotriazol, é o tautômero majoritário na maioria dos solventes, sendo este estável fotoquimicamente (constante de equilíbrio em água:  $K_T = \frac{2H-1,2,3-triazol}{1H-1,2,3-triazol} \approx 2$ ).<sup>83</sup>

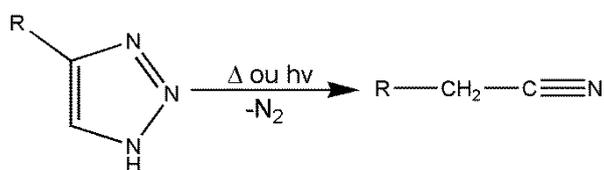
1,2,3-Triazóis substituídos na posição 1, estão sujeitos a clivagem do anel por pirólise ou fotólise seguida por perda de gás nitrogênio (Esquema 9). Após a instrução de gás nitrogênio, forma-se um diradical ou um iminocarbeno (7).

Essa última espécie formada cicliza formando 1*R*-azirina (8), a qual isomeriza em fase gasosa ou solventes inertes para formar 2*R*-azirina (9).<sup>83</sup>



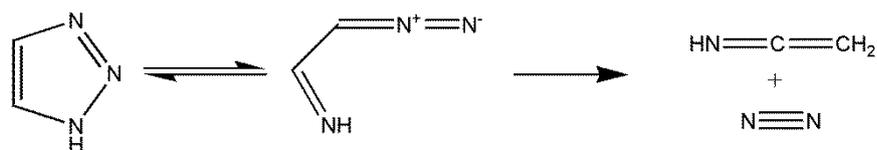
**Esquema 9.** Pirólise ou fotólise de 1,2,3-triazóis substituídos na posição 1.

O estudo experimental da fotólise e da pirólise do 1*H*-1,2,3-triazol já está bem consolidada há anos, onde conhece-se os produtos de fotólise desse composto. O produto de fotólise e pirólise de 1*H*-1,2,3-triazóis leva à formação de nitrilas (Esquema 10), tornando essa reação de grande interesse industrialmente. No entanto, não se conhece ao certo os intermediários e estados de transição, uma vez que possuem tempo de vida muito curto para serem identificados.<sup>21,26,84,85</sup>



**Esquema 10.** Reação de pirólise ou fotólise de 1*H*-1,2,3-triazóis levando a formação de acetonitrila.

Da Silva e Bozzelli, realizaram estudos teóricos (metodologia G3B3 e B3LYP) sobre a decomposição térmica do 1*H*-1,2,3-triazol chegando à conclusão de que a reação segue um mecanismo do tipo Retro- [3+2]-cicloadição com a formação um 2-diazoetanamina como intermediário que por sua vez decompõe-se em N<sub>2</sub> e iminoetileno.<sup>86</sup> A reação é apresentada no Esquema 11.



**Esquema 11.** Mecanismo de Retro-[3+2]-cicloadição para a decomposição térmica do 1H-1,2,3- triazol proposto por Da Silva e Bozzelli.

No entanto, o estudo teórico da fotólise deste composto está ainda em aberto. É esperado que a fotólise do 1H-1,2,3-triazol, assim como a pirólise, também comesse com a quebra da ligação N-NH formando o 2-diazoetanamina. Por ser uma  $\alpha$ -diazolimina, a 2-diazoetanamina pode passar por rearranjo Hetero-Wolff com a extrusão de  $N_2$  e formação de iminoetileno. O iminoetileno, por sua vez, se isomeriza-se formando acetonitrila como produto final da reação de fotólise do 1H-1,2,3-triazol.

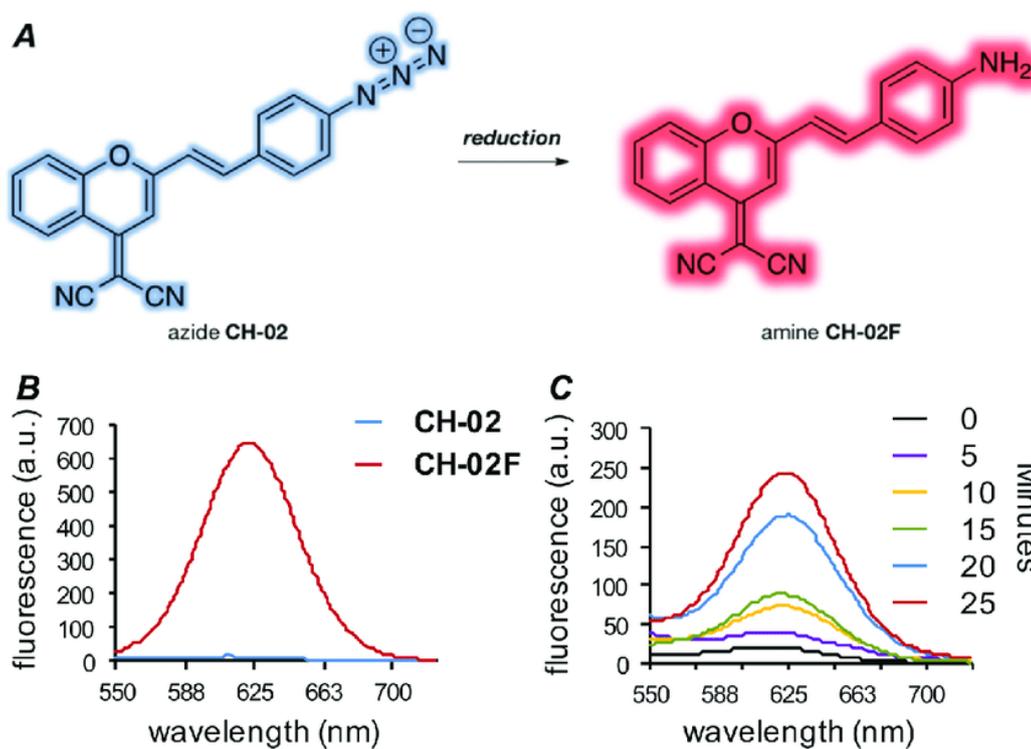
### 2.3.1. Azidas como Sondas Fluorescentes

Algumas azidas têm sido muito úteis no desenvolvimento de uma série de sondas fluorescentes com aplicações diversas. Essas sondas de fluorescência são baseadas na redução do grupo azida para o grupo amina com sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), onde a molécula que contém o agrupamento azida não é fluorescente, no entanto, a molécula que contém o grupo amina é fluorescente.<sup>33,34</sup>

O  $H_2S$  é um gás que, embora tóxico, tem sido relatado no funcionamento de muitos processos fisiológicos, incluindo o relaxamento dos músculos liso vasculares, mediação da neurotransmissão, inibição da sinalização da insulina e na regulação de inflamações. Por conta disso, a sua detecção é importante.<sup>28-32</sup>

Existem vários métodos para detecção seletiva de  $H_2S$ . Os mais comumente usados são: o método do azul de metileno;<sup>87</sup> o método de eletrodo seletivo de sulfeto;<sup>88</sup> o método monobromobimano,<sup>89</sup> que é a análise por espectrometria de massa por cromatografia líquida de compostos de enxofre marcados com monobromobimano; e detecção de fluorescência.<sup>90</sup> No entanto, é necessária a homogeneização das amostras biológicas nestes métodos, exceto no método de detecção de fluorescência, onde pode ser aplicado em células e tecidos. Além disso, as sondas fluorescentes são fáceis de usar e fazem detecção não destrutiva em tempo real em células e tecidos vivos. Como consequência, essas sondas têm sido amplamente utilizadas em pesquisas biológicas para estudar as funções fisiológicas do  $H_2S$ . Uma das classes de sondas de fluorescência com a qual obteve-se maior sucesso é baseada na redução do grupo azida (que apresenta baixa emissão de fluorescência) para o grupo amina (que apresenta alta emissão de fluorescência) com  $H_2S$ .<sup>36,38,40</sup> Um exemplo desse tipo de sonda desenvolvida por O'Connor, *et al.*, é mostrado na Figura 7.<sup>38</sup> Pode-se notar, a partir do espectro de emissão de fluorescência à esquerda dessa figura, que o espectro de emissão da molécula com grupo azida, em azul, possui fluorescência muito baixa, quase indetectável, já o espectro de emissão de fluorescência para a molécula com grupo amina, em vermelho, possui fluorescência muito mais alta. O gráfico de emissão de

fluorescência à direita da Figura 7, mostra o aumento da emissão de fluorescência ao passo que a azida vai se reduzindo à amina ao decorrer do tempo.



**Figura 7.** Sonda fluorescente para detecção de H<sub>2</sub>S baseada na redução do grupo azida à amina desenvolvida por O'Connor, *et al.*

Entretanto, ainda se busca entender o porquê da baixa emissão de fluorescência dessas azidas. A literatura explica que a falta de fluorescência nas azidas é devido ao nitrogênio  $\alpha$  rico em elétrons do grupo azida que tende a favorecer a transferência de elétrons resultando na redução da fluorescência das mesmas.<sup>38,39</sup> Este fenômeno é chamado mais comumente de PET (sigla do inglês para *Photoinduced Electron Transfer*). Porém, em um trabalho recente realizado Silva, *et al*, foram realizados cálculos de descritores de transferência de carga para algumas dessas azidas e o resultado foi que essas moléculas não apresentam transferência de carga no estado excitado.<sup>40</sup> Por conta disso, ao contrário dos trabalhos anteriores apresentam, essas azidas não desativam devido à PET. Visto isso, há uma controvérsia na literatura a respeito dos meios de desativação dessas azidas, onde a pergunta “como essas azidas perdem energia?”, em outras palavras, “por que essas azidas não estão emitindo?” ainda não foi completamente respondida.

Alguns trabalhos teóricos sobre o comportamento no estado excitado de alguns sistemas que contém o agrupamento azida foram realizados nos últimos anos. Em muitos deles, a desativação da molécula, ou a instrução de gás nitrogênio, que comumente ocorre em moléculas que contém o grupo azida quando são excitadas, envolvem intersecção cônica (lembrando que InCo é um meio de desativação não-radiativo), entre os estados  $S_0$  e  $S_1$ .<sup>58,91,92</sup> Por conta disso, é interessante investigar a possibilidade dessas sondas de fluorescência desativarem através de InCo, e por conta disso não emitirem.

## 2.4. Métodos Computacionais

Os eventos que ocorrem após a excitação eletrônica molecular são muito rápidos, como já foi mostrado na seção 2.1. Por conta disso, muitas vezes a medida experimental desses processos é difícil de ser realizada, uma vez que não se consegue observar todos os processos que estão ocorrendo para o sistema em estudo. Os processos fotoquímicos, na grande maioria dos casos, envolvem formações de radicais, isto é, espécies extremamente reativas que muitas vezes não é possível de serem isoladas e detectadas experimentalmente. Contudo, experimentalmente é possível obter informação a respeito dos intermediários e produtos formados, mas a compreensão do mecanismo completo, como por exemplo: se a dissociação é governada por mais de um estado eletrônico; qual é o estado inicialmente populado e qual é o estado que dá origem à dissociação; se existe algum cruzamento de superfícies de potencial originando uma intersecção cônica relevante para o processo, entre outras processos é muito difícil de ser estudado experimentalmente.

Para a obtenção informações que envolvem propriedades fotofísicas e fotoquímicas de moléculas, como, por exemplo: energias do estado excitado; geometrias do estado excitado; características das funções de onda; momentos de dipolo de transição; acoplamentos spin-órbita; acoplamentos adiabáticos; intersecções cônicas; entre outros, deve-se fazer uso de cálculos que provém da mecânica quântica, pois são propriedades que originam-se da mecânica quântica. Por conta disso, nos últimos anos, a química quântica computacional tem sido uma alternativa muito eficiente para a investigação de aspectos fotofísicos e fotoquímicos de moléculas.<sup>41-43</sup>

Devido a isso, escolheu-se algumas metodologias computacionais provenientes da mecânica quântica para o estudo fotoquímicos e fotofísicos das moléculas presentes na Figura 1. O objetivo desta seção é fornecer uma breve descrição dos métodos computacionais utilizados neste trabalho, apresentando os principais conceitos e teorias que os originam. A descrição matemática dessas metodologias será abordada de maneira concisa, caso

desejar, o leitor pode encontrar uma descrição matemática detalhada nas referências utilizadas.

#### 2.4.1. Métodos *ab initio*

Os problemas de mecânica quântica são resolvidos por equações de autovalores, também conhecidas como equações de valores próprios. A autofunção dessa equação é a função de onda, a qual deve conter toda a informação acessível sobre um sistema. O operador que age sobre a função de onda é chamado de Hamiltoniano. Este contém termos de energia cinética e potencial, sendo que este operador pode ser dependente ou independente do tempo. O autovalor associado é a energia total do sistema. Essa equação de autovalores tem o nome de Equação de Schrödinger.<sup>93,94</sup>

Quando o operador Hamiltoniano é explicitamente independente do tempo, pode-se separar o problema nuclear do problema eletrônico. Essa separação recebe o nome de separação de Born-Oppenheimer, também chamada de aproximação adiabática.<sup>67</sup> Essa aproximação é uma simplificação para o problema de muitos corpos, pois como o movimento dos elétrons e dos núcleos estão correlacionados só é possível a resolução analítica de um sistema contendo dois corpos. A separação de BO é baseada no fato de que o movimento dos elétrons é muito mais rápido do que o movimento dos núcleos e, portanto os núcleos podem ser considerados fixos. A Equação 1 mostra a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

sendo  $\hat{H}$  o operador Hamiltoniano,  $\Psi$  a função de onda e  $E$  a energia total do sistema.

A partir dessas considerações, em 1926 o físico Erwin Schrödinger resolveu o problema do átomo de hidrogênio, solução que também pode ser aplicada a outros sistemas que contém somente 1 elétron, como  $\text{He}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  e  $\text{Li}^{2+}$ . No entanto, problemas com mais de 1 elétron, também chamados de problemas multieletrônicos, não possuem solução exata, devido ao termo de repulsão elétron-elétron que surge no Hamiltoniano.<sup>93</sup> Por conta disso, sistemas multieletrônicos devem ser resolvidos por métodos aproximativos. Em vista

disso, diversos métodos computacionais têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, buscando aproximações cada vez melhores para descrever os sistemas quanticamente.<sup>95-98</sup>

Em 1928, o físico e matemático Douglas Hartree propôs um modelo em que a função de onda multieletrônica pode ser aproximada em uma combinação de funções de onda das funções de onda de partículas individuais, isto é, a função de onda pode ser escrita como o produto das funções de onda de cada elétron do sistema. Essa aproximação é conhecida como produto Hartree.<sup>99</sup> Para poder fazer essa aproximação, assume-se que a interação elétron-elétron é substituída pela interação de um elétron com um potencial médio gerado pelos demais, denominado potencial efetivo. Assim, a repulsão elétron-elétron é substituída pela repulsão entre um elétron e o campo médio gerado pelos restantes. O produto Hartree para três partículas pode ser escrito como:

$$\Psi(x_1, x_2, x_3) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\chi_3(x_3) \quad (2)$$

onde  $\Psi$  é a função de onda multieletrônica,  $\chi_1$  é orbital de spin do elétron 1,  $\chi_2$  é o orbital de spin do elétron 2 e  $\chi_3$  é o orbital de spin do elétron 3.<sup>100</sup>

O principal defeito do produto Hartree é que férmions<sup>d</sup> devem ser descritos com funções de onda antissimétricas e a função de onda do produto Hartree não é antissimétrica. Em 1930, os físicos John Slater e Vladimir Fock apontaram independentemente que o método de Hartree não respeitava o princípio da antissimetria da função de onda, isto é, não respeitava o princípio da exclusão de Pauli<sup>e</sup>. A partir disso, foi desenvolvido o método que desempenha um papel central nos métodos de estrutura eletrônica, o método Hartree-Fock (HF).<sup>98,67,100</sup> Este método foi utilizado posteriormente como base para o desenvolvimento de métodos mais acurados.

---

<sup>d</sup> Férmions são partículas com spin fracionário, como o elétron que tem spin igual a  $\frac{1}{2}$ . Partículas com spin inteiro são chamadas de bósons, sendo essas descritas por funções de onda simétricas.

<sup>e</sup> O princípio de exclusão de Pauli é afirma que a função de onda deve ser antissimétrica com respeito à troca de dois elétrons, o que implica que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado. No caso dos elétrons, pode-se dizer o seguinte: é impossível que dois elétrons de um átomo multieletrônico tenham os mesmos valores dos quatro números quânticos: o número quântico principal ( $n$ ), o número quântico do momento angular ( $l$ ), o número quântico magnético ( $m_l$ ) e o número quântico de spin ( $m_s$ ).

No método de HF a função de onda multieletrônica no estado fundamental é representada por um determinante de Slater. Esse determinante contém os orbitais de spin do sistema. Devido às propriedades gerais dos determinantes, a função de onda escrita dessa forma satisfaz o princípio de exclusão de Pauli.<sup>100</sup>

O método de HF é um método variacional, isto é, uma dada função de onda aproximada possui energia sempre acima ou igual à energia exata do estado fundamental. Com isso, tem-se a garantia que a função de onda, para um dado sistema, que minimiza a energia é a melhor possível dentro da aproximação utilizada. Desta forma, para obter o determinante de Slater com a menor energia possível, tem-se que definir o melhor conjunto de orbitais de spin e obter a melhor aproximação para o valor da energia, respeitando o Princípio Variacional.<sup>94</sup>

A equação de HF também possui a forma de uma equação de autovalores, como mostrado na equação abaixo (Equação 3):

$$f(i)\chi(xi) = \varepsilon\chi(xi) \quad (3)$$

onde  $f(i)$  é o operador efetivo do  $i$ -ésimo elétron, chamado de operador de Fock. Esse operador possui a seguinte forma:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \vartheta^{HF} \quad (4)$$

O primeiro termo da Equação 4 é referente a energia cinética dos elétrons, o segundo termo a energia de atração elétron-núcleo e o terceiro termo é o potencial médio de interação do  $i$ -ésimo elétron com os demais elétrons.<sup>100</sup>

A essência da aproximação de HF é que o problema de muitos elétrons, pode ser substituído por um problema de 1 elétron, onde a repulsão elétron-elétron é tratada como um potencial médio. No entanto, o potencial  $\vartheta^{HF}$  depende dos orbitais de spin dos demais elétrons, isto é, o operador de Fock depende das suas autofunções. Desta forma, a equação de HF não é linear e deve ser resolvida de maneira interativa (numérica). O procedimento usado

para resolver essa equação é chamado de Campo Auto Consistente, mais conhecido pela sigla SCF (do inglês, *Self Consistent Field*).<sup>100</sup>

A ideia básica do método SCF é que fazendo a escolha dos orbitais de spins iniciais, pode-se calcular o potencial médio ( $\vartheta^{HF}$ ) para cada elétron e assim resolver a equação de autovalores (Equação 3) para um novo conjunto de orbitais de spin. Com estes novos orbitais de spin, pode-se calcular os novos  $\vartheta^{HF}$  e repetir esse procedimento até os potenciais mudarem muito pouco e os orbitais de spin usados para construir o operador de Fock serem os mesmos das autofunções usadas para construir o determinante de Slater.<sup>100</sup>

No entanto, a equação de HF resolvida desta forma ainda é extremamente custosa, sendo assim, difícil de trabalhar. Contudo, em 1951 Clemens Roothaan e George Hall aprimoraram o método HF realizando uma nova aproximação das funções de onda, este novo método ficou conhecido como método de Hartree-Fock Roothaan-Hall, também conhecido como Hartree-Fock Roothaan.<sup>67,101,102</sup>

No método HF Roothaan, define-se um conjunto de funções matemáticas conhecidas que representem os orbitais, sendo as mais comuns funções do tipo Slater e Gaussianas. Um orbital molecular é originado por uma combinação linear de funções matemáticas que representam os orbitais atômicos (LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals*) (Equação 5). Essas funções são chamadas funções de base ( $\Phi_r$ ) e o conjunto de funções de base para vários átomos é denominado conjunto de base. Na equação abaixo, os coeficientes  $c_i$  indicam o quanto cada função de base contribui para o orbital molecular  $i$ . O objetivo é então encontrar um conjunto de orbitais moleculares que minimizem a energia do sistema, com a restrição de que eles permaneçam ortonormais. Isso é feito otimizando variacionalmente os coeficientes ( $c_i$ ) das funções de base.

$$\Psi_i(r) = \sum_r c_i \Phi_r \quad (5)$$

Porém, essa nova aproximação gera um erro no cálculo da energia, sendo que este erro é altamente dependente do conjunto de base empregado. Conforme o número de funções de base aumenta, o erro associado à

aproximação utilizando uma LCAO deve diminuir. Dessa maneira, utilizando um conjunto de base suficientemente grande, o cálculo de HF pode fornecer até 99% da energia eletrônica total do sistema, descrito por uma Equação de Schrödinger não relativística. Porém, o 1% restante, associado à falta de correlação que se tem na aproximação HF, é da ordem de grandeza de alguns fenômenos químicos, sendo assim essencial para descrever esses fenômenos.<sup>100</sup>

A correlação eletrônica refere-se à interação entre elétrons em um sistema quântico. Ela é uma medida de quanto o movimento de um elétron será afetado pela presença dos demais. No método de HF, a interação elétron-elétron é substituída pela interação de um elétron com um potencial médio gerado pelos demais. Essa aproximação origina um erro no cálculo da energia eletrônica total do sistema, associado à falta de correlação entre os elétrons de spins opostos. No entanto, uma parte da correlação eletrônica é considerada na aproximação de HF devido à natureza antissimétrica da função de onda. A correlação entre elétrons de spins paralelos é considerada e encontrada no termo de troca. Isso evita que dois elétrons com spins paralelos sejam encontrados na mesma região espacial. Essa parte é conhecida como energia de troca, que é negativa, ou seja, estabiliza o sistema. Por outro lado, a correlação entre elétrons de spins opostos não é considerada. Essa energia de correlação coulombiana (usualmente referida apenas como energia de correlação) descreve a correlação entre a posição/movimento de um elétron em relação aos demais, devido à repulsão eletrônica existente entre eles. Assim, ao mover um elétron, todos os demais irão reagir em função deste movimento inicial. Por definição, a aproximação do campo médio resultante da aproximação de uma função de onda multieletrônica por um único determinante de Slater não considera a energia de correlação (coulombiana). Para levar em conta esse efeito, é necessário escrever a função de onda como uma combinação linear de vários determinantes de Slater, ou seja, considerar a contribuição de mais de uma configuração eletrônica (um exemplo de configuração eletrônica é considerar todos os orbitais ligantes duplamente ocupados e todos orbitais antiligantes vazios). Os métodos em que a função de onda é descrita por uma única configuração eletrônica, ou seja, um único

determinante de Slater, são chamados de métodos monoconfiguracionais, como é o caso do método HF. Já os métodos em a função de onda considera a contribuição de múltiplas configurações eletrônicas, ou seja, são descritas por uma combinação de determinantes de Slater, são chamados de multiconfiguracionais.<sup>67,100</sup>

Usualmente, a energia de correlação é dividida em correlação estática e dinâmica. Embora essa divisão não seja rigorosa, ela é útil, já que os dois tipos de correlação têm origens físicas diferentes e podem ser recuperados por diferentes métodos, que envolvem diferentes combinações de determinantes de Slater. O conceito de elétrons evitando um ao outro, é chamado de correlação dinâmica. A energia de correlação estática reflete a inadequação de uma única referência, ou seja, um único determinante de Slater na descrição de um dado estado molecular, sendo essa essencial para a descrição de estados degenerados e quebra de ligações que não são compatíveis com ocupações contínuas.<sup>93</sup>

#### 2.4.2. O Método Interação de Configuração

A primeira metodologia pós-Hartree-Fock a ser citada é a Interação de Configuração (CI, do inglês, *Configuration Interaction*). Essa metodologia surgiu como alternativa à metodologia HF, pois, como mencionado anteriormente, essa última não consegue descrever interação entre elétrons de spin opostos.<sup>100,103</sup> Essa metodologia trabalha de maneira similar ao HF, onde a mudança está na função de onda utilizada. Nessa metodologia, a função de onda leva em consideração todas as combinações de configurações possíveis envolvendo todos os orbitais da molécula, em outras palavras, a função de onda criada por essa metodologia é baseada na combinação linear de determinantes de Slater (Equação 6).

$$\Psi_{CI} = c_0 \Psi_{HF} + \sum_S c_S \Psi_S + \sum_D c_D \Psi_D + \sum_T c_T \Psi_T + \dots = \sum_i c_i \Psi_i \quad (6)$$

onde  $\Psi_{HF}$  é o determinante de Slater do cálculo de HF e os subíndices S, D e T indicam os determinantes de Slater que são simples, dupla ou triplamente excitados em relação ao estado fundamental. Cada determinante representa

uma configuração eletrônica diferente. Por exemplo, promover um elétron de um orbital espacial para outro constitui uma excitação simples, enquanto uma dupla excitação significa excitar dois elétrons em diferentes orbitais para dois novos orbitais e a excitação tripla envolve a excitação de três elétrons em diferentes orbitais. Aplicando a mesma notação para todas as excitações múltiplas, e considerando todas as possíveis excitações, a função de onda do sistema é composta pela combinação linear de todos os possíveis determinantes e chamada de *full CI* (FCI). Portanto, o menor valor de energia para a função de onda CI corresponde à energia do estado fundamental, enquanto os demais autovalores de energia correspondem às energias dos estados excitados.<sup>100,104</sup>

Por se tratar de um método variacional, a energia calculada é sempre maior que a energia exata do sistema. O cálculo FCI inclui correlação eletrônica e, no limite de um conjunto de base completo deve fornecer o valor esperado para a energia exata do sistema, dentro desse conjunto de base, de acordo com o Princípio Variacional. O problema é o grande número de configurações (determinantes de Slater) que deve ser incluído no cálculo e este cresce significativamente com o número de elétrons do sistema. Isso representa um alto custo computacional muito alto, Desta forma o uso dessa metodologia é inviável considerando o poder computacional que é disponível para se trabalhar hoje em dia.<sup>104</sup>

Uma alternativa a esse alto custo computacional desta metodologia é o CI truncado, onde a função de onda é truncada para considerar somente certo número de excitações. Quando a função de onda é truncada apenas para excitação simples é chamada de CIS, quando a função de onda é truncada para excitação simples e duplas é chamada de CISD, já quando a função de onda é truncada para excitação simples, duplas e triplas é chamada de CISDT e assim por diante. Sendo os mais usuais o CIS e o CISD.<sup>104</sup>

O problema é que truncar a função de onda CI sempre origina um erro, pois o método truncado não é consistente em tamanho (*size consistente*) e extensivo em tamanho (*size extensive*). A inconsistência de tamanho é atribuída à diferença no valor de energia obtida para um sistema cujos

fragmentos estão infinitamente afastados quando comparada às somas das energias calculadas separadamente para os dois fragmentos. A extensividade é utilizada no mesmo sentido que em termodinâmica, quando refere-se a uma propriedade extensiva, isto é, aditiva. Assim, um método é dito extensivo em tamanho se é capaz de fornecer o escalonamento correto (linear) com o número de partículas do sistema. Porém, apesar de considerar a correlação eletrônica, o método CI truncado não fornece uma adequada descrição para sistemas com muitos átomos, estados eletronicamente excitados ou para regiões da superfície de energia potencial do estado fundamental distantes das estruturas de equilíbrio, como por exemplo, em InCo. Nas InCo, o principal problema é a degenerescência dos estados, causada por fortes interações entre duas configurações com energias muito próximas e, portanto, de igual importância. Nesse caso, diz-se que a função de onda possui uma natureza multiconfiguracional e a função de onda resultante deve considerar os efeitos de correlação eletrônica estática. Enquanto este efeito pode ser praticamente desconsiderado para moléculas perto das posições de equilíbrio, que possuem uma configuração eletrônica de camada fechada (*closed-Shell*, ou seja, não possui orbitais com elétrons desemparelhados), o efeito de correlação estática ganha importância rapidamente para sistemas de camada aberta (*open-Shell*, ou seja, possui orbitais com elétrons desemparelhados), excitações eletrônicas e processos de dissociação. Nesses casos, um estado eletrônico não pode ser representado por uma função de onda baseada em apenas um determinante de Slater.<sup>104</sup>

#### 2.4.3. O método SCF multiconfiguracional

Funções de onda de caráter multiconfiguracionais são essenciais para a descrição de regiões de degenerescência, como InCo, e em situações de rompimento de ligação, pois estas regiões não são descritas adequadamente por apenas uma configuração eletrônica, ou seja, são indispensáveis para estudar fotoquímica. No entanto, como mencionado anteriormente, a metodologia *full* CI possui custo computacional muito alto, impossibilitando o uso desta metodologia no estudo de sistemas moleculares de tamanho

razoável. Contudo, uma alternativa é restringir-se ao uso de expansões menores na função de onda, que são a base da ideia dos cálculos multiconfiguracionais.<sup>67,100,104</sup>

Descrevendo o sistema como uma combinação linear de configurações, e empregando um procedimento semelhante ao método SCF para otimizar os orbitais moleculares e o peso de cada configuração, obtém-se uma função de onda multiconfiguracional autoconsistente. Esse procedimento é conhecido como método MSCF (do inglês, *Multiconfigurational Self-Consistent Field*).

A função de onda multiconfiguracional é descrita da seguinte forma (Equação 7):

$$\Psi_{MCSCF} = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots + c_m \psi_m = \sum_i^m c_i \psi_i \quad (7)$$

onde  $c_i$  é o coeficiente associado à configuração  $\psi_i$ , onde a soma é feita sobre todas as  $m$  possíveis configurações  $\psi_i$ , as quais são normalmente descritas por combinação linear de determinantes de Slater.

Na Equação 7, são incluídas somente as configurações que possuem a mesma simetria espacial e de spin do estado que está sendo estudado. Estas configurações são chamadas de configurações adaptadas à simetria espacial de spin, as CSFs (do inglês, *Configuration State Function*). A função de onda final será obtida após a otimização dos coeficientes  $c_i$  e dos orbitais moleculares utilizados para gerar as configurações eletrônicas  $\psi_i$ .<sup>104</sup>

Por utilizar múltiplas configurações para descrever a função de onda referênciada, esta adquire uma flexibilidade suficiente para permitir que os orbitais tenham ocupação (parcialmente) unitária, ao invés de forçar uma ocupação dupla. Isso cobre boa parte da energia de correlação estática, mas negligencia a correlação dinâmica, por conta disso, essa abordagem não é capaz de fornecer resultados quantitativamente corretos. A correlação estática é proveniente da presença de configurações degeneradas ou muito próximas em energia, a correlação dinâmica tem origem da posição relativa simultânea de dois elétrons. Esta última pode ser incluída nos cálculos aumentando o número de determinantes de Slater, até o limite *full CI*, mantendo os orbitais

moleculares fixos. Isso, contudo, implica em um grande aumento do custo computacional. No entanto, a falta de energia de correlação dinâmica pode ser suprida combinando as metodologias multiconfiguracionais com teoria de perturbação de muitos corpos, como é o caso da metodologia CASPT2, que será abordada posteriormente.

Uma das questões mais difíceis que permeiam os cálculos MCSCF é como selecionar o espaço de configurações. Em um método multiconfiguracional, o espaço de orbitais é dividido em subespaços, caracterizados por determinadas restrições no número de ocupação dos orbitais. Basicamente, o espaço de orbitais é dividido em quatro subespaços: **(1)** orbitais do caroço (*core*): são os orbitais moleculares mais internos, com características atômicas. Por conta disso, permanecem praticamente inalterados durante os processos de excitação e ionização de elétrons de valência, quebra e formação de ligações químicas; **(2)** orbitais inativos: são orbitais que, apesar de não participarem diretamente dos processos mencionados acima, precisam ser otimizados para melhorar a descrição do sistema; **(3)** orbitais ativos: são os orbitais diretamente envolvidos nos processos citados no item 1; serão otimizados novamente; **(4)** orbitais virtuais (secundários): são os orbitais que não serão ocupados.<sup>104</sup>

A função de onda é então construída como uma combinação linear das configurações selecionadas. Eventualmente, não é possível incluir na Equação 7 todas as configurações necessárias para descrever as propriedades de um sistema e, em muitos casos, é difícil decidir sobre quais configurações devem ser incluídas no cálculo para descrever uma característica em particular. Sendo que esta função precisa ser o mais flexível possível, para que se possa incorporar os efeitos de correlação eletrônica estática. A escolha errada das configurações comprometerá os resultados. Contudo, a sua escolha é a parte mais importante, e mais difícil, que o usuário do método MCSCF irá encontrar. No entanto, uma maneira automática para gerá-las é através do método CASSCF.

#### 2.4.4. *O método CASSCF: Complete Active Space SCF*

O método CASSCF foi desenvolvido por Björn Roos e colaboradores na década de 80, onde foi amplamente aceito, sendo hoje em dia uma das metodologias mais utilizadas para o estudo da fotoquímica e da fotofísica de moléculas.<sup>96,105</sup> Diferentemente do método MCSCF, onde é necessário escolher um conjunto de configurações, no CASSCF escolhe-se um conjunto de orbitais moleculares para compor o espaço ativo (EA), a partir dos quais as configurações serão construídas. Os demais orbitais que não participam do espaço ativo são tratados com metodologia HF.

Para a realização de um cálculo de CASSCF primeiramente deve-se escolher os orbitais que irão compor o EA. Os elétrons do EA são distribuídos de todas as maneiras possíveis dentre os orbitais deste espaço, ou seja, faz-se um *full CI* no EA, assim gerando todas as configurações possíveis devidamente adaptadas à simetria espacial e de spin do problema. Em seguida essas configurações são usadas para definir a função de onda CASSCF. No entanto, somente os elétrons contidos no espaço ativo serão correlacionados, isso implica a afirmação feita anteriormente, de que os métodos MCSCF são capazes de recuperar apenas uma parte da energia de correlação eletrônica, conhecida como estática.<sup>104</sup>

A etapa mais importante para o sucesso de um cálculo CASSCF é a escolha do EA, visto que se este não estiver correto, resultados incorretos e sem significado físico podem ser obtidos. Infelizmente, não existe uma regra geral para se obter o espaço ativo correto. Contudo, o EA dependerá do tipo de problema que se deseja estudar, para uma mesma molécula, pode-se precisar selecionar espaços ativos diferentes conforme a propriedade que deseja-se obter. A escolha do espaço ativo dependerá de conhecimentos prévios sobre o sistema e de “senso” químico para assegurar que a função de onda tenha flexibilidade e possa fornecer os resultados corretos. Outro fator importante é que o EA deve ser grande o suficiente para diminuir os erros associados à falta de correlação dinâmica. No entanto, o número de orbitais e elétrons possíveis de serem incluídos no EA é normalmente limitado a 16, devido a restrições computacionais.

O método CASSCF gera autofunções do operador de spin total (estado puro de spin), sendo assim, o método pode ser usado para descrever sistemas com camadas fechadas, abertas e estados excitados. Porém, no estudo de estados excitados, um problema frequentemente encontrado é o de inversão de raízes (*root flipping*). Isso pode ocorrer, por exemplo, quando se deseja otimizar a função de onda do primeiro estado excitado, e durante o processo de otimização a energia do estado fundamental aumenta gradativamente, até chegar em um instante em que ela passa a ter energia superior a do estado excitado. Em situações como essa, diz-se que ocorreu uma inversão de raízes. Nesses casos, não se consegue obter a função de onda otimizada para o estado excitado, porque o cálculo não converge.<sup>104</sup>

Uma maneira de evitar problemas, como o mencionado acima, é empregar um único conjunto de orbitais moleculares para todos os estados durante o processo de otimização, incluindo a média da energia para cada estado individual considerado. Este método é conhecido como *state-average CASSCF* (SA-CASSCF). Nessa metodologia, a matriz densidade para um único estado é substituída por matrizes densidade médias. Como resultado, obtém-se um conjunto de orbitais moleculares médios e uma função de onda para cada estado incluído no cálculo. Esse procedimento garante que todos os estados computados sejam ortogonais entre si, o que evita problemas com contaminação de spin tipicamente observados quando a ortogonalidade não é verificada. O uso da média de estados (SA, do inglês *State Average*) nos cálculos de CASSCF é requerido no estudo fotoquímico e fotofísico de moléculas, pois esses processos tipicamente possuem cruzamentos evitados e intersecções cônicas ao longo da coordenada de reação que podem gerar problemas de inversão de raízes.<sup>104</sup>

#### 2.4.5. O método CASPT2: teoria de perturbação multiconfiguracional de segunda-ordem

Como mencionado anteriormente, os cálculos MCSCF são capazes de recuperar apenas uma parte da energia de correlação eletrônica, conhecida como estática, sendo a correlação eletrônica dinâmica negligenciada. No

entanto, para obter-se resultados quantitativos necessita-se também incluir os efeitos de correlação dinâmica. Esta última pode ser inserida combinando as metodologias multiconfiguracionais com teoria de perturbação de muitos corpos, como é o caso da metodologia CASPT2 (*Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory*).<sup>95</sup> A base da metodologia CASPT2 é utilizar a teoria de perturbação de muitos corpos em uma função de onda referência CASSCF. Os métodos perturbativos são baseados na partição do Hamiltoniano em um Hamiltoniano de ordem-zero (Hamiltoniano de referência) e um Hamiltoniano perturbado, como mostrado na Equação 8.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 \quad (8)$$

onde  $\hat{H}_0$  é Hamiltoniano de ordem-zero,  $\hat{H}_1$  é o Hamiltoniano perturbado e  $\lambda$  o parâmetro que controla a intensidade da perturbação, tendo como domínio ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ).

Nos métodos perturbativos multiconfiguracionais, a convergência da série perturbativa está diretamente associada à escolha do  $\hat{H}_0$ , especialmente nas regiões de cruzamento entre estados e para estados de Rydberg.<sup>f</sup> Isso acarreta que este método pode ser inadequado para a descrição de pontos da superfície de energia potencial que possuem as energias dos estados (quase) degeneradas. Nessas circunstâncias, a função de onda CASSCF não é uma boa função de onda referência para os cálculos perturbativos, já que ocorrem fortes misturas entre o espaço de referência e um ou mais espaços secundários.<sup>67,104</sup>

Esse problema pode ser contornado utilizando uma função de onda referência que abrange dois ou mais estados SA-CASSCF. A metodologia que utiliza essa abordagem é chamada de *multi-state* CASPT2 (MS-CASPT2).<sup>104</sup>

Outro problema que pode surgir na escolha errada do Hamiltoniano de ordem-zero e do espaço ativo é a origem de estados intrusos (*intruder states*). Isso ocorre devido a algumas singularidades nos cálculos das funções de energia potencial que ocorrem quando existem estados quase degenerados.

---

<sup>f</sup> Estados de Rydberg são estados eletrônicos muito altos em energia, sendo estes estados difusos.

Os estados intrusos são estados da expansão de primeira ordem da função de onda com energias próximas ao estado de referência. Isso leva a denominadores pequenos no termo de segunda ordem na expressão de energia, o que pode levar à singularidades quando a energia do denominador deste termo passa a ser zero, como pode ser observado na Equação 9.

$$E_2 = \langle \psi^0 | \hat{H}_2 | \psi^0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi^0 | \hat{H}_1 | \psi^n \rangle|^2}{E_0 - E_{0,n}} \quad (9)$$

Os estados intrusos podem ser evitados aumentando o espaço ativo. No entanto, isso nem sempre é possível. Todavia, singularidades pequenas podem ser removidas aplicando uma técnica de *level shift* (LS-CASPT2). O *shift* é utilizado para suprimir o acoplamento entre o estado intruso e o estado de referência e consiste em substituir  $\hat{H}_0$  por  $\hat{H}_0 + \epsilon P_I$  (*shifted Hamiltonian*), onde  $\epsilon$  é um valor positivo pequeno e  $P_I$  é um operador de projeção para o espaço interagente de primeira ordem. Com isso consegue-se remover o estado intruso, porém é necessário fazer uma correção posterior na energia de segunda-ordem, porque esta energia é uma função do parâmetro  $\epsilon$ . Entretanto, a utilização da técnica LS-CASPT2 deve ser feita com cuidado, pois a correção de segunda-ordem para a energia, que introduz a correlação eletrônica dinâmica na energia do sistema, é afetada pelo valor do *level shift* ( $\epsilon$ ) utilizado, sendo que quanto maior o valor de  $\epsilon$ , menor a correlação dinâmica que está sendo introduzida no cálculo.<sup>104</sup>

Quando forem feitas excitações a partir de orbitais com 1 único elétron, ou para orbitais contendo 1 único elétron, isto é, quando o orbital tiver ocupação próxima de 1, os denominadores da expressão para a correção de segunda-ordem na energia serão muito pequenos. Pode-se citar dois problemas que surgem a partir disso: **(1)** em sistemas de camada aberta, denominadores muito pequenos implicam em valores de correções maiores e, portanto, a energia do sistema será superestimada, abaixando muito a energia do sistema; **(2)** se denominadores muito pequenos, problemas com estados intrusos serão mais frequentes.

Algumas tentativas foram feitas para resolver esse problema, sendo a correção chamada IPEA (*Ionization Potential-Electron Affinity shift*) foi a que

obteve maior sucesso. O IPEA *shift* visa corrigir um erro sistemático que ocorre devido à formulação do  $\hat{H}_0$ , para isso introduz-se uma modificação no Hamiltoniano de ordem-zero. Esta correção modifica as energias dos orbitais ativos tal que elas passam a ter valores próximos da energia de ionização e afinidade eletrônica quando excitadas para um orbital parcialmente ocupado ou para fora dele, respectivamente.<sup>104</sup>

Atualmente, o método CASPT2 é um dos mais acurados para cálculos de energias de excitação, com erros na ordem de até 0,2 eV.<sup>106</sup> Além do mais, é considerado um método apropriado para o estudo de fenômenos observados durante reações fotoquímicas, fotodegradações, estudo de desativação por cônica, entre outros fenômenos. Por conta disso, o método CASPT2 obteve muito sucesso nos últimos anos.

Infelizmente, a utilização do MS-CASPT2 com gradientes numéricos é ainda o algoritmo mais usual nos pacotes computacionais, como o Molcas. O alto custo computacional devido a falta gradientes analíticos faz com que o protocolo MS-CASPT2/SA-CASSCF, onde as geometrias são otimizadas com SA-CASSCF e as energias calculadas com MS-CASPT2, seja ainda um dos protocolos mais utilizados em sistemas com número maior de átomos ou com um espaço ativo relativamente grande.

#### 2.4.6. Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês, *Density Functional Theory*) é o método de estrutura eletrônica mais popular atualmente. Parte desta popularidade da DFT está no fato de que sistemas, de tamanho moderado a grande (número de átomos  $\geq 20$ ), podem ser estudados com uma exatidão aceitável e com um custo computacional que, muitas vezes, corresponde a uma fração daqueles obtidos com métodos correlacionados tradicionais, como teoria de perturbação e *Coupled Cluster*.<sup>41,107,108</sup>

A base do formalismo DFT é que a energia total de um sistema eletrônico é um funcional exato da densidade eletrônica ( $E[\rho(r)]$ ), e um princípio variacional exato para este funcional. Hohenberg e Kohn, em 1964, publicaram

dois teoremas que originaram as afirmações feitas na frase anterior. A partir desses teoremas, em 1965, Kohn e Sham propuseram cálculos usando a DFT, que ficaram conhecidas como as Equações de Kohn-Sham (KS).<sup>97</sup> Neste trabalho, mostrou-se que um sistema multieletrônico, descrito por 3N coordenadas espaciais e 1 coordenada de spin, podem ser unicamente descritas pela densidade eletrônica ( $\rho$ ), que é função de apenas 3 coordenadas espaciais. Sendo assim, a energia pode ser determinada por funcionais que são funções de densidade eletrônica, que também são funções das coordenadas espaciais. Essas considerações deram origem as Equações de KS, onde essas equações são um conjunto de equações de autovalores. Nesta abordagem, o problema de N elétrons pode ser resolvido através de um sistema de equações monoelétrônicas que são resolvidas iterativamente. A forma dessa equação de autovalores é apresentada na Equação 10.

$$\hat{h}_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (10)$$

onde  $h_i^{KS}$  é o operador de KS e  $\chi_i$  são as funções de onda monoelétrica, conhecidas como orbitais de KS.<sup>67</sup>

A forma do operador de KS ( $h_i^{KS}$ ) é mostrado na equação 11.

$$\hat{h}_i^{KS} = \frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{XC} \quad (11)$$

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (12)$$

onde o primeiro termo ( $\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2$ ) corresponde a energia cinética dos elétrons, o segundo é o termo de atração elétron-núcleo ( $\hat{V}_{en}$ ), o terceiro é o termo de repulsão elétron-elétron ( $\hat{V}_{ee}$ ) e o quarto e último é o termo de troca-correlação ( $\hat{V}_{XC}$ ). Embora a energia de correlação propriamente dita tenha analogia clássica, pois trata da repulsão intereletrônica, a energia de troca não tem. Teoricamente, o DFT fornece a densidade eletrônica exata do sistema, uma vez que as equações de Kohn-Sham, em tese, incorporam totalmente os efeitos de correlação eletrônica, não descritos pela Aproximação de HF, no termo de troca-correlação. No entanto, o grande problema do DFT é que não se conhece a forma matemática exata do termo de troca-correlação. Por conta

disso, esse termo é aproximado a partir dos funcionais de troca-correlação. Atualmente existem centenas de funcionais de troca-correlação, sendo que existem inúmeras abordagens para equacionar esses funcionais, onde em muitas abordagens a parte de troca provém da Aproximação de HF, sendo esses chamados os funcionais híbridos. A escolha do funcional dependerá do sistema que se deseja trabalhar, pois dependerá de como o funcional foi parametrizado. B3LYP, PBE0, M05 são exemplos de alguns funcionais.<sup>67,104</sup>

#### 2.4.7. Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

A metodologia DFT é limitada somente ao estudo do estado fundamental, visto que o Teorema de Hohenberg-Kohn é provado apenas para este estado. Isso exclui a sua aplicação em problemas fotofísicos. No entanto, a sua extensão para o domínio dependente do tempo, a TDDFT (do inglês, *Time-Dependent Density Functional Theory*) é, atualmente, o método mais populares para obter energias, estruturas e propriedades dos estados eletronicamente excitados. A sua popularidade se da devido ao baixo custo computacional, comparável à teorias baseadas na função de onda HF, como CISD.

Runge e Gross, em 1984,<sup>109</sup> 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  $v(r, t)$  e a densidade eletrônica  $\rho(r, t)$  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. Sendo a que obteve maior sucesso, ao menos para calcular energias excitação, é a Teoria de Resposta Linear, onde a função de resposta linear da densidade  $\chi(r, r', \omega)$  que conecta a perturbação externa  $\delta v(r, \omega)$  à

perturbação resultante na densidade eletrônica  $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$  esta definida na equação 13.

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta v(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r}' \quad (13)$$

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

A função resposta da densidade pode ser escrita como:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[ \frac{\langle 0 | \rho(\mathbf{r}) | m \rangle \langle m | \rho(\mathbf{r}') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \rho(\mathbf{r}') | m \rangle \langle m | \rho(\mathbf{r}) | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right] \quad (14)$$

onde  $\rho$  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 do oscilador. Utilizando isso é possível obter uma equação de autovalores (não linear) que determina as energias de excitação através dos orbitais de Kohn-Sham.

A metodologia TD-DFT geralmente fornece bons resultados para moléculas orgânicas, onde estados excitados podem ser representados em termos de excitações simples. Nesses casos, onde normalmente a aproximação adiabática é válida. No entanto, a obtenção de bons resultados está limitada a certas características dos estados eletrônicos. Por exemplo, em situações onde existe uma forte correlação não-dinâmica no estado fundamental ou quando os estados eletrônicos possuem um caráter multiconfiguracional ou mistura de duplas excitações, o uso do TDDFT não é apropriado. O primeiro problema é mais pronunciado devido ao erro de auto-interação originário das aproximações feitas na construção dos funcionais. Isso porque apesar de, em princípio, o DFT ser capaz de descrever as energias de correlação estática e dinâmica, sendo formalmente uma teoria exata, a sua implementação não é, sendo fortemente dependente da escolha do funcional.

As aproximações disponíveis para os termos de troca e correção na descrição de correlação dinâmica, que é caracterizada pelas interações de curto alcance, são boas, porém a descrição dos efeitos de correlação estática, que é caracterizada pelas interações de longo alcance, são mais problemáticas. Esses erros podem ser diminuídos utilizando

funcionais com correção de longo alcance como, por exemplo, o CAM-B3LYP, LC- $\omega$ PBE e  $\omega$ B97XD.<sup>41,42</sup>

### 3. METODOLOGIA

Todas as moléculas apresentadas nesse trabalho foram estudadas com metodologias multiconfiguracionais CASSCF e CASPT2, sendo que o comportamento fotofísico das azido-benzoxazolas também foi estudado com metodologia DFT e TD-DFT. Portanto, esta seção será dividida em duas grandes partes, onde primeiramente será descrito o procedimento utilizado para a realização dos cálculos multiconfiguracionais e posteriormente o procedimento para o estudo no nível TD-DFT para as azido-benzoxazolas.

#### 3.1. Procedimento utilizado na realização dos cálculos multiconfiguracionais

As análises conformacionais das moléculas apresentadas na Figura 3 foram realizadas utilizando a metodologia DFT com o funcional PBE1PBE e conjunto de base cc-pVDZ.<sup>110,111</sup> Escolheu-se essa metodologia para a realização das análises conformacionais porque o seu custo computacional é menor do que as metodologias multiconfiguracionais. O programa utilizado para os cálculos de DFT foi o *Gaussian 16*.<sup>112</sup>

As geometria provenientes dos cálculos de DFT foram utilizadas como ponto de partida para as otimizações geométricas utilizando métodos multiconfiguracionais (CASSCF e CASPT2). O programa utilizado para a realização dos cálculos multiconfiguracionais foi o *OpenMolcas*. Este programa é uma versão aberta do programa *Molcas 8.2*.<sup>113</sup>

Para a realização dos cálculos CASSCF e CASPT2 é necessário escolher um espaço ativo. O EA deve conter orbitais que são julgados necessários para descrição adequada do problema químico que se deseja estudar.<sup>114,115</sup> Os orbitais no EA são escolhidos a partir dos orbitais canônicos gerados no cálculo de HF. Após escolhidos os orbitais do tipo HF para a composição do EA, realiza-se o cálculo de CASSCF. Ao final do cálculo, verifica-se se o EA é estável, ou seja, se o EA escolhido se manteve o mesmo transcorrido o cálculo. Diversos espaços ativos, compostos por diferentes combinações de orbitais, número de elétrons e número de estados na média

foram avaliados nas geometrias de equilíbrio das moléculas em estudo até se obter o que era estável, de um tamanho razoável devido ao alto custo computacional desse tipo de cálculo e que obtivesse a menor energia, visto que CASSCF é uma metodologia variacional.

Em todos os cálculos foram utilizados média de estados que é representado pela sigla SA (do inglês, *State Average*) para o CASSCF e MS (do inglês, *Multi-State*) para o CASPT2.

O conjunto de base utilizado em ambos os casos foi o ANO-S-VDZP.<sup>116</sup> Este conjunto de base possui qualidade *double zeta* e inclui funções de polarização. Bases do tipo ANO (do inglês *Atomic Natural Orbitals*) são baseadas no conceito de orbitais naturais atômicos, onde a letra S tem origem a palavra do inglês *small*, isso significa que o menor conjunto contraído é utilizado.

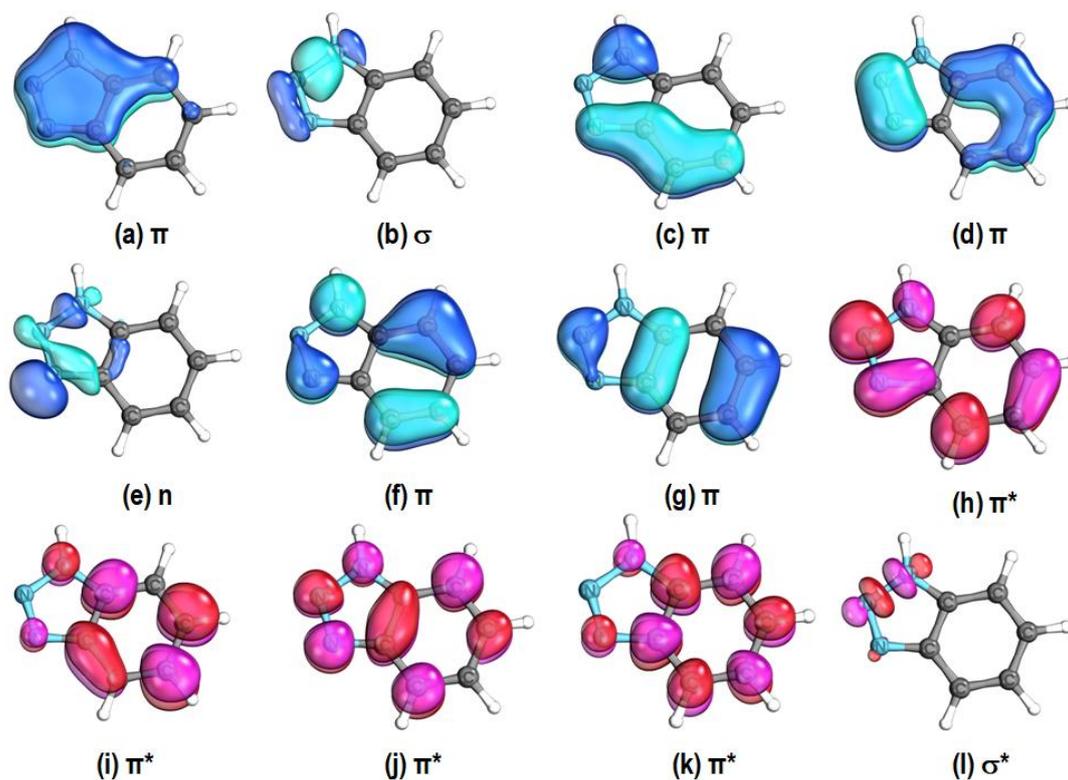
O critério de convergência de geometria utilizado em relação à mudança de energia e a norma do gradiente foram os critérios de Baker ( $1,0e^{-6}$  e  $3,0e^{-4}$  em relação à mudança de energia e à norma do gradiente respectivamente).<sup>117</sup> Nos cálculos de CASPT2 foi incluído um *level shift* de 1,0 u.a e o valor de IPEA utilizado foi o valor padrão de 0,25.

Mais detalhes sobre os espaços ativos e médias de estados (SA) escolhidos para cada composto estudado nesse trabalho serão mostradas e justificadas abaixo, separadamente para cada molécula.

### 3.1.1. *1H-1,2,3-Benzotriazol*

Para o *1H-1,2,3-benzotriazol*, os pontos mínimos, interseção cônica e pontos da coordenada de reação foram otimizados com um espaço ativo incluindo 14 elétrons distribuídos em 12 orbitais, o que é representado pelas siglas CASSCF(14,12) e CASPT2(14,12). O número de estados utilizado na média foi igual a 4, o que é representado pela sigla SA4 para o CASSCF e MS4 para o CASPT2. Assim, os pontos de mínimo foram otimizados com SA4-CASSCF(14,12) e as energias para essas geometrias foram novamente

computadas com MS4-CASPT2(14,12), a fim de incluir correlação dinâmica nos cálculos. Os orbitais incluídos no espaço ativo foram sete orbitais ocupados e cinco orbitais virtuais. Neste EA está incluso o par  $\sigma/\sigma^*$  ao longo da ligação N2-N1H, um orbital n do nitrogênio N1, cinco orbitais ligantes  $\pi$  e quatro orbitais virtuais  $\pi^*$ . Os orbitais que constituem o espaço ativo são mostrados na Figura 8. Estes orbitais foram renderizados com o programa *IboView*.<sup>118</sup> O espaço ativo escolhido foi mantido durante as otimizações de geometria subsequentes.



**Figura 8.** Espaço ativo do 1H-1,2,3-benzotriazol obtido com SA(4)-CASSCF(14,12) e função de base ANO-S-VZDP.

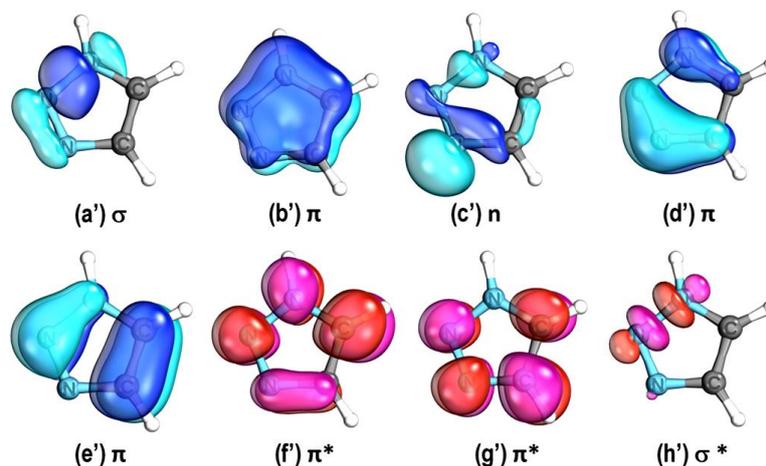
A interseção cônica  $S_1/S_0$  foi inicialmente otimizada no nível SA4-CASSCF(14,12). No entanto, as energias dos estados  $S_0$  e  $S_1$  calculadas com MS4-CASPT2(14,12) para esse ponto otimizado em CASSCF, não são degeneradas, ou seja, não representam o ponto de InCo para metodologia CASPT2. Devido a essa divisão usual de energia gerada quando se é calculada a correção de energia em CASPT2, a geometria da cônica foi calculada no nível MS4-CASPT2(12,11), até que os estados  $S_1$  e  $S_0$  se tornassem degenerados (diferença de energia de 0,1 eV entre os estados pode

ser considerado ponto de InCo). O espaço ativo foi diminuído devido ao aumento ao alto custo computacional de cálculos CASPT2, sendo que o orbital excluído do espaço ativo foi o orbital **a** da Figura 8. Para esta última geometria de InCo calculada, as energias foram aprimoradas utilizando MS4-CASPT2 (14,12).

As coordenadas de reação para essa molécula foram realizadas fazendo um *scan* relaxado no nível CASSCF. Na primeira coordenada, a ligação N2-N1H foi restrita e sendo aumentada gradativamente e otimizada a geometria do  $S_1$  para os vários pontos da coordenada de reação. Os pontos das coordenadas de reação foram otimizados com SA4-CASSCF (14,12), e as energias para essas geometrias foram novamente computadas com MS4-CASPT2(14,12). Observa-se que os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  ao longo da ligação N2-N1H foram incluídos de maneira proposital no espaço ativo, pois se espera, de acordo com o que se conhece da literatura, que a fotólise do 1H-1,2,3-benzotriazol passe pela quebra dessa ligação, assim justificando a inclusão desses orbitais no EA.<sup>24,79,119</sup> Na segunda coordenada, a ligação C1-N3 foi restrita e sendo aumentada gradativamente e otimizada a geometria do estado fundamental com CASSCF para todos os pontos de comprimento dessa ligação. Ao final, foram realizadas correções de energia com o nível MS4-CASPT2 (14,12) para todos os pontos dessa coordenada.

### 3.1.2. 1H-1,2,3-Triazol

Para o 1H-1,2,3-triazol os pontos de mínimos, ponto de InCo e pontos da coordenada de reação foram otimizados com espaço ativo, incluindo 10 elétrons e 8 orbitais considerando média de 5 estados (SA5-CASSCF(10,8) e MS5-CASPT2 (10,8)). Os orbitais incluídos no espaço ativo foram cinco orbitais ocupados e três orbitais virtuais. Neste EA está incluso o par  $\sigma/\sigma^*$  ao longo da ligação N2-N1H, um orbital n do nitrogênio N1, três orbitais ligantes  $\pi$  e dois orbitais virtuais  $\pi^*$ . Esse espaço ativo foi mantido durante as otimizações de geometria subsequentes. Todos os orbitais incluídos no EA são mostrados na Figura 9. Estes orbitais foram renderizados com o programa *IboView*.



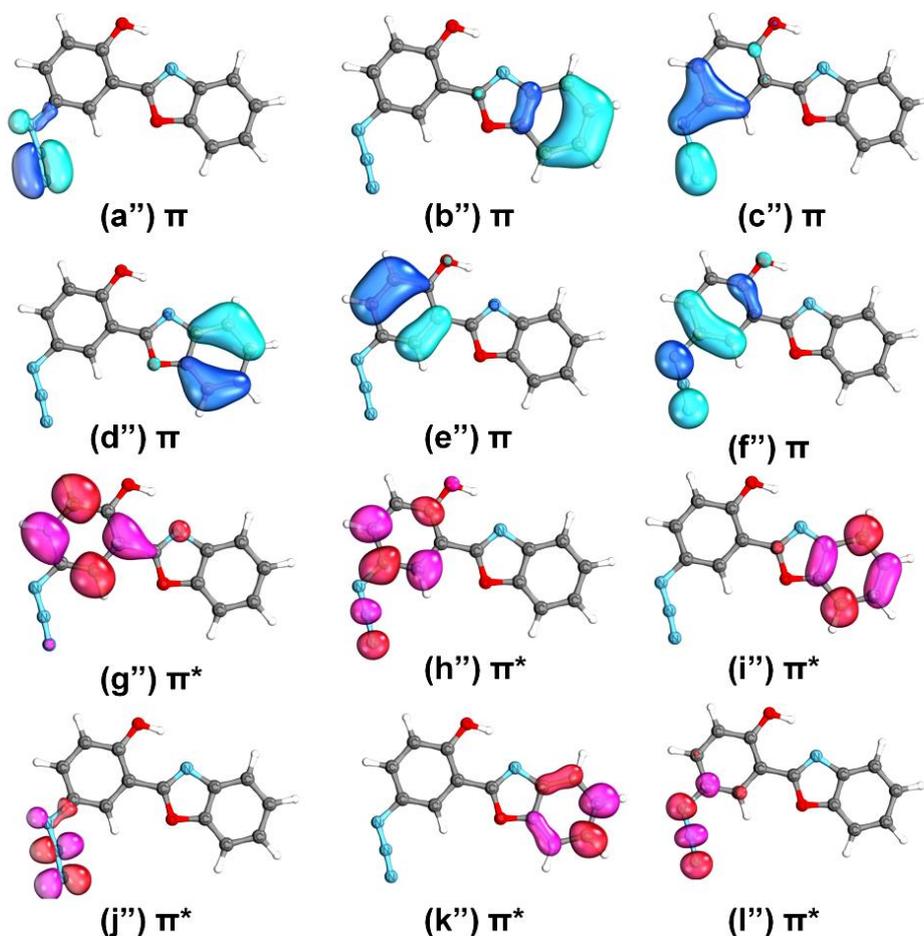
**Figura 9.** Espaço ativo do 1H-1,2,3-triazol obtido com SA(5)-CASSCF(10,8) e função de base ANO-S-VZDP.

Devido à simplicidade da molécula 1H-1,2,3-triazol, visto que é uma molécula rígida e de poucos átomos, as coordenadas de reação foram realizadas com as metodologias CASSCF e CASPT2 (otimização geométrica e cálculo de energia em CASPT2). As coordenadas foram obtidas efetuando um *scan* relaxado da molécula com níveis SA5-CASSCF(10,8) e MS5-CASPT2(10,8). Na primeira coordenada, a ligação N2-N1H foi restrita e sendo aumentada gradativamente e otimizada a geometria do S<sub>1</sub> para os vários pontos da coordenada de reação. Observa-se que os orbitais  $\sigma/\sigma^*$  ao longo da ligação N2-N1H foram incluídos de maneira proposital no espaço ativo, visto que se espera, de acordo com o que se conhece da literatura, que a fotólise do 1H-1,2,3-triazol passe pela quebra dessa ligação, assim justificando a inclusão desses orbitais no EA.<sup>26,84</sup> Na segunda coordenada a ligação C1-N3 foi restrita e sendo aumentada gradativamente e otimizada a geometria do S<sub>0</sub> para todos os pontos de comprimento dessa ligação.

### 3.1.3. Azido Benzoxazola I

Para a azido benzoxazola I (nome IUPAC: 2-(5-azido-2-hidroxifenil)benzoxazol) os pontos mínimos e o ponto de InCo foram otimizados com um espaço ativo incluindo 12 elétrons distribuídos em 12 orbitais e média de 3 estados (SA3-CASSCF(12,12)). Os orbitais incluídos no espaço ativo foram seis orbitais ocupados e seis orbitais virtuais. Estes orbitais levam em

conta os primeiros seis orbitais ocupados de menor energia, onde todos são orbitais do tipo  $\pi$  e os seis primeiros orbitais desocupados de maior energia, onde todos são orbitais do tipo  $\pi^*$ . Esse espaço ativo foi mantido durante as otimizações de geometria subsequentes. Os orbitais que constituem o espaço ativo são mostrados na Figura 10, onde foram renderizados com o programa *IboView*.



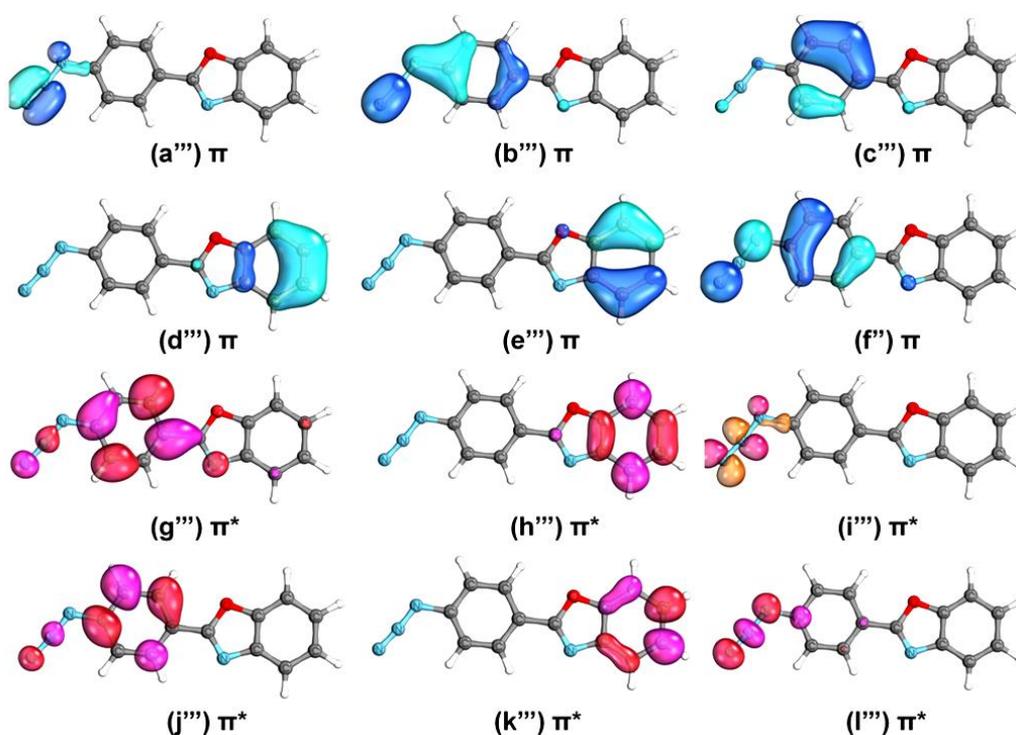
**Figura 10.** Espaço ativo da azido benzoxazola I obtido com SA(3)-CASSCF(12,12) e função de base ANO-S-VZDP.

Para a correção de energia, cálculos *single point* no nível CASPT2 foram realizados com média de cinco estados (MS7-CASPT2(12,12)). No entanto, a energia dos estados  $S_0$  e  $S_1$  calculadas em CASPT2 para o ponto de cônica otimizado em CASSCF não são degeneradas, ou seja, não representam o ponto de InCo para a metodologia CASPT2. No entanto, não foi possível otimizar o ponto de InCo com nível CASPT2 devido à complexidade do sistema, visto que a molécula por mais que seja rígida, apresenta um número

de átomos pesados<sup>9</sup> muito grande (aproximadamente 10 átomos otimizações geométricas em nível CASPT2 se torna muito custoso) para quando se deseja trabalhar com cálculos no nível CASPT2. Sendo assim, a interseção cônica foi otimizada com SA3-CASSCF(12,12).

#### 3.1.4. Azido Benzoxazola II

Para a azido benzoxazola II (nome IUPAC: 2-(4-azido-fenil)benzoxazol) os pontos mínimos e o ponto de InCo foram otimizados com um espaço ativo incluindo 12 elétrons distribuídos em 12 orbitais e média de 3 estados (SA3-CASSCF(12,12)). O espaço ativo da azida II foi semelhante ao da azida I, onde foram incluídos seis orbitais ocupados e seis orbitais virtuais. Sendo eles, os primeiros seis orbitais ocupados menos energéticos, todos orbitais  $\pi$ , e os seis primeiros orbitais desocupados de maior energia, todos orbitais  $\pi^*$ . Esse espaço ativo foi mantido durante as otimizações de geometria subsequentes. Os orbitais que constituem o espaço ativo são mostrados na Figura 11, onde foram renderizados com o programa *IboView*.



**Figura 11.** Espaço ativo da azido benzoxazola I obtido com SA(3)-CASSCF(12,12) e função de base ANO-S-VZDP.

<sup>9</sup> Em química computacional é usual chamar o hidrogênio de átomo “leve” e os demais de átomos “pesados”.

Para a correção de energia, cálculos *single point* em nível CASPT2 foram realizados incluindo uma média de 5 estados (MS5-CASPT2). A interseção cônica  $S_1/S_0$  foi inicialmente otimizada no nível SA3-CASSCF(12,12). Essa azida também apresentou uma divisão usual de energia gerada quando a correção de energia com MS3-CASPT2(12,12) para esse ponto de cônica. No entanto, não foi possível calcular o ponto de InCo com nível CASPT2 pelo mesmo motivo da azido benzoxazola I. Sendo assim, a interseção cônica foi otimizada com SA3-CASSCF(12,12).

### 3.2. Procedimento utilizado na realização dos cálculos TD-DFT das azidas I e II

As otimizações geométricas do estado fundamental e do primeiro estado excitado das azido benzoxazolas foram realizadas em nível DFT e as transições verticais foram computadas utilizando TD-DFT. O conjunto de base cc-pVDZ foi utilizado para otimizações de geometria.<sup>111</sup> Para computar as transições verticais, necessitam-se funções de base difusas, pois são regiões assintóticas do sistema molecular, onde há decaimento exponencial de densidade eletrônica, por conta disso requerem o uso desse tipo de função. Devido a isso, os cálculos das transições verticais foram realizados com conjunto de bases jun-cc-pVTZ. O conjunto de bases jun-cc-pV\*Z, conhecidas como bases *calendário*<sup>h</sup>, foi utilizado porque apresenta um custo computacional menor do que um conjunto de base *aug*, uma vez que esses conjuntos de base são construídos diminuindo o número de 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 angular mais alto de todos os outros átomos.<sup>120</sup> Mesmo com menos funções difusas que o conjunto de base *aug*, o conjunto de base *jun* apresenta, na grande maioria das vezes, resultados satisfatórios e com uma boa relação custo/benefício.

O funcional escolhido para a realização dos cálculos é um que combina as qualidades híbridas de B3LYP e correções de longo alcance: o CAM-B3LYP.<sup>121</sup> Esse funcional foi escolhido porque mostra bons resultados para uma série de aplicações, especialmente em cálculos TD-DFT.<sup>60,61</sup> O efeito do solvente foi considerado em todos os cálculos com PCM ( do inglês *Polarizable Continuum Model*), e os solventes considerados foram acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN), diclorometano (DCM) e etanol (EtOH).<sup>123</sup> Os NTO's (sigla do inglês para *Natural Transition Orbital*) foram computados.<sup>124</sup> Optou-se por trabalhar com NTOs já que essas azidas em acetonitrila e etanol obtiveram múltiplas contribuições para a primeira transição, dificultando sua descrição qualitativa. Os NTOs simplificam

---

<sup>h</sup> 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.

a interpretação das transições, fornecendo uma representação compacta da matriz de densidade de transição. Todos os cálculos descritos acima foram calculados usando o pacote *Gaussian 16*. Para verificar se a azido benzoxazola I apresenta transferência de carga, ou seja, verificar se essas azidas possui PET, cálculos do descritor de transferência de carga índice  $D_{CT}$  foram realizados.<sup>125</sup> Também foi verificado se a azido benzoxazola II apresenta transferência de carga, para isso utilizou-se o descritor índice  $\Delta r$  foi para medir o comprimento de transferência de carga durante a excitação dos elétrons.<sup>126</sup> O descritor  $\Delta r$  baseia-se nos centroídeos de carga dos orbitais envolvidos nas excitações e pode ser interpretado em termos da distância lacuna-elétron. O descritor de transferência de carga índice  $D_{CT}$  e o índice  $\Delta r$  foram computados com o programa *Multiwfn*.<sup>127</sup>

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção será dividida em cinco partes. Nas quatro primeiras subseções serão apresentados os resultados obtidos separadamente para os quatro sistemas estudados nesse trabalho. Por último, a quinta subseção apresentará a comparação entre os resultados obtidos separadamente para cada sistema.

### 4.1. 1*H*-1,2,3-Benzotriazol

As discussões dos resultados serão iniciados analisando o que está ocorrendo na região de Franck-Condon, isto é, primeiramente será feita a análise das transições verticais da molécula. A primeira transição vertical, ou seja, a transição para o estado  $S_1$ , apresentou três importantes contribuições, sendo todas elas de caráter  ${}^1\pi\pi^*$ . No entanto, a contribuição com maior peso envolve os orbitais **g** e **h** (Figura 8), sendo essa transição do HOMO para o LUMO. A contribuição com segundo maior peso é envolvendo os orbitais **f** e **h**, ou seja, uma transição do HOMO-1→LUMO e a contribuição com menor peso envolve os orbitais **g** e **i**, isso é do HOMO→LUMO+1.

As transições para o estado  $S_2$  também foram investigadas. O estado  $S_2$  também possui caráter  ${}^1\pi\pi^*$  e apresenta duas contribuições significativas: a contribuição com maior peso envolve os orbitais **g** e **h** (HOMO→LUMO) e a contribuição de segundo maior peso envolve os orbitais **f** e **h** (HOMO-1→LUMO).

O estado  $S_3$  possui uma transição que se destaca das demais, sendo essa transição de caráter  ${}^1n\pi^*$ . Os orbitais envolvidos nessa transição são o **e** e o **h**.

Para fazer um mapeamento completo da fotofísica do 1*H*-1,2,3-benzotriazol, os estados tripletes também foram computados. Na Tabela 1 estão mostradas as energias, as forças de oscilador e o caráter dos três primeiros estados excitados singletes ( $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ ) e tripletes ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) do benzotriazol. Analisando essa tabela, pode-se ver que o estado  $S_2$  tem energia cerca de 1 eV maior que o estado  $S_1$ , e que os estados  $S_2$  e  $S_3$  têm energias

muito próximas, onde o estado  $S_3$  possui energia um pouco menor que o estado  $S_2$ . Nota-se também que as forças de oscilador para estes três estados possuem magnitude similar.

Pelos valores da Tabela 1, pode-se notar que todos os estados tripletes possuem caráter  ${}^3\pi\pi^*$ . O estado  $T_3$  é o único estado triplete que tem energia próxima suficiente de um estado singlete, no caso o estado  $S_1$ , para haver cruzamento intersistemas efetivo (para haver ISC efetivo a diferença de energia entre os estados deve ser em torno de até 0,3-0,4 eV). Por outro lado, o estado  $S_1$  e o estado  $T_1$  possuem caráter  ${}^1\pi\pi^*$  e  ${}^3\pi\pi^*$  respectivamente e, portanto, o ISC entre esses estados deve ser insignificante de acordo com as regras de El-Sayed.<sup>i</sup> Com isto, pode-se assumir que a fotólise do 1*H*-1,2,3-benzotriazol não envolve estados tripletes.

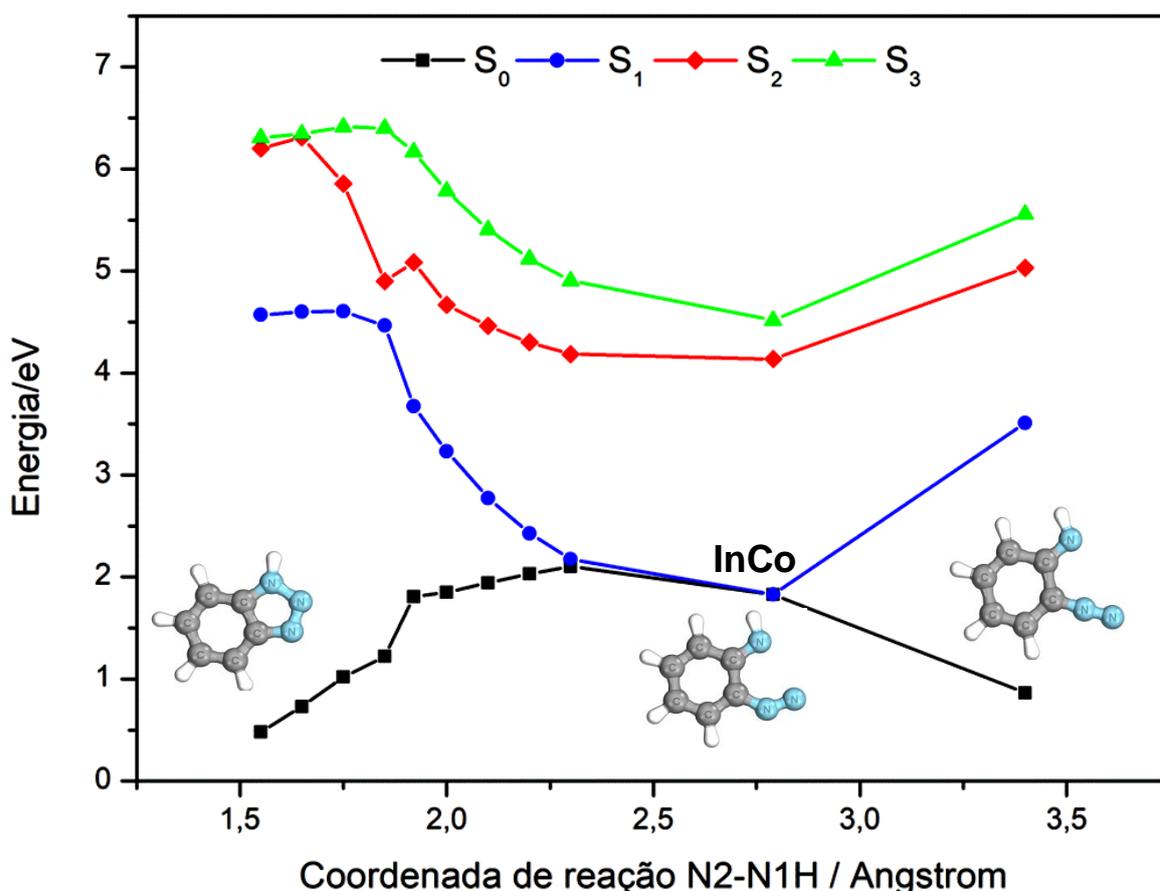
**Tabela 1.** Energias de excitação vertical ( $\Delta E_{\text{vert}}$ ), força do oscilador ( $f_{\text{osc}}$ ) e a principal configuração dos três primeiros estados excitados tripletes e singletes do 1*H*-1,2,3-benzotriazol. Esses resultados foram obtidos a partir da geometria otimizada do  $S_0$  com nível SA4-CASSCF com a energia corrigida no nível MS4-CASPT2.

	Configuração	$\Delta E_{\text{vert}}$	$f_{\text{osc}}$
$S_1$	${}^1\pi\pi^*$	4,63	0,06145
$S_2$	${}^1\pi\pi^*$	5,61	0,07154
$S_3$	${}^1n\pi^*$	5,52	0,01318
$T_1$	${}^3\pi\pi^*$	3,51	0,0007096
$T_2$	${}^3\pi\pi^*$	3,90	0,0006068
$T_3$	${}^3\pi\pi^*$	4,91	0,001417

Após a análise das transições verticais, realizou-se a construção da coordenada de reação ao longo da ligação N2-N1H. Esta coordenada de reação está apresentada nas Figuras 23 e 24. Para isso, foram investigadas as curvas de energia potencial considerando a dissociação a partir do mínimo

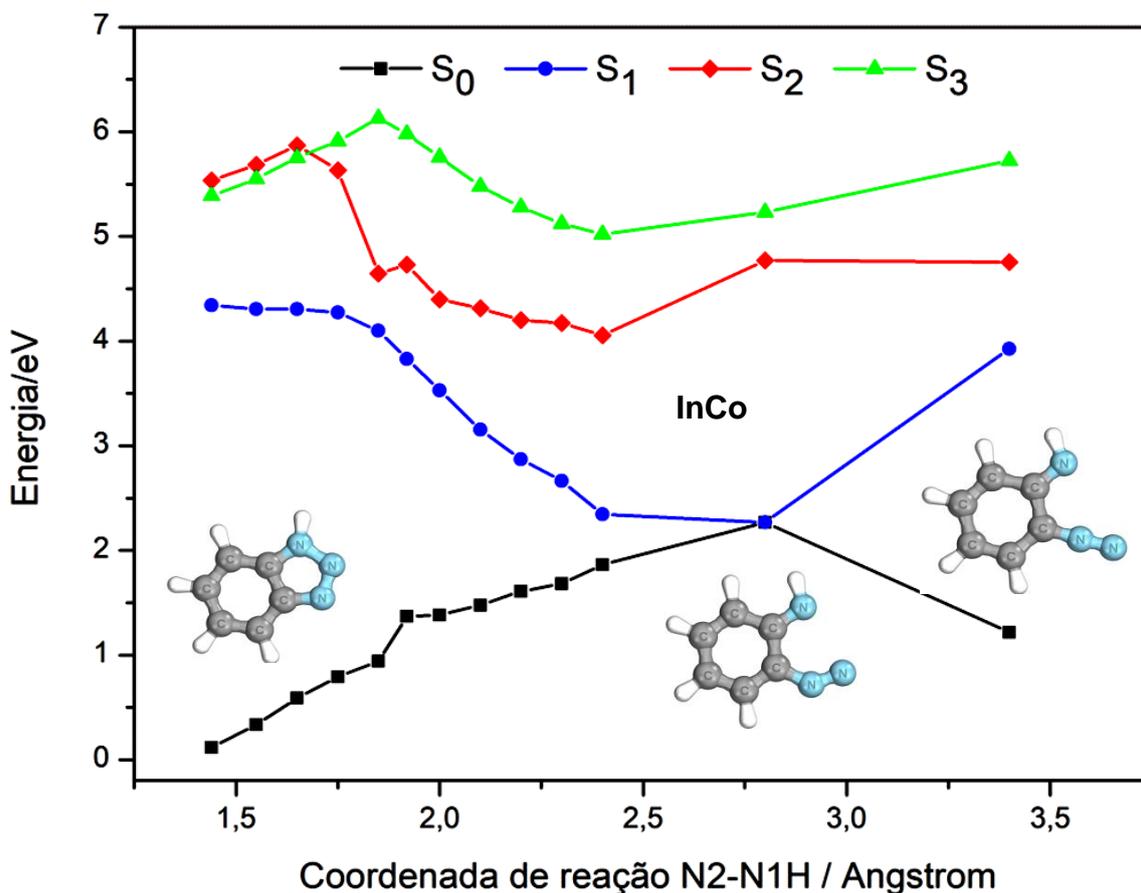
<sup>i</sup> A regra de El-Sayed afirma que a taxa de ISC é relativamente grande se essa transição não radiativa envolve uma mudança do tipo de orbital molecular. Por exemplo, um estado singlete  ${}^1\pi\pi^*$  pode fazer a transição para um estado triplete  ${}^3n\pi^*$ , no entanto não pode fazer a transição para um estado triplete  ${}^3\pi\pi^*$  e vice-versa. Nota-se que se há mudança do tipo de orbital molecular na transição (mudança de simetria), conseqüentemente o momento de dipolo de transição é maior, e por conta disso, a probabilidade da transição ocorrer é maior.

encontrado para o  $S_1$  a partir de otimizações geométricas no nível SA4-CASSCF(14,12). Na Figura 12, todos os pontos da curva foram otimizados nível SA4-CASSCF(14,12) e suas energias relativas foram calculadas a partir das energias absolutas no nível SA4-CASSCF(14,12). Já na Figura 13, todos os pontos da curva foram otimizados nível SA4-CASSCF(14,12) e suas energias foram corrigidas com MS4-CASPT2(14,12), assim suas energias relativas foram calculadas a partir das energias absolutas no nível MS4-CASPT2(14,12). As curvas mostradas das Figuras 12 e 13 representam as energias correspondentes aos quatro estados computados. Nestas coordenadas fez-se um *scan* relaxado ao longo da ligação N2–N1H, onde esta ligação foi sendo aumentada a partir da estrutura de mínimo encontrada em SA4-CASSCF. Todos os pontos destas coordenadas foram otimizados para o primeiro estado excitado.



**Figura 12.** Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação N2–N1H iniciadas a partir do mínimo encontrado para o  $S_1$  a partir de otimizações geométricas no nível SA4-CASSCF(14,12).

O primeiro ponto das curvas corresponde a geometria de mínimo encontrada a partir de otimizações geométricas no nível SA4-CASSCF(14,12) para o estado  $S_1$ . Os demais pontos foram obtidos realizando um *scan* relaxado ao longo da ligação N2-N1H para o mesmo estado. Pode-se observar a partir das curvas de energia potencial apresentada na Figura 12, onde as energias relativas foram calculadas a partir das energias absolutas CASSCF, que existe um mínimo local no  $S_1$ . Esse mínimo local é muito instável, uma vez que a barreira a ser vencida é extremamente pequena (cerca de 0,03 eV). Com isso, podemos atribuir que a molécula ultrapassa essa barreira muito facilmente e entra em um estado dissociativo até encontrar o ponto de cônica. No ponto de cônica a ligação N2-N1H esta rompida, sendo que a distância entre o N1 e N2 é cerca de 2,8 Å.



**Figura 13.** Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação N2-N1H iniciadas a partir do mínimo encontrado para o  $S_1$  a partir de otimizações geométricas no nível SA4-CASSCF(14,12), com a energia corrigida com MS4-CASPT2.

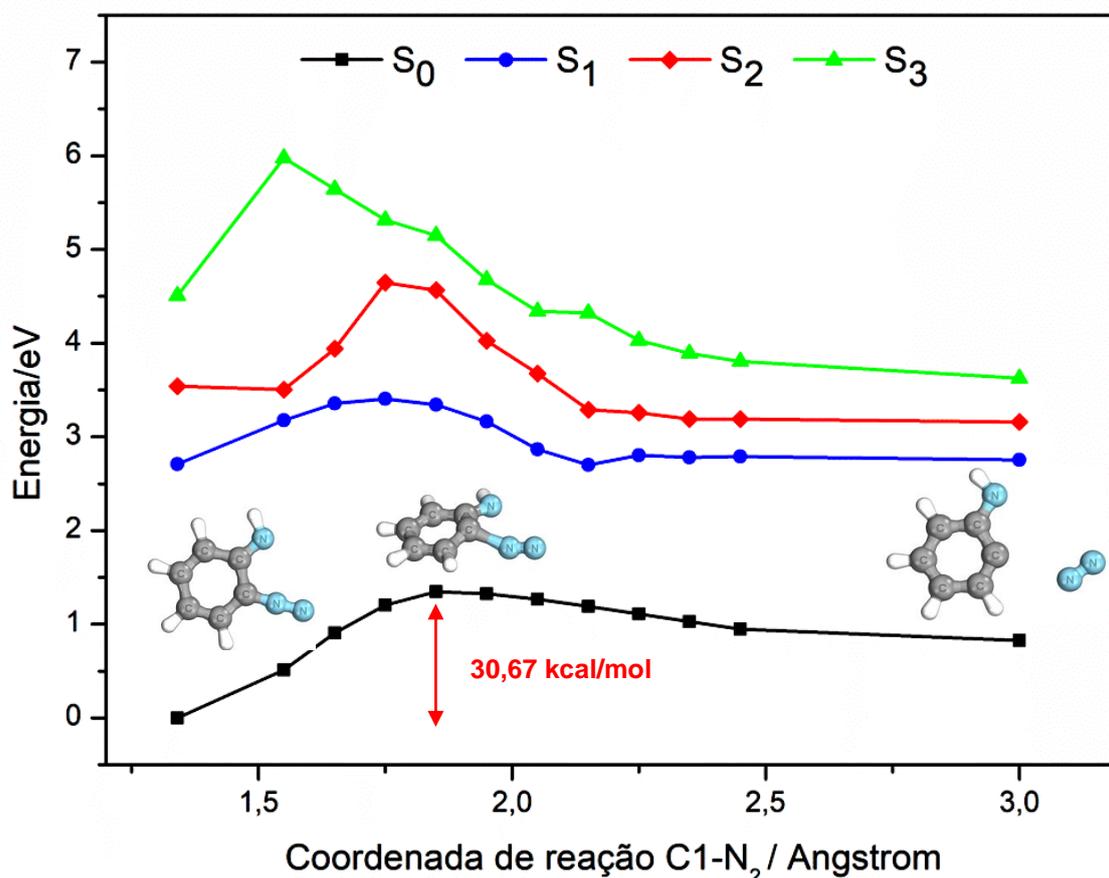
Quando as energias são corrigidas com MS4-CASPT2(14,12) para os pontos de geometria obtidos com SA4-CASSCF(14,12), como mostra a Figura 13, pode-se perceber que a molécula não tem um mínimo no primeiro estado excitado, ou seja, a molécula apresenta um  $S_1$  com caráter dissociativo e vai diretamente para ponto de InCo sem nenhuma barreira a ser vencida.

Ao contrário dos trabalhos teóricos presentes na literatura sobre o 1*H*-1,2,3-benzotriazol, que mostram que o primeiro estado excitado desta molécula apresenta um mínimo próximo da região de Franck-Condon,<sup>10,72</sup> observamos que descrevendo esse sistema com um nível alto de cálculo, onde é inserindo correlação estática e dinâmica no sistema com a metodologia CASPT2, o primeiro estado excitado não apresenta um mínimo estável próximo à região de Franck-Condon. O primeiro estado excitado é dissociativo até chegar ao ponto de degenerescência entre os estados  $S_0$  e o  $S_1$ , alcançado isso, a molécula volta para o estado fundamental passando por um ponto de cônica. Pelas superfícies de energia potencial apresentadas nas Figuras 12 e 13, observa-se também outro ponto de cônica entre os estados  $S_2$  e  $S_3$ .

Depois de encontrado a geometria do ponto de cônica, essa geometria foi utilizada como ponto de partida para calcular a otimização geométrica do  $S_0$ , a fim de analisar como essa molécula volta para o estado fundamental depois de ter passado pela cônica. Depois de relaxada para o  $S_0$ , essa molécula apresentou uma geometria com o anel triazol aberto, onde a distância entre os nitrogênios 1 e 2 é de 3,4 Å. Essa geometria pode ser vista na Figura 16, onde é a estrutura II.

A literatura mostra que o produto de fotólise do 1*H*-1,2,3-benzotriazol, isso, é a espécie que é formada depois que passa pela cônica (estrutura II) é muito instável à temperatura ambiente.<sup>24,25,79,119</sup> Essa espécie sofre instrução de  $N_2$  formando um diradical no estado fundamental. Este diradical tripleto foi caracterizado por ESR a 77-200 K.<sup>79</sup> O diradical formado é muito instável e pode se interconverter em cianociclopentadieno por rearranjo de Hetero-Wolff, ou pode reagir com espécies presentes no ambiente, como a água, formando diversos produtos, como anilina, 2-aminofenol, 3-aminofenol, entre outros.<sup>25</sup> Em vista disso, uma segunda coordenada de reação foi construída para investigar

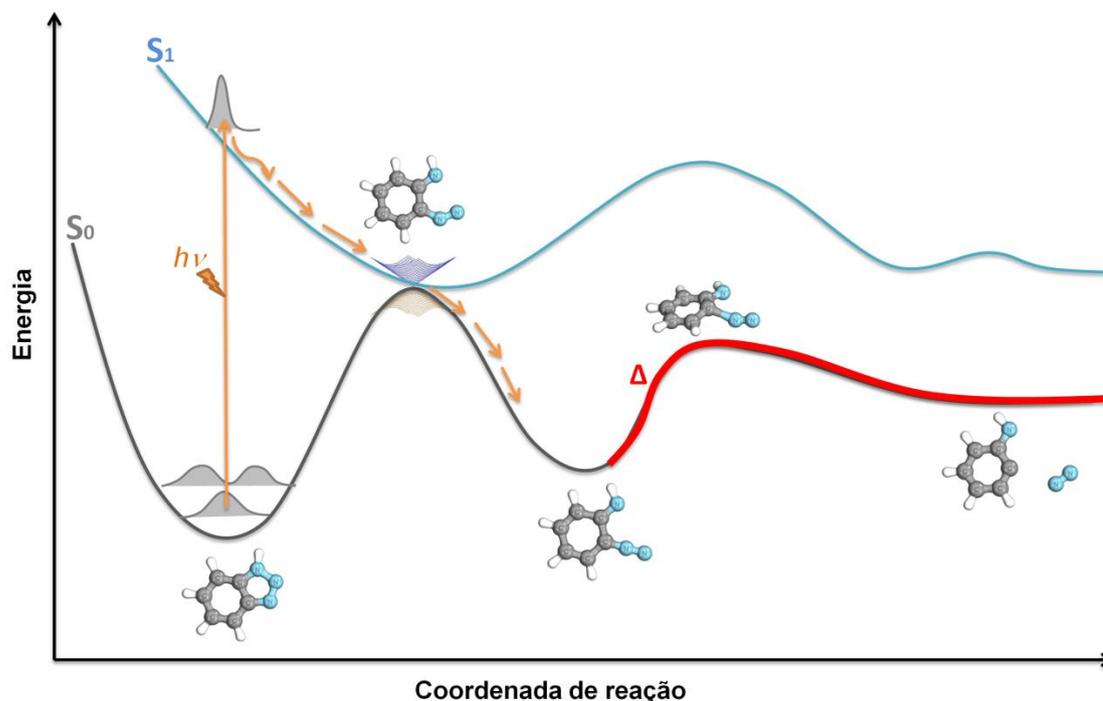
a instrução de  $N_2$  e o caráter do diradical formado. A Figura 14 apresenta as curvas de energia potencial considerando a dissociação da ligação  $C1-N_2$  a partir do mínimo encontrado para o  $S_0$  da espécie II. Observa-se que a energia de ativação teórica encontrada pelos cálculos utilizando o protocolo CASPT2//CASSCF foi de 30,67 kcal/mol. Nota-se que o mecanismo dessa instrução não envolve estados excitados, ou seja, a reação é térmica, visto que a barreira encontrada para o estado  $S_1$  é muito grande para ser excedida. Experimentalmente, as energias de ativação para decomposição de azidas e compostos diazo com eliminação de nitrogênio são da ordem de 38–40 kcal/mol.<sup>84</sup>



**Figura 14.** Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação  $C1-N_2$  iniciadas a partir do mínimo do  $S_0$  em SA4-CASSCF com a energia corrigida com MS4-CASPT2.

A partir das curvas de energia potencial obtidas para a quebra da ligação  $N_2-N_1H$  (Figura 13) e para a instrução de  $N_2$  (Figura 14), construiu-se um esquema ilustrativo do mecanismo de fotólise do benzotriazol apresentado na

Figura 15. Essa imagem apresenta o perfil qualitativo das curvas de energia potencial dos estados  $S_0$  e  $S_1$  para a coordenada de reação construída ao longo da ligação N2-N1H.

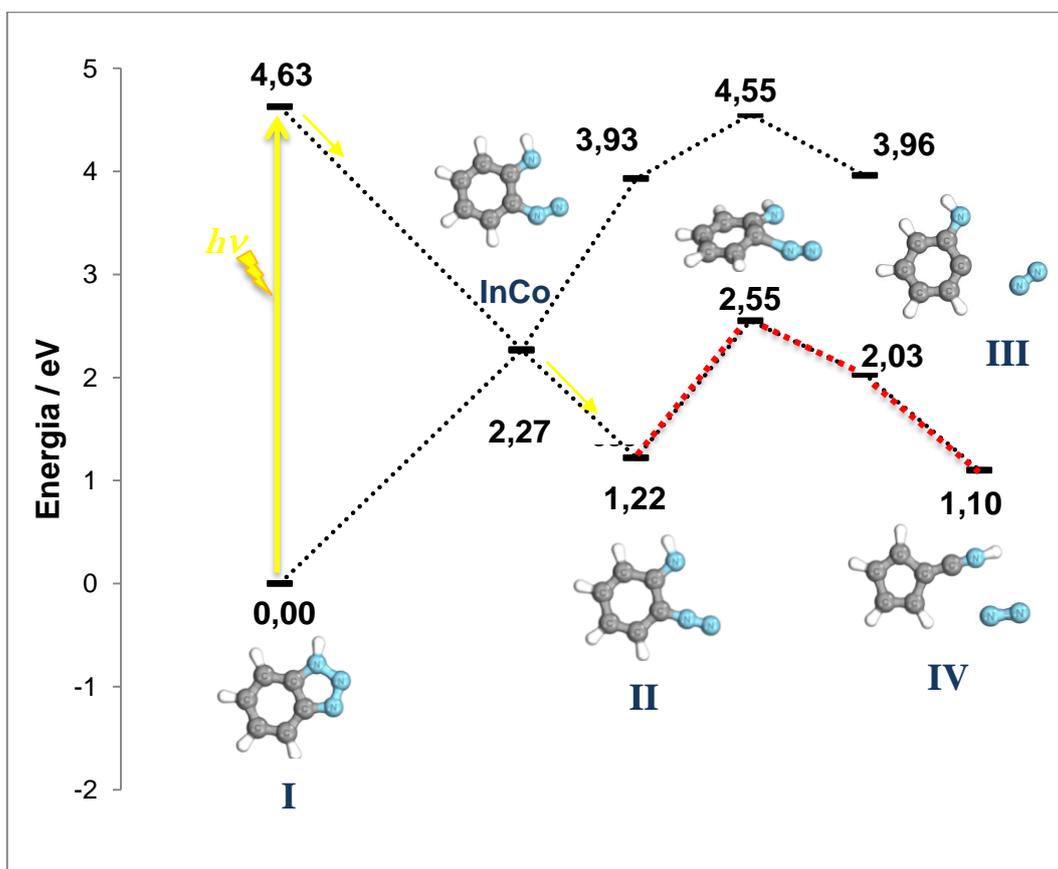


**Figura 15.** Curva de energia potencial esquemática da fotodissociação do 1H-1,2,3-benzotriazol.<sup>j</sup>

Na Figura 16 foi construído um gráfico esquemático com energias relativas a fim de demonstrar todas as principais espécies envolvidas na fotólise do 1H-1,2,3-benzotriazol. O primeiro passo da reação é a abertura do anel triazol que ocorre quando o 1H-1,2,3-benzotriazol passa ao estado excitado e não há barreira até o InCo. Quando esta espécie retorna ao estado fundamental, nova espécie é formada, com 1,22 eV acima do 1H-1,2,3-benzotriazol no estado fundamental. A última espécie formada é muito instável e sofre instrução da molécula de  $N_2$  por uma reação térmica formando um diradical. A barreira energética para esta etapa, como mencionada anteriormente é de 30,67 kcal/mol. Podemos ver que a barreira energética do

<sup>j</sup> O primeiro passo é a excitação do 1H-1,2,3-benzotriazol para o estado  $S_1$  e a subsequente desativação por InCo. O 1H-1,2,3-benzotriazol retorna ao estado fundamental em uma espécie menos estável onde o anel triazol está aberto. Essa espécie sofre instrução de gás nitrogênio termicamente (curva vermelha) formando um diradical.

$S_1$  encontrada para a instrução de  $N_2$  é relativamente grande para ser ultrapassada no estado excitado (0,62 eV, ou seja, 14,30 kcal/mol), por conta disso essa barreira é dificilmente ultrapassada. Além disso, nota-se que a espécie II ao ser excitada tende a retornar para o ponto de cônica (que está mais baixo em energia e é um mínimo), e após passar pelo ponto de cônica, retorna para a espécie II. Por esses motivos, a etapa de instrução de nitrogênio é sempre térmica e nunca fotoquímica, diferente do que é sugerido em alguns trabalhos reportados na literatura.<sup>79,128</sup> O diradical formado após a saída de  $N_2$  se interconverte em cianociclopentadieno através do rearranjo de Hetero-Wolff. Acredita-se que a espécie ao chegar no ponto de cônica, possui energia cinética alta o suficiente para vencer a barreira de 30,67 kcal/mol para ocorrer a liberação de gás nitrogênio.



**Figura 16.** Pontos críticos otimizados do 1H-1,2,3-benzotriazol calculados com otimização geométrica em SA4-CASSCF(14,12) e correção de energia com MS4-CASPT2(14,12).

#### 4.2.1 *H*-1,2,3-Triazol

O processo de fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol segue um caminho muito similar ao proposto para o 1*H*-1,2,3-benzotriazol mostrado na Figura 15. O sistema é fotoexcitado para o estado  $S_1$  e desativa através de InCo seguida pela quebra da ligação N2-N1H. Depois de passar pelo ponto de cônica, a molécula ao retornar para o estado fundamental, retorna em uma espécie pouco estável e quase que instantaneamente sofre instrução de gás nitrogênio formando um diradical. Os resultados que geraram essas afirmações serão mostrados ao longo do subcapítulo.

Assim como para o benzotriazol, vamos começar as discussões do triazol analisando a região de Franck-Condon. Observou-se que o estado  $S_1$  apresenta duas contribuições que se destacam das demais. A contribuição com maior peso envolve os orbitais  $e'$  e  $f'$  (orbitais mostrados na Figura 9), sendo essa transeção do HOMO→LUMO. A segunda contribuição envolve os orbitais  $d'$  e  $f'$ , sendo essa transição do HOMO-1→LUMO. Pode-se ver que orbitais envolvidos nessas duas contribuições, que são os orbitais  $d'$ ,  $e'$  e  $f'$  são todos orbitais do tipo  $\pi$ . Logo o estado  $S_1$  tem caráter  $^1\pi\pi^*$ .

O estado  $S_2$  apresenta uma contribuição que se destaca das demais. Esta contribuição envolve os orbitais  $c'$  e  $f'$ , sendo essa transição do HOMO-2→LUMO. O orbital  $c'$  é um orbital do tipo  $n$ , e o orbital  $f'$  é um orbital do tipo  $\pi$ , como pode ser visto na Figura 9, logo o estado  $S_2$  tem caráter  $^1n\pi^*$ .

O estado  $S_3$  possui três contribuições que se destacam das demais. A contribuição com maior peso envolve os orbitais  $e'$  e  $f'$  (HOMO→LUMO), a segunda de maior peso envolve orbitais  $e'$  e  $g'$  (HOMO→LUMO+1) e a com terceiro maior peso envolve os orbitais  $d'$  e  $f'$  (HOMO-1→LUMO). Observando os orbitais envolvidos nessa transição, podemos ver que são todos do tipo  $\pi$ , logo o caráter da transição é  $^1\pi\pi^*$ .

Na Tabela 2 estão mostradas as energias, as forças de oscilador e o caráter dos três primeiros estados excitados singletes ( $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ ) e tripletes ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) do triazol. Pode-se ver que o estado  $S_1$  e  $S_2$  têm energias muito próximas (diferença de 0,03 eV), já o estado  $S_3$  tem energia de 0,87 eV maior

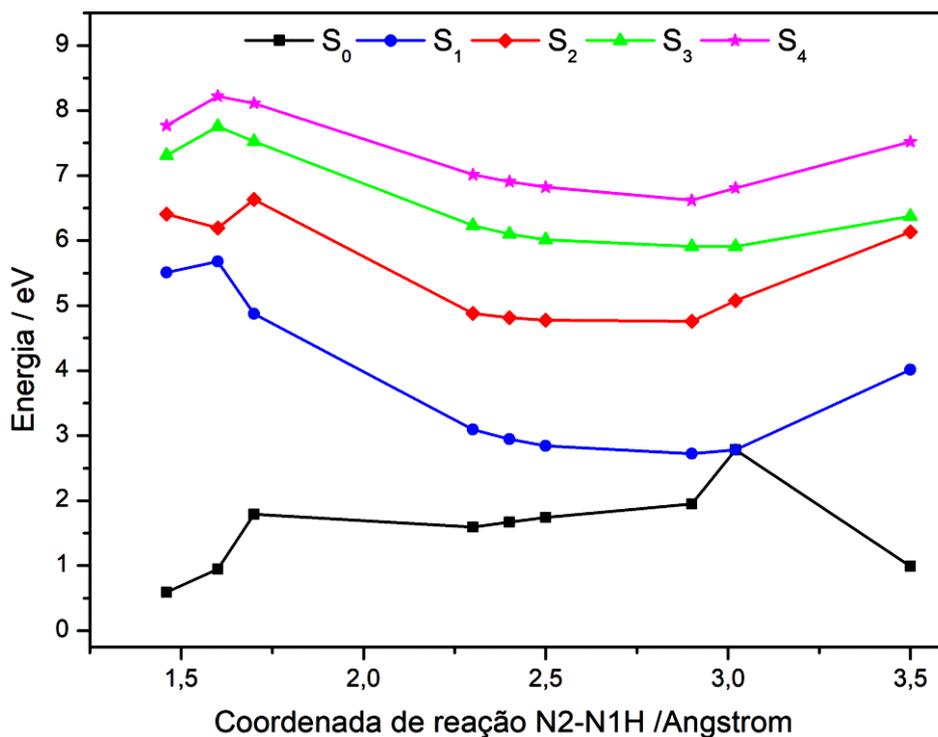
que o estado  $S_2$ . As forças de oscilador para estes três estados tem magnitude similar, sendo que a maior é a do estado  $S_1$ .

A fim de mapear toda a fotofísica envolvida no 1*H*-1,2,3-benzotriazol, os estados tripletes também foram calculados. Pela Tabela 2, pode-se notar que nenhum estado triplete possui energia próxima suficiente de um estado singlete para haver ISC. Com isto, pode-se assumir que a fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol não envolve estados tripletes.

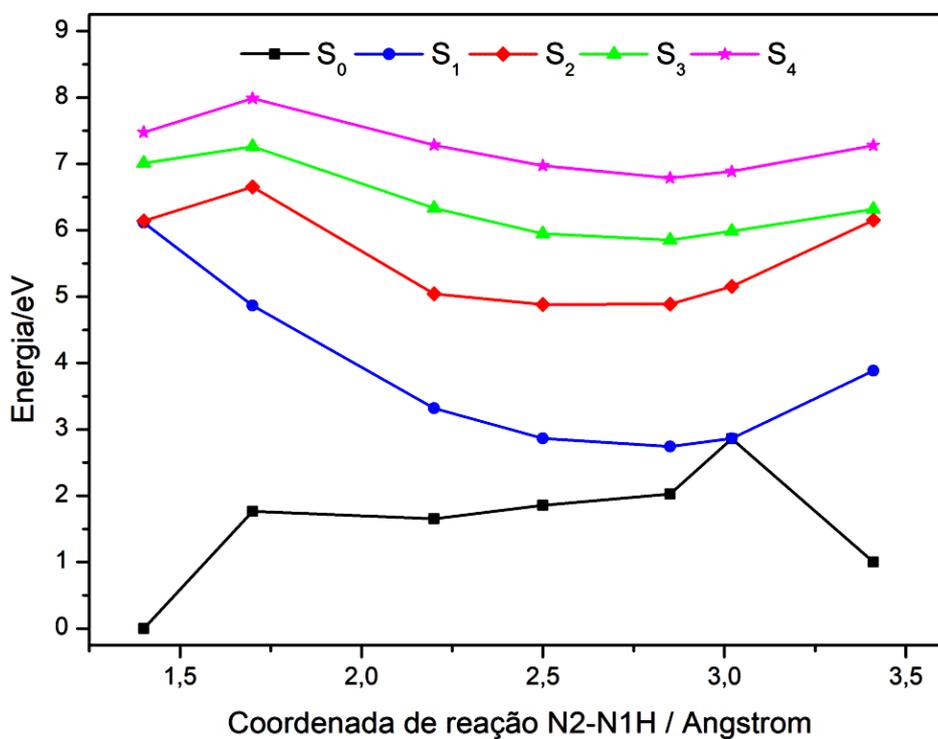
**Tabela 2.** Energias de excitação vertical ( $\Delta E_{\text{vert}}$ ), força do oscilador ( $f_{\text{osc}}$ ) e a principal configuração dos quatro primeiros estados excitados do 1*H*-1,2,3-triazol. Os cálculos foram feitos com nível MS5-CASPT2.

	<b>Configuração</b>	$\Delta E_{\text{vert}}$	$f_{\text{osc}}$
<b>S<sub>1</sub></b>	$1\pi\pi^*$	6,11	0,082395
<b>S<sub>2</sub></b>	$1n\pi^*$	6,14	0,012916
<b>S<sub>3</sub></b>	$1\pi\pi^*$	7,01	0,014978
<b>T<sub>1</sub></b>	$3\pi\pi^*$	4,58	0,000000
<b>T<sub>2</sub></b>	$3n\pi^*$	4,43	0,000000
<b>T<sub>3</sub></b>	$3\pi\pi^*$	5,52	0,000000

Após a análise das transições verticais, realizou-se a construção da coordenada de reação ao longo da ligação N2-N1H. Para isso, foram realizadas otimizações geométricas com metodologia SA5-CASSCF (10,8) e MS5-CASPT2(10,8). As superfícies de energia potencial construída a partir de otimização geométrica com SA5-CASSCF está apresentada na Figura 17 e as superfícies de energia potencial construída a partir de otimização da geometria com MS5-CASPT2 está mostrada na Figura 18. Embora as superfícies de potenciais obtidas com as duas metodologias apresentassem os perfis das curvas semelhantes, algumas diferenças são notadas. A principal diferença é um mínimo local encontrado próximo a região de Franck-Condon para o estado  $S_1$  utilizando metodologia CASSCF. Isso não é observado na Figura 18, onde os cálculos foram realizados no nível CASPT2. Em CASPT2 o estado  $S_1$  é dissociativo, onde o mínimo encontrado ao otimizar o  $S_1$  é um ponto próximo ao ponto de InCo.



**Figura 17.** Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação N2-N1H iniciadas a partir do mínimo do S<sub>1</sub> em SA5-CASSCF.



**Figura 18.** Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação N2-N1H iniciadas a partir do mínimo do S<sub>0</sub> em MS5-CASPT2, sendo que os demais pontos foram otimizados para o primeiro estado excitado.

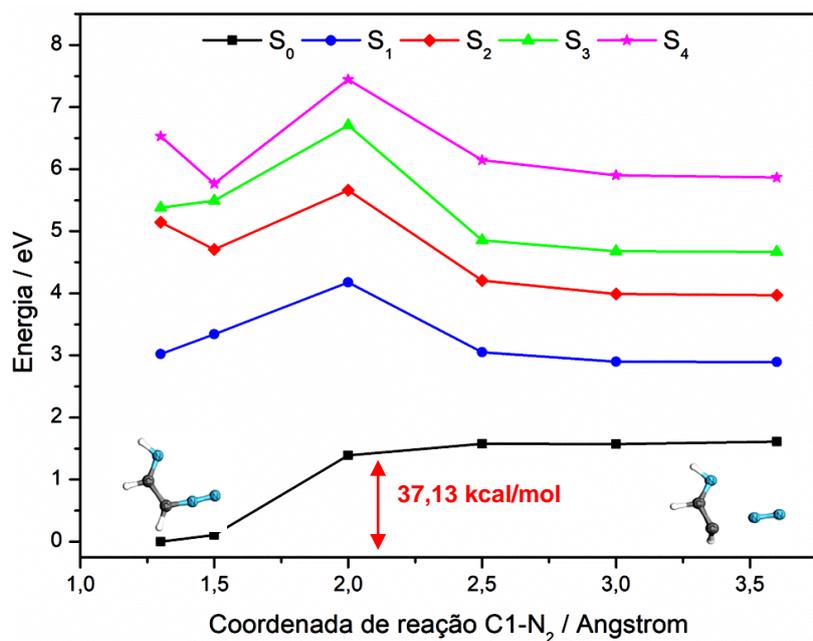
As duas curvas mostraram pontos de intersecções cônicas entre os estados  $S_0$  e  $S_1$  em torno de 2,92 Å para CASSCF e em torno de 3,02 Å para CASPT2. Na curva CASPT2, o mínimo global foi em torno de 2,85 Å com uma energia de 0,12 eV ou 2,83 kcal/mol abaixo do ponto InCo. Com essa diferença de energia, foi assumido que o sistema pode facilmente ir para a geometria de interseção cônica e, em seguida, desativa. O ponto de cônica foi relaxado de volta para  $S_0$  e, quando retornou, o sistema mantinha a forma de anel aberto com uma distância entre o nitrogênio 1 e 2 de 3,5 Å para CASSCF e 3,41 Å para CASPT2.

O produto de fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol, isto é, a espécie que é formada depois da cônica (triazol com anel aberto) é muito instável à temperatura ambiente.<sup>26</sup> Esta espécie libera rapidamente uma molécula de  $N_2$  formando um diradical no estado fundamental. Em vista disso, uma segunda coordenada de reação foi construída para investigar a instrução de  $N_2$ .

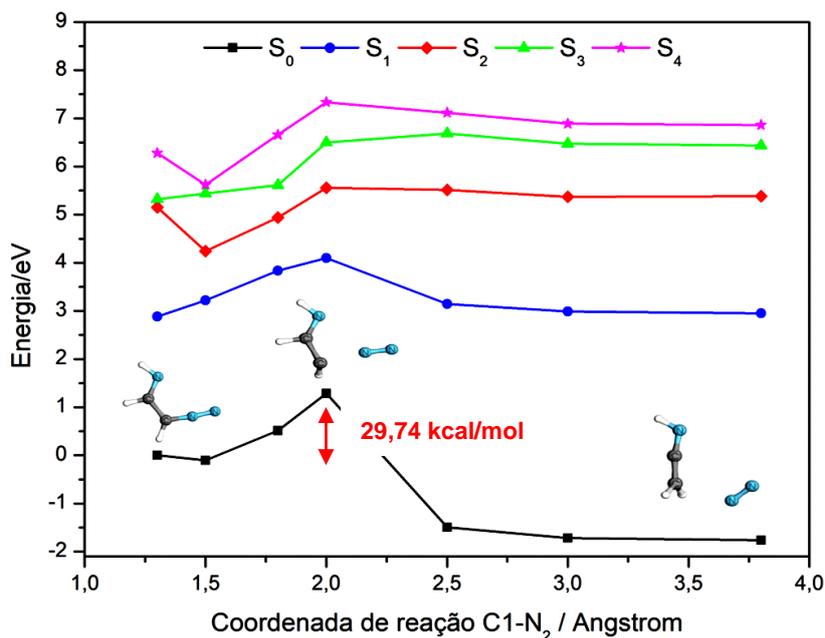
A Figura 19 apresenta as curvas de energia potencial considerando a dissociação da ligação C1- $N_2$  a partir do mínimo encontrado para o  $S_0$  com metodologia CASSCF e a Figura 20 foi construída a mesma coordenada com metodologia CASPT2.

A barreira energética encontrada da liberação do gás nitrogênio para a formação do diradical com metodologia SA4-CASSCF(10,8) (Figura 19) foi de 37,13 kcal/mol. Nota-se também que essa etapa da reação é térmica, visto que a barreira energética a ser ultrapassada nos estados excitados para a instrução de  $N_2$  é muito grande.

A Figura 20 mostra a coordenada da liberação de  $N_2$  com metodologia CASPT2. A barreira energética para essa coordenada de reação foi de 29,74 kcal/mol, cerca de 7 kcal/mol menor que a calculada com CASSCF. A coordenada em CASPT2 apresentou o perfil do final da curva diferente da realizada em CASSCF. Quando a geometria foi otimizada em CASPT2 restringindo a distância entre o carbono 1 e nitrogênio 3 em 2,5 Å, houve um rearranjo automático do hidrogênio ligado ao carbono 2 migrando para o carbono 1. O produto desse rearranjo também é observado experimentalmente e tem o nome de rearranjo de Hetero-Wolff.<sup>26,85</sup>



**Figura 19.** Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação C1-N<sub>2</sub> iniciadas a partir do mínimo do S<sub>0</sub> em SA5-CASSCF.



**Figura 20.** Curvas de energia potencial para a coordenada de reação ao longo da ligação C1-N<sub>2</sub> iniciadas a partir do mínimo do S<sub>0</sub> em MS5-CASPT2.

Na Figura 21 foi construído um gráfico esquemático com energias relativas foi construído a fim de demonstrar todas as principais espécies envolvidas na fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol. O primeiro passo da reação é a

abertura do anel triazol que ocorre quando essa molécula passa para o estado excitado e não há barreira até o ponto de InCo. Quando esta espécie retorna ao estado fundamental, uma nova espécie é formada, com 0,99 eV acima do 1*H*-1,2,3-triazol no estado fundamental. A última espécie formada é muito instável e elimina rapidamente a molécula de N<sub>2</sub> por uma reação térmica, cuja barreira calculada para essa etapa é de 28 kcal/mol (1,29 eV). Ao passo que o N<sub>2</sub> se afastada molécula, o hidrogênio ligado ao carbono 2 migra para o carbono 1, até sofrer diretamente o rearranjo de Hetero-Wolff. O produto do rearranjo é cerca de 17 kcal/mol (0,73 eV) mais estável que o 1*H*-1,2,3-triazol. Nota-se que a barreira energética para a instrução de N<sub>2</sub> no primeiro estado excitado é muito grande para ser ultrapassada do estado excitado (1,22 eV, ou seja, 28,13 kcal/mol), sendo assim, essa etapa de reação nunca ocorrerá no estado excitado, como é sugerido em alguns trabalhos reportados na literatura.<sup>26,85</sup> Além disso, se a espécie II é excitada, ela tende a retornar para o ponto de cônica que possui energia inferior e é um mínimo. Acredita-se que a espécie ao chegar no ponto de cônica, possui energia cinética alta o suficiente para vencer a barreira de 29,74 kcal/mol para ocorrer a liberação de gás nitrogênio.

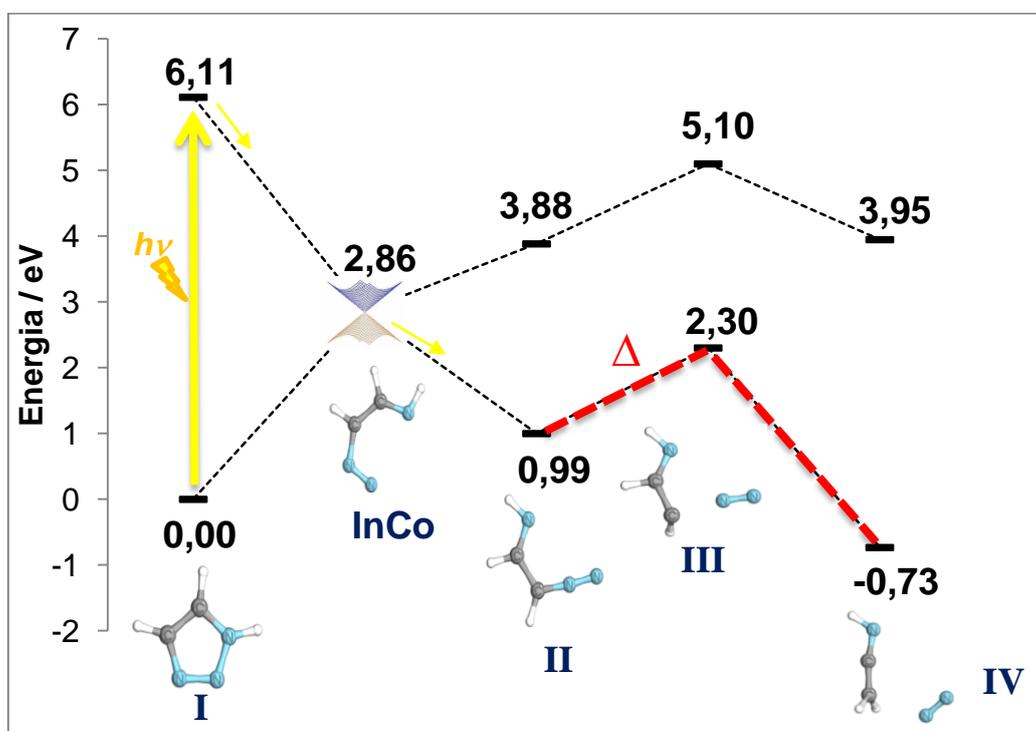


Figura 21. Pontos críticos do 1*H*-1,2,3-triazol otimizados com MS5-CASPT2(10,8).

Observa-se que os resultados obtidos para o 1*H*-1,2,3-triazol foram muito parecidos com os encontrados para o 1*H*-1,2,3-benzotriazol. Nos dois casos o primeiro estado excitado é dissociativo e atinge um ponto de InCo sem nenhuma barreira energética. Em ambos os casos, para atingir o ponto de cônica a ligação entre os nitrogênios 1 e 2 deve ser rompida. As espécies formadas quando retornam para o estado fundamental liberam termicamente o N<sub>2</sub>. Para o triazol observou-se um rearranjo automático. Esse rearranjo automático não foi observado para o benzotriazol talvez pela metodologia utilizada pela otimização geométrica, onde para o benzotriazol utilizou-se somente CASSCF e para o triazol conseguiu-se otimização geométrica em nível CASPT2.

### 4.3. Azido benzoxazola I

A azido benzoxazola I foi projetada por Silva, *et al.* para atuar como sonda fluorescente, uma vez que esta molécula não fluoresce e amina análoga apresenta fluorescência.<sup>40</sup> Isto é possível, visto que se pode reduzir azida à amina com H<sub>2</sub>S. Esta azida apresenta tautomerismo ceto-enólico, no entanto as discussões serão iniciadas com o tautômero enol, já que este é o majoritário no estado fundamental. O tautômero ceto é observado somente no estado excitado, pois essa molécula sofre ESIPT (sigla do inglês para *Excited State Intramolecular Proton Transfer*).

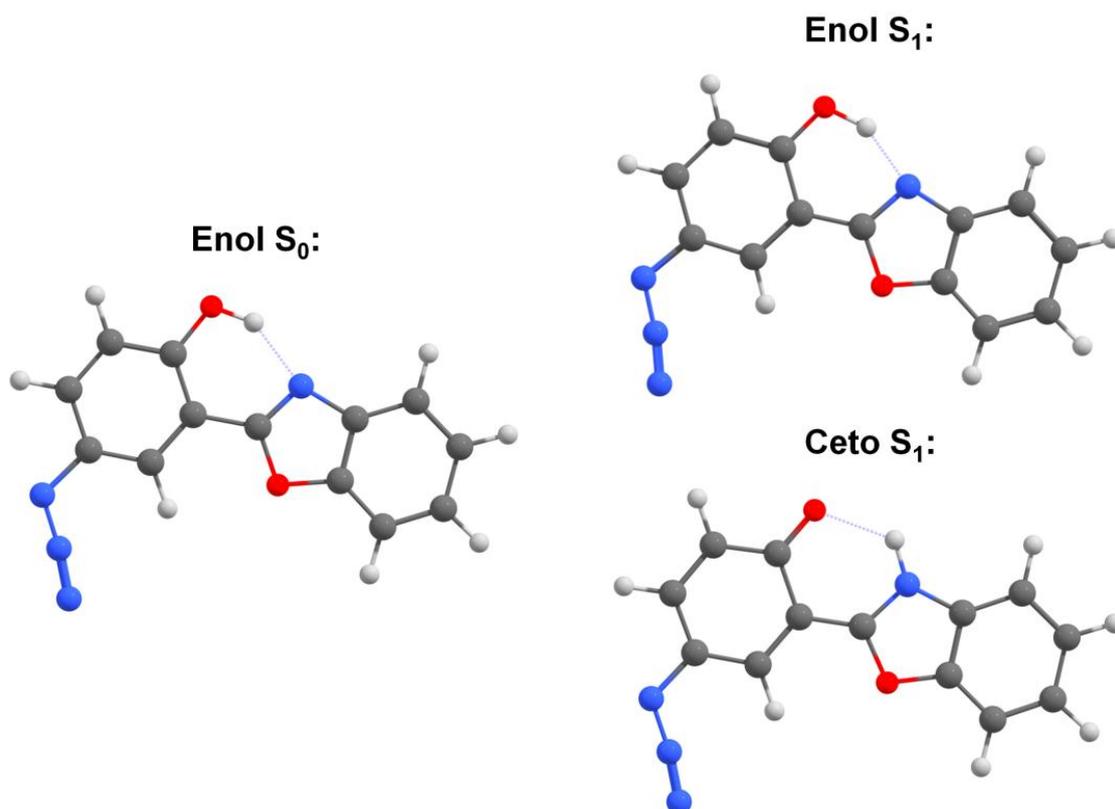
O principal objetivo no estudo dessas azidas é compreender o seus processos de desativação, visto que elas possuem baixa emissão de fluorescência. Para isso, as propriedades fotofísicas dessa molécula foram inicialmente investigadas por cálculos TD-DFT e posteriormente por cálculos multiconfiguracionais. Os resultados e discussões dessa molécula serão divididos em duas partes. Primeiramente serão mostrados os resultados pertinentes à metodologia TD-DFT e posteriormente serão apresentados os resultados obtidos com metodologia multiconfiguracional.

#### 4.3.1. Análise TD-DFT

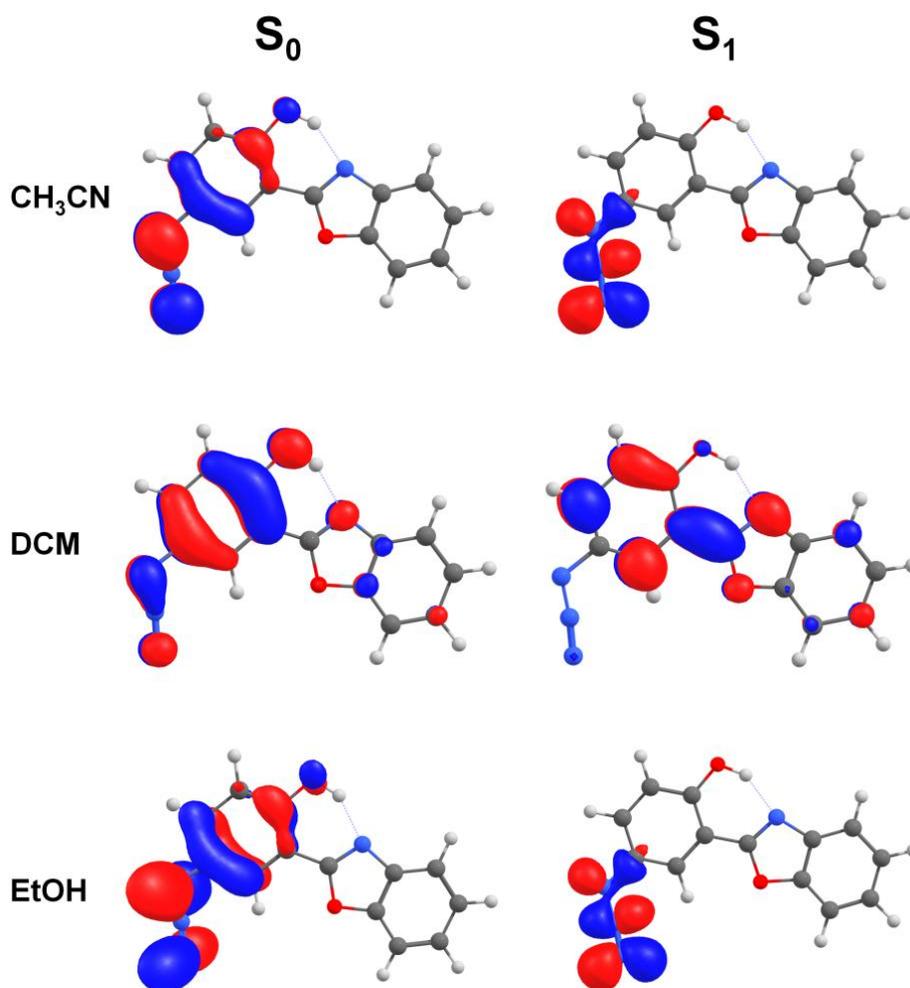
As geometrias otimizadas do estado fundamental (S<sub>0</sub>) para a forma enol e do primeiro estado excitado (S<sub>1</sub>) para as formas ceto e enol em diclorometano estão mostrados na Figura 22. Geometrias semelhantes foram encontradas em acetonitrila e etanol. Obsevando essas geometrias, pode-se notar que não existe mudança significativa de geometria entre o S<sub>0</sub> e S<sub>1</sub> para o tautômero enol. A geometria do estado fundamental do tautômero ceto não é apresentada, pois esse tautômero só existe no estado excitado.

Na Figura 23 são mostrados os orbitais naturais de transição (NTO) envolvidos na primeira transição da azida I. Observa-se, pelos coeficientes dos orbitais NTO, que os orbitais envolvidos no estado fundamental e no primeiro estado excitado parecem ser orbitais do tipo  $\pi$  para todos os solventes considerados. Assim, assumiu-se que ocorrem transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  para

essa azida. Nota-se também que o orbital que vai receber o elétron excitado, ou seja, o orbital envolvido no estado  $S_1$  em acetonitrila e etanol são orbitais  $\pi$  do grupo azida, e para a mesma molécula em diclorometano, esse orbital é mais deslocalizado na molécula. Para esta molécula em acetonitrila e etanol, a primeira excitação envolve mais de uma contribuição. Por outro lado, esta molécula em diclorometano envolve apenas uma contribuição para a primeira excitação. As constantes dielétricas da acetonitrila e etanol são semelhantes, portanto todos os valores teóricos encontrados neste trabalho para esses solventes são muito próximos devido ao modelo de solvatação considerado (PCM).<sup>123</sup> Os coeficientes dos orbitais mostrados na Figura 23 não mostram uma separação espacial na transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , assim sugere-se que esteja ocorrendo apenas uma excitação local. Com isso, pode-se inferir que essas azidas não apresentam transferência de carga no estado excitado. A análise da transferência de carga, que será discutida mais adiante, cancela a possibilidade de PET nesta azida.



**Figura 22.** Geometrias otimizadas com funcional CAM-B3LYP e função de base cc-pVDZ considerando o efeito do solvente diclorometano com PCM.



**Figura 23.** Orbitais NTO envolvidos na primeira transição da azida I calculados com TD-DFT (CAM-B3LYP / jun-cc-pVTZ) incluindo efeito do solvente com PCM para os solventes acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN), diclorometano (DCM) e etanol (EtOH).

Os dados fotofísicos teóricos são mostrados na Tabela 3. É importante notar que os valores teóricos dos valores de comprimento de onda de absorção e emissão estão próximos dos valores experimentais, com erro de apenas de -7,54%. Nota-se também que o valor do comprimento de onda de absorção teórico e experimental segue a mesma linearidade com a mudança do solvente. Portanto, é possível afirmar que o funcional CAM-B3LYP é apropriado para a descrição do sistema. Entretanto, a principal questão a ser respondida para estes sistemas envolvendo azidas é "por que azidas tendem a ter baixa emissão de fluorescência?".

**Tabela 3.** Dados fotofísicos calculados com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ para a azida I em acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN), diclorometano (DCM) e etanol (EtOH).

	$\lambda_{\text{abs teóric}}o$	$\lambda_{\text{abs experimental}}i$	$\delta(\%)$	$\mu_{(1\rightarrow 2)}$	$f_{\text{abs}}$
CH <sub>3</sub> CN	319	345	-7,54	0,0026	0,0026
DCM	320	346	-7,54	4,3029	0,4082
EtOH	319	345	-7,54	0,0026	0,0026

$\lambda_{\text{abs teóric}}o$ : comprimento de onda de absorção teóric;o

$\lambda_{\text{abs experimental}}i$ : comprimento de onda de absorção experimental;

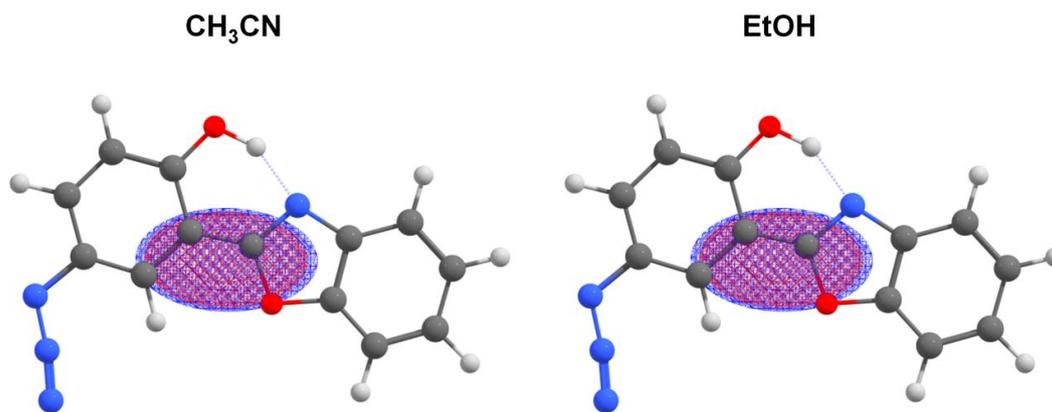
$\delta(\%)$ : erro relativo entre o comprimento de onda de absorção teóric;o e experimental;

$f_{\text{abs}}$ : força do oscilador de absorção;

$\mu_{(1\rightarrow 2)}$  é o momento de dipolo de transição para a primeira excitação.

Visto que essa azida deve perder energia de alguma maneira para justificar a baixa emissão de fluorescência, especulou-se se essa molécula apresenta transferência de carga no estado excitado, pois essa é a principal resposta encontrada na literatura para explicar a falta de emissão em moléculas que contém o grupo azida. Para isso, índice  $D_{CT}$  foi calculado para os solventes acetonitrila e etanol. O descritor  $D_{CT}$  atua com um conjunto de índices baseados na distância entre os centróides de cargas das regiões de aumento e depleção da densidade eletrônica. Após a transição, a região da densidade eletrônica tende a ser realocada considerando principalmente os grupos doador e receptor de densidade eletrônica na molécula. A força desses grupos influencia a quantidade de carga deslocada e a variação do momento dipolar, informação dada pelo descritor. O  $D_{CT}$ , aqui, representa a distância entre os centróides de cargas obtidas antes e depois da transição. Observando a Figura 24 podemos ver que os centróides de cargas antes e depois da transição (C+ e C- respectivamente) estão localizados na mesma região da molécula, não há deslocamento entre os centróides, com isso, podemos excluir a possibilidade de transferência de carga para estas azidas.

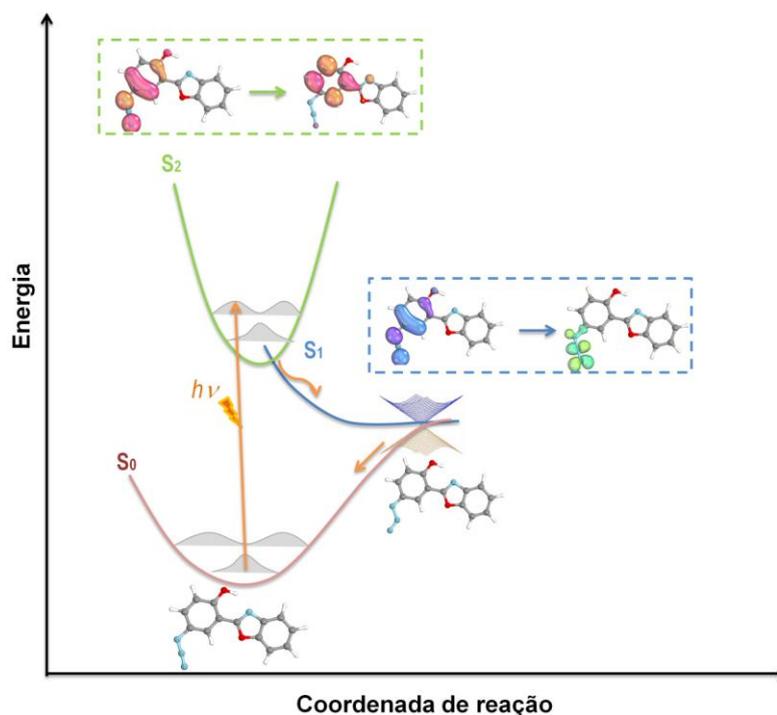
Com os resultados dos cálculos TD-DFT não foi possível encontrar a resposta da falta de emissão desta azida. A fim de procurar a resposta do problema, o estudo seguiu sendo realizado com metodologia multiconfiguracional.



**Figura 24.** Integral de sobreposição entre C+ (azul) e C- (vermelho) calculados com o programa *Multiwfn* para a azido benzoxazola I em acetonitrila e etanol.

#### 4.3.2. Análise Multiconfiguracional

As otimizações da geometria para o estado fundamental e primeiro estado excitado foram realizadas com metodologia SA3-CASSCF e as energias foram corrigidas com metodologia MS3-CASPT2. A Figura 25 mostra um perfil de energia potencial esquemático da desativação da azido benzoxazola I. Esse esquema será justificado com a apresentação dos resultados obtidos.



**Figura 25.** Visão geral qualitativa do mecanismo de desativação da azido benzoxazola I.

Ao otimizar a geometria do primeiro estado excitado para essa molécula, o cálculo parou no ponto de intersecção cônica. O cálculo de otimização geométrica do  $S_1$  apresentou oscilação na convergência com valores inferiores ao que pode ser considerado tolerável.<sup>129</sup> A última geometria gerada neste cálculo foi utilizada para a realização de um cálculo *single point*. Esse cálculo mostrou que as energias do  $S_0$  e  $S_1$  estavam muito próximas e devido a isso o cálculo não convergia. A partir disso, foi construído um *input* para otimização do ponto de MECP (sigla do inglês para *Minimum Energy Crossing Point*) em CASSCF. Com isso o cálculo atingiu convergência e encontrou-se a geometria referente ao ponto de InCo. Assim, obtiveram-se dois pontos, o primeiro pertencente à transição vertical, ou seja, da região de Franck-Condon e o segundo é o ponto de InCo, visto que a molécula não tem um mínimo local no  $S_1$ , ela vai diretamente para o mínimo global que é o ponto de cônica. A Figura 25 ilustra o que foi mencionado no parágrafo acima. O primeiro estado excitado tem um caráter dissociativo, sem mínimo no estado  $S_1$ , e com isso, a molécula após a excitação desativa por intersecção cônica.

Na Tabela 4 estão sumarizadas as energias, as forças de oscilador e os caracteres dos três primeiros estados excitados singletes ( $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ ) e tripletes ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) para a azida I. Com isso, é possível proceder com a análise das excitações verticais. Pela Tabela 4 pode-se ver que a primeira excitação apresenta um caráter  $^1\pi\pi^*$ , com baixa força de oscilador. Esta excitação é do HOMO para o LUMO+3, e os orbitais envolvidos nessa transição são mostrados na Figura 25 dentro da caixa azul. Destaca-se que o orbital que recebe densidade eletrônica nessa transição é um  $\pi^*$  do grupo azida. A segunda transição tem uma alta força de oscilador, e os orbitais envolvidos na transição são o HOMO e o LUMO, estes orbitais são mostrados na Figura 25 dentro da caixa verde. Observando esses orbitais, nota-se que o caráter dessa transição também é  $^1\pi\pi^*$ . O estado  $S_2$  tem sua energia muito próxima do estado  $S_1$ , com isso, podemos supor que a primeira transição é do estado  $S_0$  para o estado  $S_2$  e por conversão interna o estado  $S_1$  é atingido, esse tem um caráter dissociativo e vai diretamente para o ponto de InCo. O estado  $S_3$  é cerca de 1 eV mais alto em energia que os estados  $S_2$  e  $S_1$ . Este estado tem três contribuições importantes, sendo que todas elas envolvem orbitais do tipo

$\pi$ . No entanto, a transição com o maior peso é de HOMO-4 para LUMO+1, as outras duas contribuições apresentaram pesos similares, sendo que uma envolve o HOMO-4 e o LUMO+2 e a outra envolve o HOMO-2 e o LUMO+4.

Para fazer um mapeamento completo de toda fotofísica envolvida nessa azida, os estados tripletes também foram computados. Pela Tabela 4 pode-se notar que todos os estados tripletes possuem caráter  $^3\pi\pi^*$ . Por conta de todos os estados singletes e tripletes possuírem o mesmo caráter  $^1\pi\pi^*$  e  $^3\pi\pi^*$  respectivamente, o ISC entre esses estados deve ser insignificante de acordo com as regras de El-Sayed. Com isto, pode-se assumir que o mecanismo de desativação da azida I não envolve participação de estados tripletes.

**Tabela 4.** Energias de excitação vertical ( $\Delta E_{\text{vert}}$ ), força do oscilador ( $f_{\text{osc}}$ ) e a principal configuração dos três primeiros estados excitados tripletes e singletes da azida I. Esses resultados foram obtidos a partir da geometria otimizada do  $S_0$  com nível SA3-CASSCF com a energia corrigida no nível MS7-CASPT2.

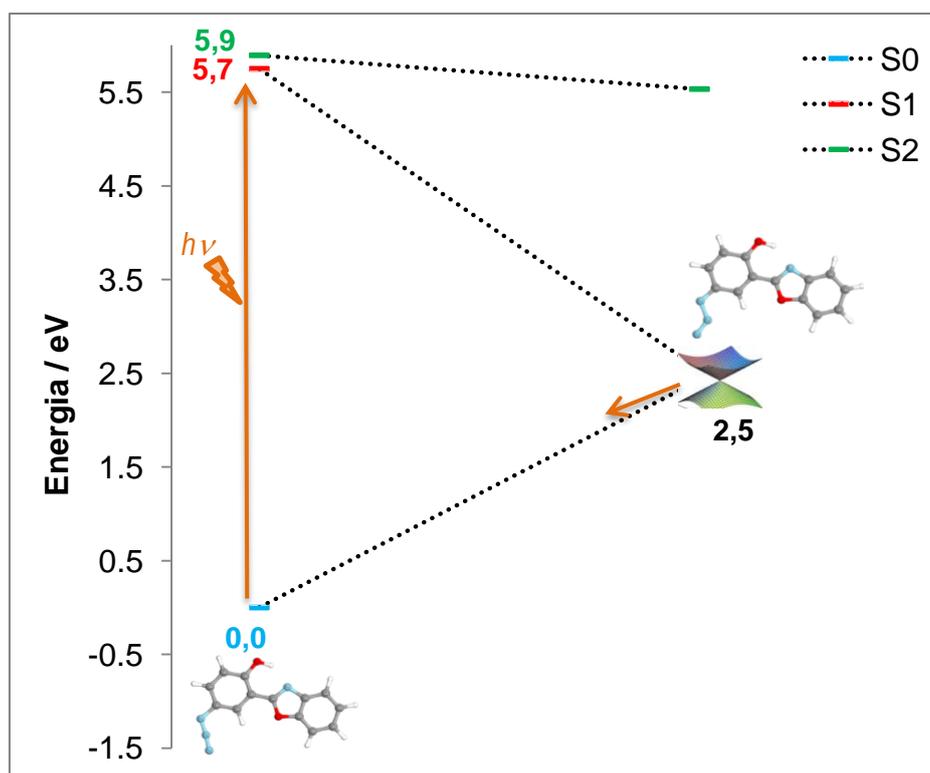
	Configuração	$\Delta E_{\text{vert}}$	$f_{\text{osc}}$
<b>S<sub>1</sub></b>	$^1\pi\pi^*$	4,34	0,000471
<b>S<sub>2</sub></b>	$^1\pi\pi^*$	4,37	0,159548
<b>S<sub>3</sub></b>	$^1\pi\pi^*$	5,47	0,022839
<b>T<sub>1</sub></b>	$^3\pi\pi^*$	3,77	0,000526
<b>T<sub>2</sub></b>	$^3\pi\pi^*$	4,10	0,164516
<b>T<sub>3</sub></b>	$^3\pi\pi^*$	4,67	0,000000

Nos cálculos multiconfiguracionais, observa-se uma diferença entre as geometrias do estado fundamental e a do ponto do mínimo global do primeiro estado excitado, que é o ponto de cônica. Essa diferença de geometria pode ser observada na Figura 25, sendo que a principal diferença de geometria se da no grupo azida, onde se observa um aumento ao longo da ligação N1-N2 no ponto de cônica (aumento de 0,1 Å) seguido da diminuição do ângulo entre os três nitrogênios.

A Figura 26 mostra um gráfico que contém as energias relativas das espécies envolvidas na desativação da azido benzoxazola I calculada com o

nível SA5-CASSCF. A geometria que corresponde ao ponto de interseção cônica obtido com o cálculo da CASSCF não corresponde ao ponto de interseção cônica com CASPT2. Não foi possível otimizar a cônica com metodologia CASPT2 devido ao tamanho do sistema, por conta disso, o gráfico da Figura 26 foi construído a partir das energias absolutas CASSCF.

Observando o gráfico da Figura 26, pode-se ver que a azido benzoxazola I depois de ser excitada, vai direto para o ponto de InCo, devido ao caráter dissociativo do estado  $S_1$ . O comprimento de ligação entre N1-N2 na geometria do ponto de cônica, não é longa o suficiente para essa ligação ser quebrada e ser liberado gás nitrogênio. Por conta disso, a molécula ao relaxar para o  $S_0$  através do ponto de cônica, retorna para a mesma geometria de antes de ser excitada, caracterizando assim um processo fotofísico.



**Figura 26.** Pontos da azida I otimizados com SA7-CASSCF /ANO-S-VDZP.

Também foram realizadas as otimizações geométricas do estado fundamental e do primeiro estado excitado do tautômero ceto. Diferentemente do tautômero enol, o tautômero ceto apresentou um mínimo no primeiro estado excitado, ou seja, não possui caráter dissociativo no estado  $S_1$ . Assim, pode-

se concluir que o tautômero enol é o responsável pela baixa emissão dessa molécula.

Com isso, é possível observar que os cálculos multiconfiguracionais conseguiram descrever a baixa emissão de fluorescência dessa azida. Metodologias monoconfiguracionais como TD-DFT não foram suficientes para a compreensão do mecanismo de desativação desse composto, porém pode-se ver que os orbitais de Kohn-Sham envolvidos na primeira transição mostrados na Figura 23 são muito parecidos com os orbitais CASSCF envolvidos na primeira transição utilizando cálculos multiconfiguracionais mostrados na Figura 25.

#### 4.4. Azido benzoxazola II

A azido benzoxazola II tem sua estrutura muito similar a azido benzoxazola I, a diferença é que essa azida não tem o grupo –OH, e por conta disso não sofre ESIPT.

O principal objetivo no estudo dessa azida é compreender o seus processos de desativação, visto que, assim como a azido benzoxazola I, essa molécula possui baixa emissão de fluorescência. Para isso, utilizou-se o mesmo protocolo descrito para a outra azida estudada. Os resultados e discussões dessa molécula serão divididos em duas partes. Primeiramente serão mostrados os resultados pertinentes à metodologia TD-DFT e posteriormente serão apresentados os resultados obtidos com metodologia multiconfiguracional.

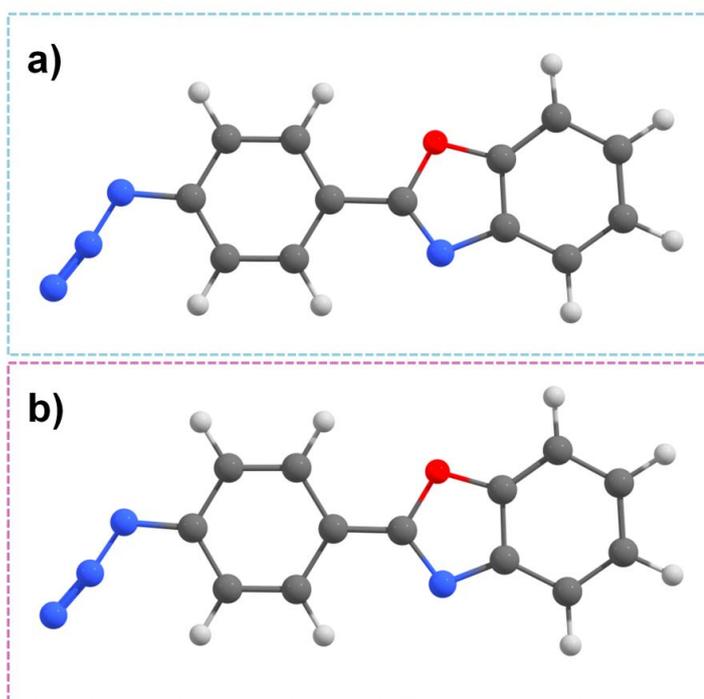
##### 4.4.1. *Análise TD-DFT*

As geometrias do estado fundamental e primeiro estado excitado otimizadas em acetonitrila estão apresentadas na Figura 27. Geometrias similares foram encontradas considerando diclorometano e etanol. É possível notar que as moléculas quase não apresentaram alterações geométricas significativas quando passam do estado fundamental para o primeiro estado excitado para essa metodologia considerada.

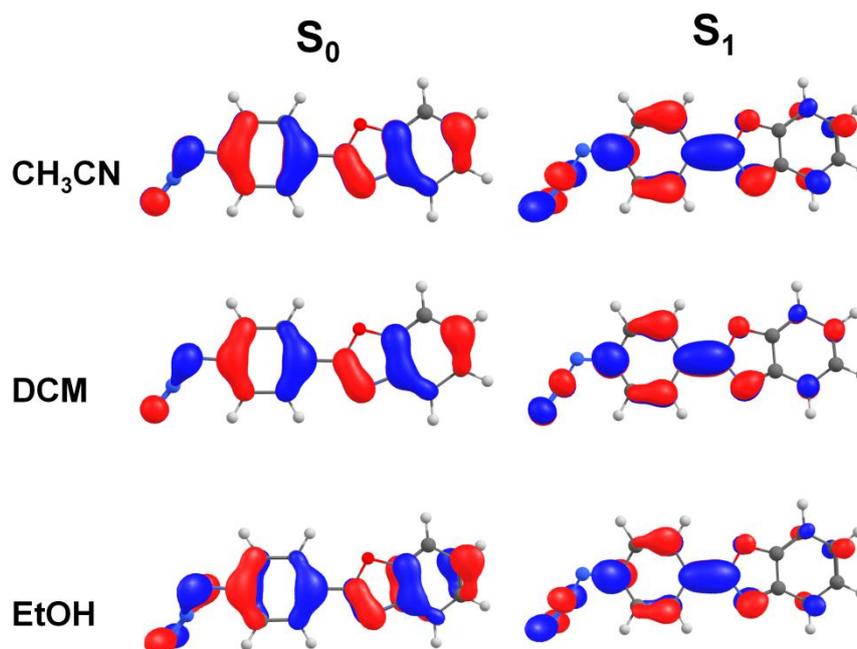
Os NTO's da azida II estão mostrados na Figura 28. Pode-se observar a partir dos coeficientes dos NTO's do estado fundamental e do primeiro estado excitado que os orbitais são do tipo  $\pi$ . Assim, assumiu-se que ocorre transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

A azida II apresentou três contribuições para a primeira excitação, sendo que a transição com amplitude dominante envolve os orbitais HOMO e LUMO+2. É importante ressaltar que os NTO's que estão apresentados na Figura 28 não possuem uma separação espacial na transição do  $S_0 \rightarrow S_1$ , com isso sugere-se que está ocorrendo apenas uma excitação local. Essa

afirmação é confirmada com o índice  $\Delta r$  calculado que será discutido posteriormente.



**Figura 27.** Geometria otimizada do a) estado fundamental ( $S_0$ ) e b) primeiro estado excitado ( $S_1$ ) da azido benzoxazola II calculada com CAM-B3LYP/cc-pVDZ. O efeito do solvente foi inserido com PCM e o solvente considerado foi acetonitrila.



**Figura 28.** Orbitais NTO envolvidos na primeira transição da azido benzoxazola II calculados com TD-DFT (CAM-B3LYP / jun-cc-pVTZ) incluindo efeito solvente com PCM para os solventes acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN), diclorometano (DCM) e etanol (EtOH).

Os dados fotofísicos calculados estão apresentados na Tabela 5. A partir dessa tabela, nota-se que os valores teóricos do comprimento de onda de absorção estão bem próximos dos valores experimentais, sendo que para o solvente etanol obteve-se valor igual ao experimental. Portanto, é possível assumir que o funcional CAM-B3LYP é apropriado para a descrição deste sistema.

**Tabela 5.** Dados fotofísicos calculados com CAM-B3LYP/jun-cc-pVTZ para a azida II em acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN), diclorometano (DCM) e etanol (EtOH).

	$\lambda_{\text{abs teóric}}o$	$\lambda_{\text{abs experimental}}$	$\delta(\%)$	$\mu_{(1 \rightarrow 2)}$	$f_{\text{abs}}$
CH <sub>3</sub> CN	305	315	-3,17	1,7156	0,0003
DCM	306	315	-2,86	1,6788	0,0003
EtOH	305	305	0	1,7098	0,0003

$\lambda_{\text{abs teóric}}o$ : comprimento de onda de absorção teóric;o;

$\lambda_{\text{abs experimental}}$ : comprimento de onda de absorção experimental;

$\delta(\%)$ : erro relativo entre o comprimento de onda de absorção teóric;o e experimental;

$f_{\text{abs}}$ : força do oscilador de absorção;

$\mu_{(1 \rightarrow 2)}$  é o momento de dipolo de transição para a primeira excitação.

Esta azida, assim como a anterior, também apresenta baixa emissão de fluorescência. Dessa forma, especulou-se se essa azida perde energia por transferência de carga no estado excitado e para isso o índice  $\Delta r$  foi calculado. O índice  $\Delta r$  baseia-se nos centroídeos de carga dos orbitais envolvidos nas excitações e pode ser interpretado em termos da distância lacuna-elétron. A Tabela 6 apresenta o índice  $\Delta r$  para a primeira transição da azida II. Pode-se observar que o valor do índice  $\Delta r$ , ou seja, a distância lacuna elétron para essa molécula é muito pequena, sendo assim, a molécula não transfere carga no estado excitado.

**Tabela 6.** Índice de  $\Delta r$  (Å) para a azida II em acetonitrila, diclorometano e etanol.

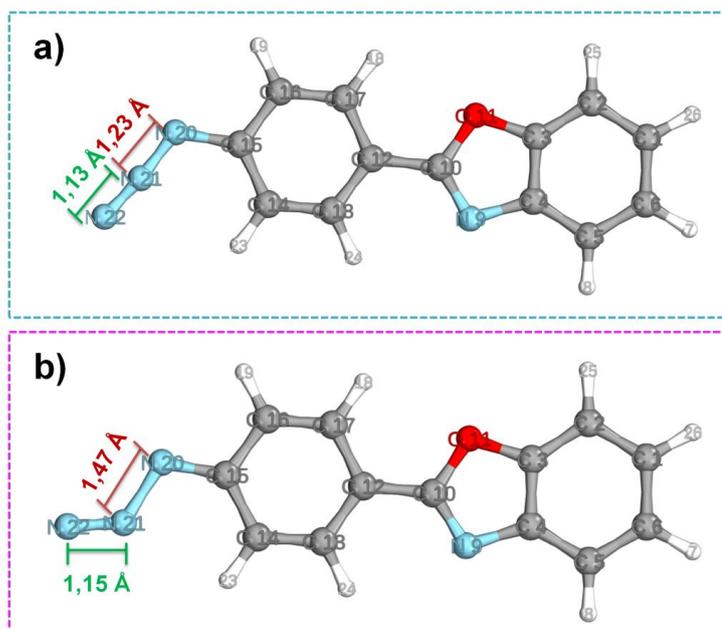
Solvente	$\Delta r$
CH <sub>3</sub> CN	2,547021
DCM	2,503769
EtOH	2,529182

Com os resultados dos cálculos TD-DFT não foi possível encontrar a resposta da falta de emissão da azido benzoxazola II. A fim de explicar a baixa emissão dessa azida, seguiu-se estudando esse sistema com métodos multiconfiguracionais.

#### 4.4.2. Análise Multiconfiguracional

Os resultados dos cálculos multiconfiguracionais da azido benzoxazola II, foram muito parecidos com os encontrados para a azido benzoxazola I, como era de se esperar devida a similaridade geométrica dos sistemas.

Realizaram-se otimizações geométricas do estado fundamental e primeiro estado excitado para esse sistema. Ao otimizar a geometria do primeiro estado excitado para essa molécula, o cálculo parou no ponto de intersecção cônica, da mesma forma que aconteceu com a outra azida. Sendo assim, o  $S_1$  para esta azida também possui um caráter dissociativo. A principal mudança de geometria entre a geometria do estado fundamental e a geometria do ponto de cônica é a geometria do grupo azida, como se pode ver na Figura 29.



**Figura 29.** Geometria otimizada do a) estado fundamental ( $S_0$ ) e b) intersecção cônica (InCo) da azida II calculada com CASSCF/ANO-S-VDZP.

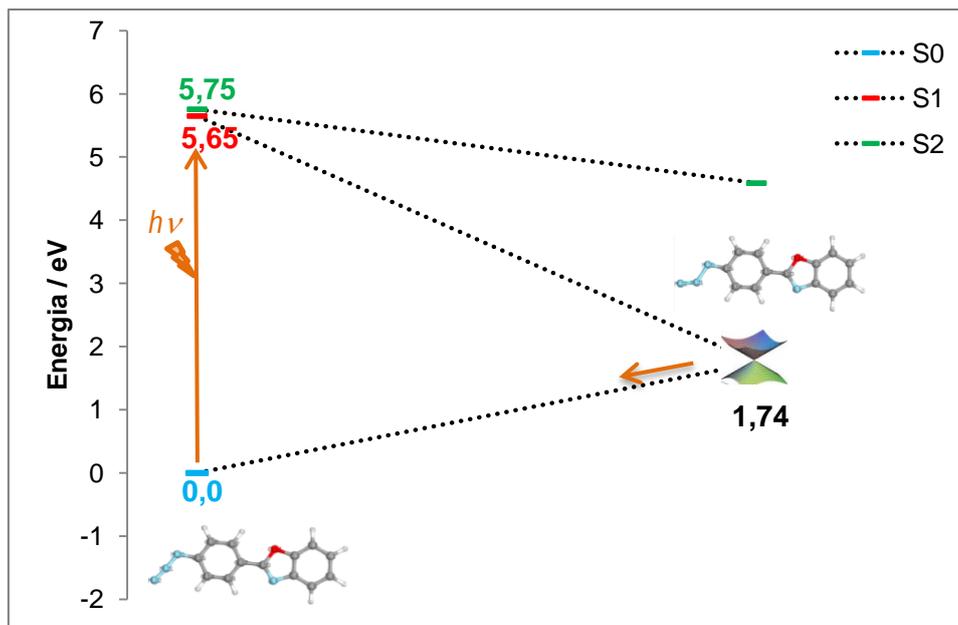
A principal diferença observada na geometria da azida no estado fundamental e na geometria do ponto de InCo é o aumento ao longo da ligação N1-N2, acarretando na diminuição do ângulo entre N1-N2-N3. O mecanismo de desativação deste sistema é muito semelhante à azido benzoxazola I, e o modelo construído para descrever o mecanismo da azido benzoxazola I mostrado na Figura 25, também pode ser aplicado para a azido benzoxazola II.

A Figura 30 mostra um gráfico que contém as energias relativas das espécies envolvidas na desativação da azido benzoxazola II calculadas no nível SA5-CASSCF. A geometria que corresponde ao ponto de interseção cônica obtido com o cálculo da CASSCF não corresponde ao ponto de interseção cônica com CASPT2. Não foi possível otimizar a cônica com metodologia CASPT2 devido a complexidade do sistema, como justificado na seção 3.1.3. Por conta disso, o gráfico da Figura 30 foi construído a partir das energias CASSCF.

Observando esse gráfico, pode-se ver que a azido benzoxazola II depois de ser excitada, vai direto para o ponto de InCo, devido ao caráter dissociativo do estado  $S_1$ . O comprimento de ligação entre N1-N2 na geometria do ponto de cônica, não é longo o suficiente para essa ligação ser quebrada e ser liberado  $N_2$ . Por conta disso, a molécula ao relaxar pro  $S_0$  através do ponto de cônica, retorna com a mesma geometria de antes de ser excitada, caracterizando assim um processo fotofísico.

Observa-se também que os perfis de energia dos sistemas azido benzoxazola I e II são muito semelhantes, como podemos observar pelas Figuras 26 e 30, onde a principal diferença é que a energia do ponto de cônica na azido benzoxazola II é menor que a da azido benzoxazola I.

O mecanismo de desativação desse sistema envolve pontos de degenerescência, como a intersecção cônica. Esses pontos possuem caráter multiconfiguracional, que não conseguem ser descritos com metodologias monoconfiguracionais como TD-DFT. Com isso, se faz necessário o uso de métodos multiconfiguracionais para descrição adequada do fenômeno.



**Figura 30.** Pontos da azida II otimizados com SA5-CASSCF(12,12)/ANO-S-VDZP.

#### 4.5. Visão geral da fotofísica e fotoquímica de 1*H*-1,2,3-triazóis e azidas

Os quatro sistemas estudados neste trabalho apresentaram algumas semelhanças em suas características fotofísicas. As quatro moléculas apresentaram um caráter dissociativo no estado  $S_1$  e, por isso, as moléculas vão diretamente para um ponto de InCo que é o mínimo global desse estado. Todos os sistemas estudados possuem um modo de desativação muito eficaz, que é a desativação por cônica. Isso explica a baixa taxa de emissão observada experimentalmente para essas moléculas.

Quando as moléculas estudadas são excitadas e vão para o estado  $S_1$ , há um aumento ao longo da ligação N1-N2, sendo que nos 1*H*-1,2,3-triazóis estudados neste trabalho, esta ligação é muito longa quando a interseção cônica é atingida. Isso acarreta no rompimento dessa ligação, e quando a molécula retorna para o estado fundamental, conduz à formação de produtos. No entanto, as azidas estudadas neste trabalho, não possuem a ligação entre o N1 e N2 longas o suficientes para serem quebradas quando atingem o ponto de cônica. Por conta disso, essas azidas retornam ao estado fundamental com geometria igual à de antes de ser excitada.

No entanto, é importante ressaltar que em todos esses sistemas que possuem três nitrogênios adjacentes (1*H*-1,2,3-triazóis e azidas), quando são excitados e os orbitais desses nitrogênios estão participando da excitação, na grande maioria das vezes o estado  $S_1$  tem caráter dissociativo e a ligação N1-N2 aumenta até chegar no ponto de InCo. É importante notar que não há uma regra que os 1*H*-1,2,3-triazóis encontrem uma interseção cônica com essa ligação em um comprimento maior que as azidas, que leva ao rompimento de ligação no estado excitado. Esta característica dependerá do sistema. Por exemplo, algumas acilazidas, quando expostas à luz liberam  $N_2$  formando isocianato, mecanismo que é chamado de rearranjo de Curtius fotoinduzido, e podemos inferir que provavelmente esse mecanismo é explicado pelo modelo proposto neste trabalho.<sup>9,58</sup> Recentemente, publicou-se um trabalho envolvendo a simulação dinâmica de QM/MM (sigla do inglês para *Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*) sobre o rearranjo de Curtius que corrobora com nossas observações sobre sistemas envolvendo azidas.<sup>9</sup>

## 5. CONCLUSÕES

Os cálculos teóricos apresentados neste trabalho fornecem uma visão completa e bem descrita dos primeiros eventos após a excitação de azidas e 1*H*-1,2,3-triazóis baseado em cálculos multiconfiguracionais CASSCF e CASPT2. Todos os passos foram computados e descritos, iniciando pela descrição da região de FC, posteriormente descrevendo a região de cônica e por fim descrição do que acontece com a molécula ao retornar para o estado fundamental passando pelo ponto de InCo.

Os cálculos TD-DFT não conseguiram descrever o mecanismo de desativação das azidas estudadas, visto que o mecanismo de desativação passa por um ponto de InCo. Pontos de InCo possuem caráter multiconfiguracional e não são descritos adequadamente com metodologia monoconfiguracional. No entanto, o modelo proposto para a desativação de azidas utilizando método CASSCF conseguiu explicar a baixa emissão das mesmas, corroborando com os dados experimentais obtidos.

O mecanismo teórico proposto da fotólise do 1*H*-1,2,3-triazol e 1*H*-1,2,3-benzotriazol está de acordo com os intermediários e produtos finais detectados experimentalmente. Entretanto, agora o mecanismo está descrito de maneira satisfatória com o uso de metodologias de alta qualidade.

Em todos os sistemas estudados, o primeiro estado excitado apresentou um caráter dissociativo, que leva a molécula atingir diretamente o mínimo global que é o ponto de InCo. Quando a excitação de azidas e 1*H*-1,2,3-triazóis envolve a transferência de elétrons para um orbital antiligante dos nitrogênios da grupo triazo, esta excitação é seguida por um aumento ao longo da ligação N1-N2 até chegar ao InCo. Após a interseção cônica, a molécula pode retornar ao estado fundamental de duas maneiras diferentes. A primeira maneira é relaxar pra mesma geometria de antes de ser excitada e a segunda é relaxar para uma geometria diferente de antes de ser excitada devido à quebra da ligação N1-N2 que pode ocorrer no estado excitado.

Ao final desse estudo, foi possível ter uma boa noção sobre as reações fotoquímicas que envolvem três nitrogênios adjacentes. Com isso, este

trabalho pode ser expandido no futuro para o estudo de outras reações fotoinduzidas que ocorrem em azidas, como os rearranjos de Harger e Curtius.

## 6. PERSPECTIVAS

Como perspectiva futura, deverá ser realizado o estudo da dinâmica dessas moléculas a partir de dinâmica quântica *on the fly*. Para o 1*H*-1,2,3-triazol espera-se conseguir fazer dinâmica com CASSCF visto a simplicidade do sistema. Para a azida I, procura-se com a dinâmica ter uma noção da população que faz ESIPT no estado excitado formando a forma ceto, e a população que relaxa diretamente por InCo.

Além disso, expandir para o estudo de outras reações fotoinduzidas que ocorrem em azidas, como os rearranjos de Harger e Curtius.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ISEGAWA, Miho et al. Ab initio reaction pathways for photodissociation and isomerization of nitromethane on four singlet potential energy surfaces with three roaming paths. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 140, n. 24, p.244310-244310, 28 jun. 2014. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4883916>.
- (2) MATSUMI, Yutaka; KAWASAKI, Masahiro. Photolysis of Atmospheric Ozone in the Ultraviolet Region. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 12, p.4767-4782, dez. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr0205255>.
- (3) FANG, Wei-hai. A CASSCF Study on Photodissociation of Acrolein in the Gas Phase. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 121, n. 36, p.8376-8384, set. 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja982334i>.
- (4) FANG, Wei-hai. Photodissociation of HN<sub>3</sub> at 248 nm and Longer Wavelength: A CASSCF Study. **The Journal Of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 17, p.4045-4050, maio 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp993386c>.
- (5) OLIVER, Thomas A. A. et al. Controlling Electronic Product Branching at Conical Intersections in the UV Photolysis of para-Substituted Thiophenols. **The Journal Of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 51, p.12444-12459, 14 nov. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp308804d>.
- (6) LENZ, Martin O. et al. First Steps of Retinal Photoisomerization in Proteorhodopsin. **Biophysical Journal**, v. 91, n. 1, p.255-262, jul. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1529/biophysj.105.074690>.
- (7) POLLI, Dario et al. Conical intersection dynamics of the primary photoisomerization event in vision. **Nature**, v. 467, n. 7314, p.440-443, set. 2010. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/nature09346>.
- (8) PERUN, Serhiy; SOBOLEWSKI, Andrzej L.; DOMCKE, Wolfgang. Conical Intersections in Thymine. **The Journal Of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 49, p.13238-13244, dez. 2006. American Chemical Society

- (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0633897>.
- (9) XIE, Bin-bin et al. Photoinduced Curtius rearrangements of fluorocarbonyl azide, FC(O)N<sub>3</sub>: a QM/MM nonadiabatic dynamics simulation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 29, p.19363-19372, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8cp02651c>.
- (10) BÉGUÉ, Didier et al. Iminocyclohexadienylidenes: Carbenes or Diradicals? The Hetero-Wolff Rearrangement of Benzotriazoles to Cyanocyclopentadienes and 1H-Benzo[b]azirines. **The Journal Of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 32, p.5998-6003, 2 ago. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05325>.
- (11) HARGER, Martin J.p.; WESTLAKE, Sally. Diarylphosphinic azides: Photochemical reactions including rearrangement in methanol. **Tetrahedron**, v. 38, n. 10, p.1511-1515, jan. 1982. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020\(82\)80240-8](http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020(82)80240-8).
- (12) GHOSH, Arun K.; SARKAR, Anindya; BRINDISI, Margherita. The Curtius rearrangement: mechanistic insight and recent applications in natural product syntheses. **Organic & Biomolecular Chemistry**, [s.l.], v. 16, n. 12, p.2006-2027, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8ob00138c>.
- (13) BONANDI, Elisa et al. The 1,2,3-triazole ring as a bioisostere in medicinal chemistry. **Drug Discovery Today**, v. 22, n. 10, p.1572-1581, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.drudis.2017.05.014>.
- (14) PETROVA, Krasimira T. et al. Antimicrobial and cytotoxic activities of 1,2,3-triazole-sucrose derivatives. **Carbohydrate Research**, v. 417, p.66-71, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2015.09.003>.
- (15) GILANDOUST, Maryam et al. Synthesis, characterization and cytotoxicity studies of 1,2,3-triazoles and 1,2,4-triazolo [1,5- a ] pyrimidines in human breast cancer cells. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 28, n. 13, p.2314-2319, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2018.05.020>.
- (16) KARYPIDOU, Konstantina et al. Synthesis, biological evaluation and molecular modeling of a novel series of fused 1,2,3-triazoles as potential

- anti-coronavirus agents. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 28, n. 21, p.3472-3476, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2018.09.019>.
- (17) WU, X. et al. BENZOTRIAZOLES: TOXICITY AND DEGRADATION. In: PROCEEDINGS OF THE 1998 CONFERENCE ON HAZARDOUS WASTE RESEARCH, 1998, Snowbird, Utah., p. 374 - 382.
- (18) TRČEK, Branka et al. The fate of benzotriazole pollutants in an urban oxic intergranular aquifer. **Water Research**, v. 131, p.264-273, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.036>.
- (19) ANDREOZZI, Roberto et al. Photochemical degradation of benzotriazole in aqueous solution. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 73, n. 2, p.93-98, out. 1998. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4660\(1998100\)73:23.0.co;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-4660(1998100)73:23.0.co;2-7).
- (20) RICHARDSON, Susan D.; TERNES, Thomas A.. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 6, p.2813-2848, 27 fev. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac500508t>.
- (21) DUMMER, Nicholas M.. 4(5)-Methylbenzotriazole: a review of the life-cycle of an emerging contaminant. **Reviews In Environmental Science And Biotechnology**, v. 13, n. 1, p.53-61, 24 jul. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-013-9318-y>.
- (22) ASHEIM, Johannes et al. Benzotriazoles, benzothiazoles and trace elements in an urban road setting in Trondheim, Norway: Re-visiting the chemical markers of traffic pollution. **Science Of The Total Environment**, v. 649, p.703-711, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.299>.
- (23) TRČEK, Branka et al. Profiles of the benzotriazole pollutant transformation products in an urban intergranular aquifer. **Water Research**, v. 144, p.254-264, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.042>.
- (24) LIU, You-sheng et al. Photolysis of benzotriazole and formation of its polymerised photoproducts in aqueous solutions under UV irradiation. **Environmental Chemistry**, v. 8, n. 2, p.174-181, maio 2011. CSIRO Publishing. <http://dx.doi.org/10.1071/en10141>.

- (25) WEIDAUER, Cindy et al. Sunlight photolysis of benzotriazoles – Identification of transformation products and pathways. **Chemosphere**, v. 154, p.416-424, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.090>.
- (26) BURGESS, Edward M.; CARITHERS, R.; MCCULLAGH, Lenore.. Photochemical decomposition of 1H-1,2,3-triazole derivatives. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 90, n. 7, p.1923-1924, mar. 1968. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01009a056>
- (27) FELIS, Ewa; SOCHACKI, Adam; MAGIERA, Sylwia. Degradation of benzotriazole and benzothiazole in treatment wetlands and by artificial sunlight. **Water Research**, v. 104, p.441-448, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.037>.
- (28) LOFARO, Maria Letizia et al. Hydrogen sulfide and nitric oxide interactions in inflammation. **Nitric Oxide**, [s.l.], v. 41, p.38-47, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.niox.2014.05.014>.
- (29) KANEKO, Y. et al. L-Cysteine Inhibits Insulin Release From the Pancreatic  $\beta$ -Cell: Possible Involvement of Metabolic Production of Hydrogen Sulfide, a Novel Gasotransmitter. **Diabetes**, v. 55, n. 5, p.1391-1397, 26 abr. 2006. American Diabetes Association. <http://dx.doi.org/10.2337/db05-1082>.
- (30) ABE, K; KIMURA, H. The possible role of hydrogen sulfide as an endogenous neuromodulator. **The Journal Of Neuroscience**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.1066-1071, 1 fev. 1996. Society for Neuroscience. <http://dx.doi.org/10.1523/jneurosci.16-03-01066.1996>.
- (31) CAPUTO, A. et al. TMEM16A, A Membrane Protein Associated with Calcium-Dependent Chloride Channel Activity. **Science**, v. 322, n. 5901, p.590-594, 24 out. 2008. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1163518>.
- (32) PAUL, Bindu D.; SNYDER, Solomon H.. H<sub>2</sub>S signalling through protein sulfhydration and beyond. **Nature Reviews Molecular Cell Biology**, v. 13, n. 8, p.499-507, 11 jul. 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/nrm3391>.
- (33) AKANO, Yoko; ECHIZEN, Honami; HANAOKA, Kenjiro. Fluorescent Probes and Selective Inhibitors for Biological Studies of Hydrogen

- Sulfide- and Polysulfide-Mediated Signaling. **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 27, n. 10, p.669-683, out. 2017. Mary Ann Liebert Inc. <http://dx.doi.org/10.1089/ars.2017.7070>.
- (34) SAHA, Tanmoy; KAND, Dnyaneshwar; TALUKDAR, Pinaki. A colorimetric and fluorometric BODIPY probe for rapid, selective detection of H<sub>2</sub>S and its application in live cell imaging. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 11, n. 47, p.8166-8170, out. 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3ob41884g>.
- (35) CHEN, Bifeng et al. Fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of hydrogen sulfide in living cells and cardiac tissues. **The Analyst**, v. 138, n. 3, p.946-951, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2an36113b>.
- (36) YU, Fabiao; HAN, Xiaoyue; CHEN, Lingxin. Fluorescent probes for hydrogen sulfide detection and bioimaging. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 82, p.12234-12249, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cc03312d>.
- (37) XIANG, Kaiqiang et al. A colorimetric and ratiometric fluorescent probe with a large Stokes shift for detection of hydrogen sulfide. **Dyes And Pigments**, v. 123, p.78-84, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.06.037>.
- (38) O'CONNOR, Liam J. et al. CYP450 Enzymes Effect Oxygen-Dependent Reduction of Azide-Based Fluorogenic Dyes. **Acs Central Science**, v. 3, n. 1, p.20-30, 19 dez. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscentsci.6b00276>.
- (39) SIVAKUMAR, Krishnamoorthy et al. A Fluorogenic 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of 3-Azidocoumarins and Acetylenes†. **Organic Letters**, v. 6, n. 24, p.4603-4606, nov. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ol047955x>.
- (40) SILVA, Cláudia B. da et al. Proton-Transfer-Based Azides with Fluorescence Off–On Response for Detection of Hydrogen Sulfide: An Experimental, Theoretical, and Bioimaging Study. **The Journal Of Organic Chemistry**, v. 83, n. 24, p.15210-15224, 26 nov. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.joc.8b02489>.

- (41) BRÉMOND, Eric et al. Accuracy of TD-DFT Geometries: A Fresh Look. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, v. 14, n. 7, p.3715-3727, 8 jun. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00311>.
- (42) LAURENT, Adèle D.; JACQUEMIN, Denis. TD-DFT benchmarks: A review. **International Journal Of Quantum Chemistry**, v. 113, n. 17, p.2019-2039, 9 abr. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/qua.24438>.
- (43) NAZEERUDDIN, Mohammad K. et al. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 127, n. 48, p.16835-16847, dez. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja052467l>.
- (44) CHEN, Hui; LI, Shuhua. CASPT2//CASSCF Study on the Photolysis Mechanism of 2,3-Diazabicyclo[2.1.1]hex-2-ene:  $\alpha$  C–N versus  $\beta$  C–C Cleavage. **The Journal Of Organic Chemistry**, v. 71, n. 24, p.9013-9022, nov. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jo0611622>.
- (45) CAO, Jun et al. Photo-induced isomerization of ethylene-bridged azobenzene explored by ab initio based non-adiabatic dynamics simulation: A comparative investigation of the isomerization in the gas and solution phases. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 138, n. 13, p.134306-1-134306-10, 7 abr. 2013. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4798642>.
- (46) SCHAPIRO, Igor et al. Computational Photobiology and Beyond. **Australian Journal Of Chemistry**, v. 63, n. 3, p.413-429, jan. 2010. CSIRO Publishing. <http://dx.doi.org/10.1071/ch09563>.
- (47) ROCA-SANJUÁN, Daniel; AQUILANTE, Francesco; LINDH, Roland. Multiconfiguration second-order perturbation theory approach to strong electron correlation in chemistry and photochemistry. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 4, p.585-603, 21 nov. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.97>.
- (48) LIU, Ya-jun; ROCA-SANJUÁN, Daniel; LINDH, Roland. Computational Photochemistry and Photophysics: the state of the art. **Photochemistry**, v. 40, p.42-72, nov. 2012. Royal Society of Chemistry.

<http://dx.doi.org/10.1039/9781849734882-00042>.

- (49) ZOBEL, J. Patrick; NOGUEIRA, Juan J.; GONZÁLEZ, Leticia. The IPEA dilemma in CASPT2. **Chemical Science**, v. 8, n. 2, p.1482-1499, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6sc03759c>.
- (50) WARDLE, Brian. **Principles and Applications of Photochemistry**. United Kingdom: Wiley, 2010. 266 p.
- (51) KÁLLAY, Mihály; GAUSS, Jürgen. Calculation of excited-state properties using general coupled-cluster and configuration-interaction models. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 121, n. 19, p.9257-9269, 15 nov. 2004. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1805494>.
- (52) KRONIK, Leor; NEATON, Jeffrey B.. Excited-State Properties of Molecular Solids from First Principles. **Annual Review Of Physical Chemistry**, v. 67, n. 1, p.587-616, 27 maio 2016. Annual Reviews. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121351>.
- (53) WACKER, Matthias; HOLICK, Michael F.. Sunlight and Vitamin D. **Dermato-endocrinology**, v. 5, n. 1, p.51-108, jan. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.4161/derm.24494>.
- (54) AHMAD, Iqbal et al. Photostability and Interaction of Ascorbic Acid in Cream Formulations. **Aaps Pharmscitech**, v. 12, n. 3, p.917-923, 7 jul. 2011. American Association of Pharmaceutical Scientists (AAPS). <http://dx.doi.org/10.1208/s12249-011-9659-1>.
- (55) TURRO, Nicholas J.; RAMAMURTHY, V.; SCAIANO, Juan C.. **Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules**. University Science Books, 2010. 1120 p.
- (56) PIATKEVICH, Kiryl D. et al. Extended Stokes Shift in Fluorescent Proteins: Chromophore–Protein Interactions in a Near-Infrared TagRFP675 Variant. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p.1-11, 15 maio 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/srep01847>.
- (57) ABBYAD, P. et al. Dynamic Stokes shift in green fluorescent protein variants. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, [s.l.], v. 104, n. 51, p.20189-20194, 11 dez. 2007. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0706185104>.
- (58) PENG, Xing-liang et al. Theoretical insights into photo-induced Curtius rearrangement of chlorodifluoroacetyl azide. **Organic Chemistry**

- Frontiers**, [s.l.], v. 4, n. 6, p.1153-1161, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7qo00083a>.
- (59) SINICROPI, Adalgisa et al. Mechanism of the Norrish-Yang Photocyclization Reaction of an Alanine Derivative in the Singlet State: Origin of the Chiral-Memory Effect. **Angewandte Chemie**, v. 117, n. 16, p.2442-2445, 15 abr. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200461898>.
- (60) SØLLING, Theis I. et al. Femtochemistry of Norrish Type-I Reactions: IV. Highly Excited Ketones—Experimental. **Chemphyschem**, v. 3, n. 1, p.79-97, 18 jan. 2002. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1002/1439-7641\(20020118\)3:13.0.co;2-#](http://dx.doi.org/10.1002/1439-7641(20020118)3:13.0.co;2-#).
- (61) HOUSTON, P. L.; KABLE, S. H.. Photodissociation of acetaldehyde as a second example of the roaming mechanism. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, v. 103, n. 44, p.16079-16082, 17 out. 2006. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0604441103>.
- (62) SCHAPIRO, Igor et al. Using the computer to understand the chemistry of conical intersections. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 10, n. 6, p.867-886, nov. 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0pp00290a>.
- (63) LI, Quansong et al. A global picture of the S1/S0 conical intersection seam of benzene. **Chemical Physics**, v. 377, n. 1-3, p.60-65, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2010.08.016>.
- (64) SVOBODA, Ondřej et al. Reaction selectivity in an ionized water dimer: nonadiabatic ab initio dynamics simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 15, n. 27, p.11531-11542, maio 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp51440d>.
- (65) THORMAN, Rachel M et al. The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition: four case studies of representative precursors. **Beilstein Journal Of Nanotechnology**, v. 6, p.1904-1926, set. 2015. Beilstein Institut. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.6.194>.
- (66) JEFFCOAT, David B.; DEPRINCE, A. Eugene. N-representability-driven reconstruction of the two-electron reduced-density matrix for a real-time time-dependent electronic structure method. **The Journal Of Chemical**

- Physics**, v. 141, n. 21, p.214104-1-214104-8, dez. 2014. AIP Publishing.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4902757>.
- (67) JENSEN, Frank. **Introduction to Computational Chemistry**. 2. ed. Department Of Chemistry, University Of Southern Denmark, Odense, Denmark: Wiley, 2007. 599 p.
- (68) RAPOPORT, Anatol; REBHUN, Lionel I.. On the mathematical theory of rumor spread. **The Bulletin Of Mathematical Biophysics**, v. 14, n. 4, p.375-383, dez. 1952. Springer Nature.  
<http://dx.doi.org/10.1007/bf02477853>.
- (69) LI, Huijing et al. Early events in the photochemistry of 5-diazo Meldrum's acid: formation of a product manifold in C–N bound and pre-dissociated intersection seam regions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 44, p.30785-30793, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC).  
<http://dx.doi.org/10.1039/c6cp06290c>.
- (70) CRESPO-HERNÁNDEZ, Carlos E. et al. Electronic and Structural Elements That Regulate the Excited-State Dynamics in Purine Nucleobase Derivatives. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 137, n. 13, p.4368-4381, 25 mar. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja512536c>.
- (71) EICHER, Theophil; HAUPTMANN, Siegfried; SPEICHER, Andreas. **The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications**. 2. ed. Wiley, 2003. 572 p.
- (72) BORIN, Antonio Carlos et al. Theoretical absorption and emission spectra of 1H- and 2H-benzotriazole. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 5, n. 22, p.5001-5009, 2003. Royal Society of Chemistry (RSC).  
<http://dx.doi.org/10.1039/b310702g>.
- (73) MENNUCCI, M.; et al. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. **Cement And Concrete Composites**, v. 31, n. 6, p.418-424, jul. 2009. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.04.005>.
- (74) ALLAM, Nageh K.; NAZEER, Ahmed Abdel; ASHOUR, Elsayed A.. A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments. **Journal Of Applied Electrochemistry**, , v. 39, n. 7, p.961-969, 16 jan. 2009. Springer Nature.

<http://dx.doi.org/10.1007/s10800-009-9779-4>.

- (75) IOLAB CORPORATION, COVINA, CALIF. (United States Of America). Charles D. Beard,; Akira Yamada,; Namassivaya Doddi. **54) ULTRAVIOLET ABSORBING POLYMERS COMPRISING 2-HYDROXY-5-ACRYLYLOXYPHENYL-2H BENZOTRAZOLES**. USA n° 4,528,311, 09 jun. 1985, 11 jun. 1983. .
- (76) DAVID RICHARD FAGERBURG; JACK DONALD VICARS, BOTH OF KINGSPORT, TENN. (Usa). David Richard Fagerburg; Donald Vicars,. **UW STABLIZED MULT-LAYER STRUCTURES WITH DETECTABLE UW PROTECTIVE LAYERS AND A METHOD OF DETECTION**. USA n° 5,783,307, 21 jun. 1998, 4 nov. 1996. .
- (77) KALE, Raju R. et al. Recent developments in benzotriazole methodology for construction of pharmacologically important heterocyclic skeletons. **Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly**, v. 141, n. 11, p.1159-1182, 11 set. 2010. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-010-0378-1>.
- (78) CANTWELL, Mark G.; SULLIVAN, Julia C.; BURGESS, Robert M.. Benzotriazoles. **Persistent Organic Pollutants (POPS): Analytical Techniques, Environmental Fate and Biological Effects**, p.513-545, 2015. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-63299-9.00016-8>.
- (79) SHIZUKA, Haruo. et al. Photolysis of benzotriazole in alcoholic glass at 77 K. **The Journal Of Physical Chemistry**, v. 91, n. 7, p.1793-1797, mar. 1987. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/j100291a023>.
- (80) BOYER, J. H.; SELVARAJAN, R.. Photo-elimination of nitrogen from fused-ring triazoles. **Journal Of Heterocyclic Chemistry**, v. 6, n. 4, p.503-506, ago. 1969. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570060409>.
- (81) CROW, W. D.; WENTRUP, C.. Cyanocyclopentadienes by pyrolysis of isatins and 1H-benzotriazoles. **Chemical Communications (london)**, n. 17, p.1026-1027, 1968. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c19680001026>.
- (82) KISZKA, Mariusz et al. The photochemical transformation and tautomeric composition of matrix isolated benzotriazole†. **Journal Of The Chemical**

- Society, Perkin Transactions 2**, n. 12, p. 2420-2426, 2000. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b006754g>.
- (83) WENTRUP, Curt. Flash Vacuum Pyrolysis of Azides, Triazoles, and Tetrazoles. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 5, p.4562-4623, 24 fev. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00738>.
- (84) MITCHELL, Glynn; REES, Charles W.. Photolysis of 1-aryl -1,2,3-triazoles; rearrangement via 1H-azirines. **Journal Of The Chemical Society, Perkin Transactions 1**, v. 0, p.413-422, jan. 1987. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/p19870000413>.
- (85) DUMMER, Nicholas M.. 4(5)-Methylbenzotriazole: a review of the life-cycle of an emerging contaminant. **Reviews In Environmental Science And Bio/technology**, v. 13, n. 1, p.53-61, 24 jul. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-013-9318-y>.
- (86) DA SILVA, Gabriel; BOZZELLI, Joseph W.. Retro-[3 + 2]-Cycloaddition Reactions in the Decomposition of Five-Membered Nitrogen-Containing Heterocycles. **The Journal Of Organic Chemistry**, v. 73, n. 4, p.1343-1353, fev. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jo701914y>.
- (87) KUBAN, Vlastimil.; DASGUPTA, Purnendu K.; MARX, John N.. Nitroprusside and methylene blue methods for silicone membrane differentiated flow injection determination of sulfide in water and wastewater. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 1, p.36-43, jan. 1992. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac00025a008>.
- (88) TSAI, Dong-mung; KUMAR, Annamalai Senthil; ZEN, Jyh-myng. A highly stable and sensitive chemically modified screen-printed electrode for sulfide analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 556, n. 1, p.145-150, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.038>.
- (89) KLINGERMANN, Candice M. et al. H<sub>2</sub>S concentrations in the arterial blood during H<sub>2</sub>S administration in relation to its toxicity and effects on breathing. **American Journal Of Physiology-regulatory, Integrative And Comparative Physiology**, v. 305, n. 6, p.630-638, 15 set. 2013. American Physiological Society.

- <http://dx.doi.org/10.1152/ajpregu.00218.2013>.
- (90) TAKANO, Yoko; SHIMAMOTO, Kazuhito; HANAOKA, Kenjiro. Chemical tools for the study of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) and sulfane sulfur and their applications to biological studies. **Journal Of Clinical Biochemistry And Nutrition**, v. 58, n. 1, p.7-15, 2016. The Society for Free Radical Research Japan. <http://dx.doi.org/10.3164/jcbrn.15-91>.
- (91) ARANDA, Daniel et al. An MS-CASPT2 study of the photodecomposition of 4-methoxyphenyl azide: role of internal conversion and intersystem crossing. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 11, p.7764-7771, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8cp00147b>.
- (92) PETERS, William K. et al. Ultrafast 25-fs relaxation in highly excited states of methyl azide mediated by strong nonadiabatic coupling. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, v. 114, n. 52, p.11072-11081, 6 nov. 2017. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1712566114>.
- (93) GRIFFITHS, David J.. **Mecânica Quântica**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011. 347 p.
- (94) BRAGA, João Pedro. **Fundamentos de Química Quântica**. Viçosa: Editora Ufv, 2007. 272 p.
- (95) ANDERSSON, Kerstin; MALMQVIST, Per-Åke; ROOS, Björn O.. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 96, n. 2, p.1218-1226, 15 jan. 1992. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.462209>.
- (96) SIEGBAHN, Per E. M. et al. The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton–Raphson formulation with application to the HNO molecule. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 74, n. 4, p.2384-2396, 15 fev. 1981. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.441359>.
- (97) KOHN, W.; SHAM, L. J.. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4, p.1133-1138, 15 nov. 1965. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- (98) HARTREE, Douglas R.. The calculation of atomic structures. **Reports On**

- Progress In Physics**, v. 11, n. 1, p.113-143, 1 jan. 1947. IOP Publishing.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/11/1/305>.
- (99) HARTREE, Douglas. R.. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Mathematical Proceedings Of The Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 01, p.89-110, jan. 1928. Cambridge University Press (CUP).  
<http://dx.doi.org/10.1017/s0305004100011919>.
- (100) SZABO, Attila; OSTLUND, Neil S.. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory**. Mineola, New York: Dover Publications, Inc, 1996. 480 p.
- (101) ROOTHAAN, C. C. J.. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews Of Modern Physics**, v. 23, n. 2, p.69-89, 1 abr. 1951. American Physical Society (APS).  
<http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.23.69>.
- (102) HALL, G. G.; LENNARD-JONES, John Edward. The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials. **Proceedings Of The Royal Society Of London. Series A. Mathematical And Physical Sciences**, v. 205, n. 1083, p.541-552, 7 mar. 1951. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1951.0048>.
- (103) ROOS, B.. A new method for large-scale CI calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 15, n. 2, p.153-159, ago. 1972. Elsevier BV.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(72\)80140-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(72)80140-4).
- (104) MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007. 540 p.
- (105) SIEGBAHN, Per et al. A Comparison of the Super-CI and the Newton-Raphson Scheme in the Complete Active Space SCF Method. **Physica Scripta**, v. 21, n. 3-4, p.323-327, 1 jan. 1980. IOP Publishing.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/21/3-4/014>.
- (106) BORIN, Antonio Carlos. Light and nucleobases: A good interaction for everybody. **Journal Of Luminescence**, v. 198, p.433-437, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.066>.
- (107) GaSIORSKI, P. et al. Synthesis and spectral properties of Methyl-Phenyl pyrazoloquinoxaline fluorescence emitters: Experiment and DFT/TDDFT

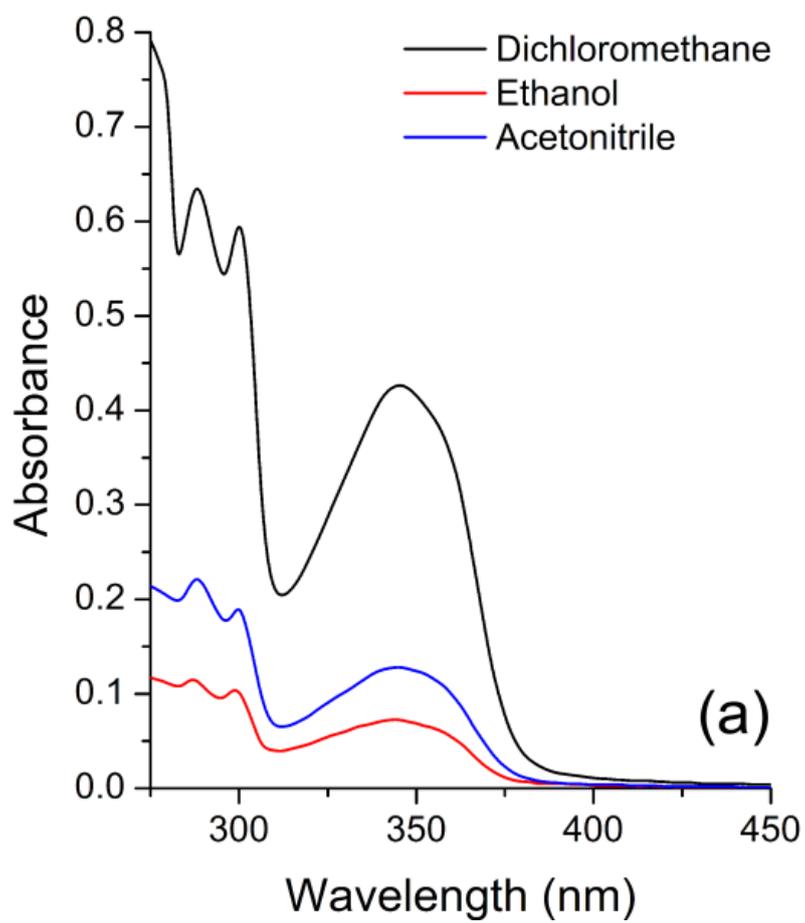
- calculations. **Optical Materials**, v. 75, p.719-726, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.019>.
- (108) SRIVASTAVA, Ruchi et al. A combined experimental and theoretical DFT (B3LYP, CAM-B3LYP and M06-2X) study on electronic structure, hydrogen bonding, solvent effects and spectral features of methyl 1H-indol-5-carboxylate. **Journal Of Molecular Structure**, v. 1137, p.725-741, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.02.084>.
- (109) RUNGE, Erich; GROSS, E. K. U.. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p.997-1000, 19 mar. 1984. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.52.997>.
- (110) ADAMO, Carlo; BARONE, Vincenzo. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p.6158-6170, abr. 1999. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478522>.
- (111) DUNNING, Thom H.. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p.1007-1023, 15 jan. 1989. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.456153>.
- (112) Gaussian 16, Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K;

- Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- (113) AQUILANTE, Francesco et al. Molcas8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table. **Journal Of Computational Chemistry**, v. 37, n. 5, p.506-541, 12 nov. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.24221>.
- (114) VERYAZOV, Valera; MALMQVIST, Per Åke; ROOS, Björn O.. How to select active space for multiconfigurational quantum chemistry? **International Journal Of Quantum Chemistry**, v. 111, n. 13, p.3329-3338, 25 abr. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/qua.23068>.
- (115) BORIN, Antonio Carlos; ARAËJO, Adalberto Vasconcelos Sanches de. TIPS ON ACTIVE SPACE CONSTRUCTION IN MULTICONFIGURATIONAL CALCULATIONS: A CASE STUDY. **Química Nova**, p.738-748, 2015. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150054>.
- (116) WIDMARK, Per-olof; MALMQVIST, Per-Åke; ROOS, Björn O.. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. **Theoretica Chimica Acta**, v. 77, n. 5, p.291-306, 1990. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01120130>.
- (117) BAKER, Jon. Techniques for geometry optimization: A comparison of cartesian and natural internal coordinates. **Journal Of Computational Chemistry**, v. 14, n. 9, p.1085-1100, set. 1993. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540140910>.
- (118) KNIZIA, Gerald. **IboView -- A program for chemical analysis**. Disponível em: <<http://www.iboview.org/index.html>>. Acesso em: 13 fev. 2019.
- (119) WANG, Hong et al. Photochemistry of 1H-Benzotriazole in Aqueous Solution: A Photolabile Base. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 122, n. 24, p.5849-5855, jun. 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja994464c>.
- (120) PAPAIAK, Ewa et al. Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, v. 7, n. 10, p.3027-3034, 31 ago. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ct200106a>.

- (121) YANAI, Takeshi; TEW, David P; HANDY, Nicholas C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 1-3, p.51-57, jul. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- (122) ANG, Heeseon; KIM, Nam Joon; HEO, Jiyoung. Benchmarking study on time-dependent density functional theory calculations of electronic circular dichroism for gas-phase molecules. **Computational And Theoretical Chemistry**, v. 1125, p.63-68, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2018.01.003>.
- (123) TOMASI, Jacopo; MENNUCCI, Benedetta; CAMMI, Roberto. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 8, p.2999-3094, ago. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr9904009>.
- (124) MARTIN, Richard L.. Natural transition orbitals. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 118, n. 11, p.4775-4777, 15 mar. 2003. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1558471>.
- (125) BAHERS, Tangui Le; ADAMO, Carlo; CIOFINI, Ilaria. A Qualitative Index of Spatial Extent in Charge-Transfer Excitations. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, v. 7, n. 8, p.2498-2506, 13 jul. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ct200308m>.
- (126) GUIDO, Ciro A. et al. On the Metric of Charge Transfer Molecular Excitations: A Simple Chemical Descriptor. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, v. 9, n. 7, p.3118-3126, 18 jun. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ct400337e>.
- (127) LU, Tian; CHEN, Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal Of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p.580-592, 8 dez. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- (128) CATALÁN, J.; PÉREZ, P.. Theoretical and experimental evidence on the structure of benzotriazole in its first triplet electronic state. **Chemical Physics Letters**, v. 404, n. 4-6, p.304-308, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.01.107>.
- (129) HELGAKER, Trygve; JORGENSEN, Poul; OLSEN, Jeppe. **Molecular Eletronic-Structure Theory**. Wiley, 2013. 944 p.

## 8. ANEXO A:

Espectro de absorção experimental da azida I realizados pelo Grupo de Pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada da UFRGS.



## 9. ANEXO B

Espectro de absorção experimental da azida II realizados pelo Grupo de Pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada da UFRGS.

